

326

N. 759868

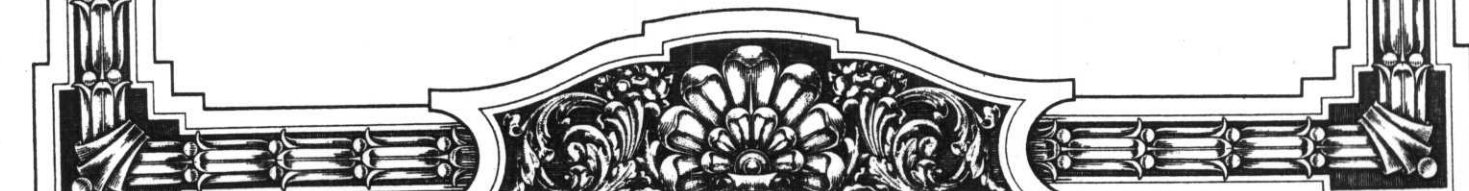


U 602

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI DIREZIONE CENTRALE DEGLI AFFARI GENERALI E BREVETTUALI SERVIZI BREVETTI	Oggetto: A V V I S O Deposito Domanda Brevetto in:		Stato
	Argomento: <i>Alcuni polimeri della vinilammina N-sostituita</i>		Ns. rif.: <u>U 602</u> Eventuale rif. licenziante
Su Vostro incarico, abbiamo depositato la domanda di brevetto, di cui Vi diamo gli estremi provvisori. Vi terremo al corrente dell'ulteriore svolgimento della pratica.			
Titolare <i>CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE - ROMA</i>			
Inventore <i>Prof. Giulio Natta - Prof. Ferdinando Danusso - Dott. Paolo Ferruti</i>			
Titolo <i>"Alcuni polimeri della Vinilammina N-sostituita e procedimento per la loro preparazione"</i> <div style="text-align: center; font-size: 2em; margin-top: 10px;">R</div>			
Data deposito <i>16/2/1966</i>		N. di dep. provv. <i>14.557</i>	N. di classifica
Priorità <i>Brevetto concesso il 02.05.67 con il n. 759.868</i>			
Distinti saluti.			
B R E V E T T I <i>pi</i>			
DESTINATARI: <i>CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE - ROMA.</i>		N. testi allegati:	
<i>e c.p.g. DIRI - SEDE</i>		<i>1</i>	
<i>" " " Ist. Ric. "G. DONEGANI" Novara</i>		<i>1</i>	
<i>" " " Prof. G. Natta -</i>		<i>1</i>	
<i>" " " Prof. F. Danusso -</i>		<i>1</i>	
<i>" " " Dott. P. Ferruti</i>		<i>1</i>	
<i>" " " CNR - SEDE</i>			
<i>" " " UNSE - "</i>			
<i>15/3/1966</i>			
Milano, li			

COMUNICAZIONE INTERNA

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Alti polimeri della vinilammina N-sostituita e procedimento per la loro preparazione"

a nome Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma.

La presente invenzione ha per oggetto alti polimeri della vinilammina, nonché un procedimento per la loro preparazione. In particolare, la presente invenzione ha per oggetto alti polimeri amorfi della vinilammina N-sostituita, formati da macromolecole essenzialmente costituite da unità ricorrenti aventi la formula



in cui R è un gruppo idrocarburico alchilico, ciccalchilico o arilico.

Ompolimeri ad alto peso molecolare della vinilammina, come quelli più sopra menzionati, non erano finora noti. Si è ora sorprendentemente trovato che si possono ottenere tali ompolimeri mediante riduzione delle corrispondenti vinil-acetammidi con idruri metallici, in presenza di un solvente.

In particolare, si sottopongono a riduzione polimeri di vinilacetammidi, formati da macromolecole essenzialmente costituite da unità ricorrenti aventi la formula



in cui R é un gruppo idrocarburico alchilico, cicloalchilico o arilico.

La preparazione di questi polimeri, mediante catalizzatori di tipo radicalico, é già stata descritta ⁱⁿ una precedente domanda di brevetto a nome della Richiedente.

Impiegando come riducenti idruri metallici quali LiAlH_4 , la trasformazione della vinil-acetamide di partenza é praticamente quantitativa.

Gli altri metodi di idrogenazione da per sé noti o non agiscono o agiscono in modo soltanto parziale.

Durante la riduzione non si hanno fenomeni di degradazione cosicché il peso molecolare dei prodotti finali é sostanzialmente lo stesso di quello dei prodotti di partenza.

La riduzione viene effettuata a temperature comprese tra 90 e 150°C, in dipendenza del solvente impiegato.

Secondo un modo preferito di realizzazione, la riduzione si effettua in soluzione di un etere a punto di ebollizione sufficientemente alto ($> 90^\circ\text{C}$). Si aggiunge, ad esempio, ad una sospensione di un eccesso di LiAlH_4 in diossano, mantenuta all'ebollizione, una soluzione del polimero da ridurre pure in diossano, bollendo poi a riflusso per alcune ore. Dopo spegnimento con H_2O dell'eccesso di riducente si filtra il pre-

precipitato misto di polimero e idrossidi (le polivinilammine risultanti infatti non sono solubili in dicossano e si separano man mano che la riduzione procede) e lo si estrae a lungo con n-eptano in estrattore continuo. Si evapora quindi il solvente e si isola così il prodotto. Spettri I.R. denotano un alto grado di riduzione ($\geq 95\%$). Si isola circa il 75% del prodotto; le perdite sono dovute al fatto che una certa quantità di prodotto rimane tenacemente inglobata nel precipitato di idrossidi metallici derivanti dall'idruro impiegato come riducente, in particolare da LiAlH_4 .

Le polivinilammine così ottenute sono amorfe e simili in aspetto a gomma, trasparenti, tenaci ed elastiche. Esse sono insolubili in acqua, ma solubili in acidi acquosi diluiti anche deboli, come l'acetico; sono insolubili in metanolo, che però le rigonfia e si sciogliono invece facilmente in n-eptano e benzolo.

I polimeri oggetto della presente invenzione possono essere utilizzati per la preparazione di manufatti oppure come polibasi.

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 una soluzione di acido acetico glaciale con acqua ossigenata al 35% e a temperature comprese tra 25-70°C per tempi variabili tra

10 e 30 minuti. Trascorso tale tempo si versa la miscela di reazione in un eccesso di soda acquosa al 20%, in cui i prodotti di N-ossidazione sono poco solubili, si filtra o centrifuga, oppure, a seconda dei casi, si estrae con alcool n-butilico che poi si evapora.

Le polivinilammine N-ossidi così ottenute sono bianco-gialle, solubili in acqua, soprattutto a freddo, ma poco solubili in soluzioni saline o alcaline. Si sciolgono in alcoli, ma non in n-eptano e simili.

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

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

Un'ulteriore possibilità di impiego delle polivinilammine oggetto della presente invenzione consiste nella loro trasformazione in sali di poliviniltrialchilammonio.

La reazione di trasformazione si effettua facilmente anche a freddo facendo agire in un solvente un alogenuro alchilico, ad esempio un idruro o bromuro alchilico in leggero eccesso, per tempi variabili da 30 minuti a diverse ore. Usando solventi apolari il prodotto si separa man mano che reagisce e può così essere isolato già praticamente puro.

Dato il loro carattere salino tali alogenuri di poliviniltrialchilammonio sono ben solubili in acqua, ma insolubili in solventi apolari.

Per doppio scambio con opportuni sali é poi possibile sostituire l'anione alogeno con qualsiasi altro, ed anche, mediante l'uso di Ag_2O umido, é possibile preparare i corrispondenti idrossidi di poliviniltrialchilammonio.

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

ESEMPIO 1

In un pallone della capacità di 250 cm^3 , equipaggiato con agitatore a tenuta, refrigerante a ricaders e tubo di carico, si pongono 1,3 g di LiAlH_4 in 100 cm^3 di diossano anidro e la miscela viene riscaldata a riflusso.

Si aggiunge quindi lentamente sotto agitazione, sempre mantenendo la miscela a riflusso, mediante il tubo di carico una soluzione di 2,2 g di poli-N-vinil-N-etil-acetammide avente $[\eta]$ in CHCl_3 a 30°C pari a $0,4 (100 \text{ cm}^3/\text{g})$ in 75 cm^3 di diossano anidro.

Terminata l'aggiunta si protrae l'ebollizione per 2 h, quindi si raffredda, si spegne l'eccesso di LiAlH_4 con cauta aggiunta di H_2O , si filtra il precipitato misto di polimero e idrossidi e lo si estrae per parecchie ore mediante n-eptano in estrattore tipo Kumagawa.

Si evapora quindi il n-eptano, si discioglie il polimero in N-metilmorfolina e si versa la soluzione in eccesso di H_2O distillata. Per agitazione si separano in larghi fiocchi

1,6 g di N-vinil-N,N-diethylammina avente $[\eta]$ in toluolo a

30°C pari a 0,38 dl/g.

Il polimero è solubile in idrocarburi lineari ed aromatici, rigonfia in alcool metilico; non è solubile né rigonfiabile in acqua pura, ma per aggiunta di acidi passa rapidamente in soluzione. Il suo spettro I.R. è riportato in figura 1.

ESEMPIO 2

In un pallone della capacità di 500 cm³ equipaggiato come nell'esempio precedente si pongono 2,5 g di LiAlH₄ sospesi in 200 cm³ di diossano anidro.

Secondo le modalità indicate nel precedente esempio, si aggiunge quindi una soluzione di 4,1 g di N-vinil-N-etil-acetammide in 150 cm³ di diossano anidro.

Operando poi esattamente come precedentemente descritto, si perviene infine ad isolare 3,0 g di poli-N-vinil-N-etil-N-etilammina avente $[\eta]$ in toluolo a 30°C pari a 0,29 dl/g, che presenta caratteristiche simili alla poli-N-vinil-N,N-di-etilacetammide precedentemente descritta. Il suo spettro I.R. è riportato in Fig. 2.

ESEMPIO 3

2 g di poli-N-vinil-N,N-di-etilammina ottenuta con il procedimento descritto nell'esempio 1 vengono sciolti in 16 cc di acido acetico glaciale. Alla soluzione si aggiungono 4 cc di H₂O 30% in acqua, e si lascia la miscela per 30 minuti in bagno termostatico a 60°C. Si versa quindi in eccesso di NaOH 20% acquosa e si estrae con alcool n-butilico. Si secca su

Na_2SO_4 , si evapora il solvente a freddo sotto vuoto, si sospende il precipitato in n-eptano, si filtra e si lava con n-eptano seccando infine il prodotto sotto vuoto di 0,1 mm Hg. Si ottengono così 1,5 g di poli-N-vinil-N,N-diethylammina N-ossido, solubile in acqua e alcoli.

Il procedimento sopra descritto può essere usato senza alcuna variazione per ottenere derivati N-ossidati di altre poli-N-vinilammine terziarie, ed in particolare la poli-N-vinil-N-metil-N-etilammina N-ossido.

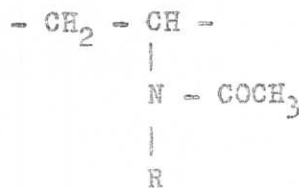
RIVENDICAZIONI

1) Omopolimeri ad alto peso molecolare, amorfi, della vinilammina N-sostituita, formati da macromolecole essenzialmente costituite da unità ricorrenti aventi la formula



in cui R è un gruppo idrocarburico alchilico, cicloalchilico o arilico.

2) Procedimento per la preparazione dei polimeri secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si sottopongono a riduzione, in presenza di idruri metallici, le corrispondenti N-vinil-acetamidi-N-sostituite formate da macromolecole essenzialmente costituite da unità ricorrenti aventi la formula



in cui R è un gruppo alchilico, cicloalchilico o arilico.

- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che si effettua la riduzione a temperature comprese tra 90 e 150°C.
- 4) Procedimento secondo le rivendicazioni 2 e 3, caratterizzato dal fatto che si effettua la riduzione in fase liquida, in presenza di un etere avente punto di ebollizione superiore a 90°C.
- 5) Procedimento secondo le rivendicazioni da 2 a 4, caratterizzato dal fatto che come riducente si impiega LiAlH_4 .
- 6) Derivati di N-ossidazione degli omopolimeri secondo la rivendicazione 1.
- 7) Sali di poli-vinil-trialchilammonio ottenuti a partire da gli omopolimeri secondo la rivendicazione 1.
- 8) Manufatti costituiti da e contenenti gli omopolimeri secondo la rivendicazione 1.
- 9) Impiego dei prodotti secondo le rivendicazioni 1, 6 e 7 come polibasi, ausiliari tintoriali, ecc.

Milano,

FC/ga

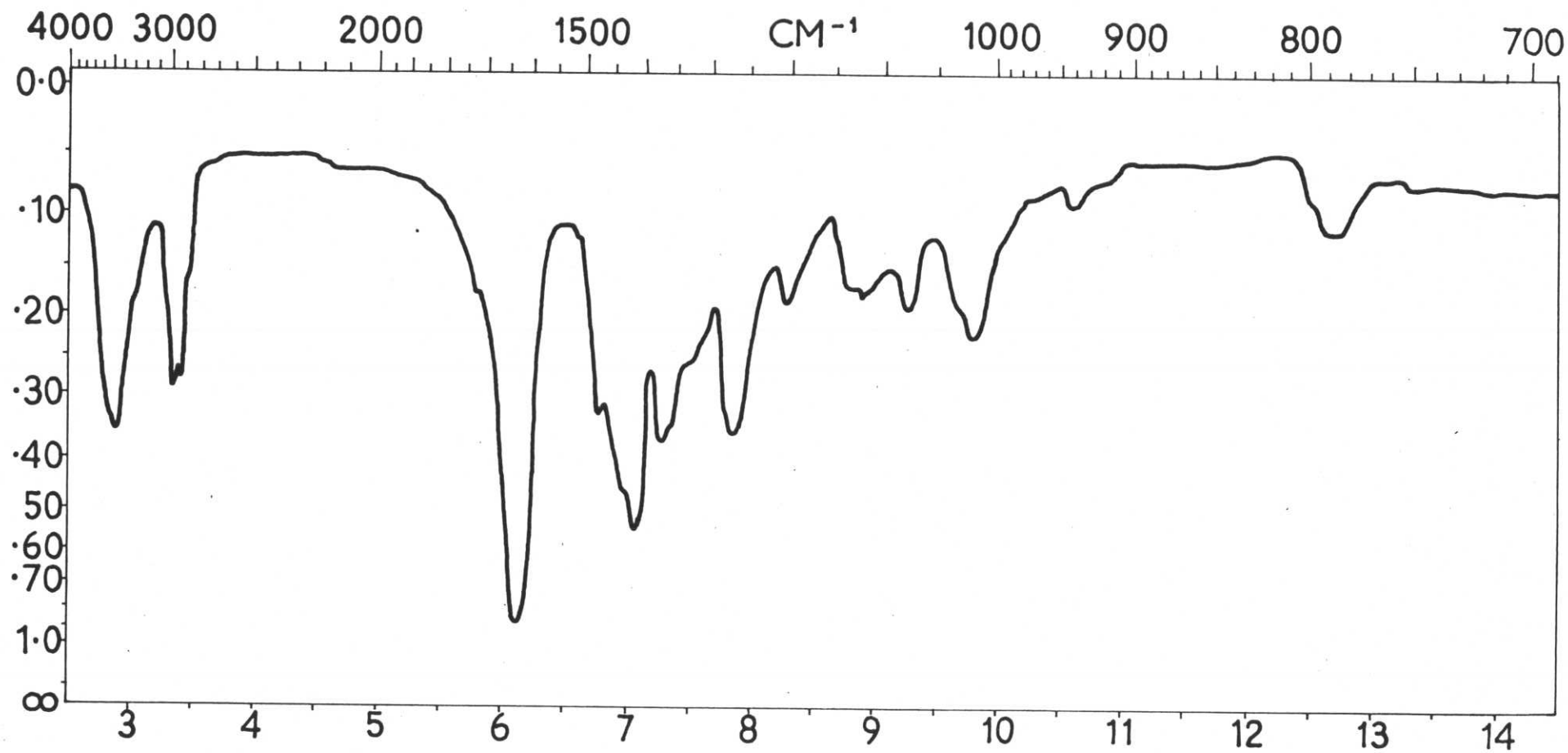


FIG. 1

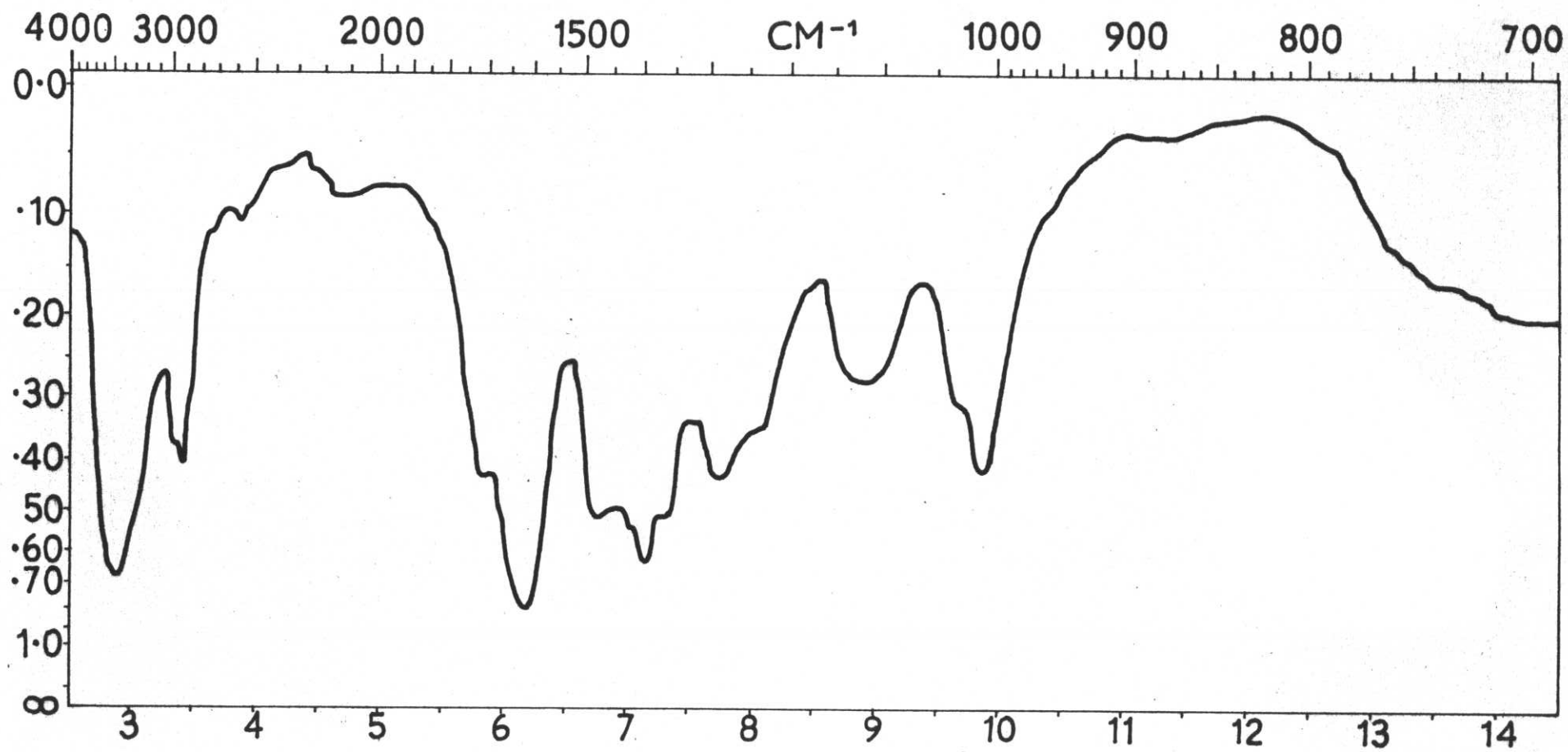


FIG. 2