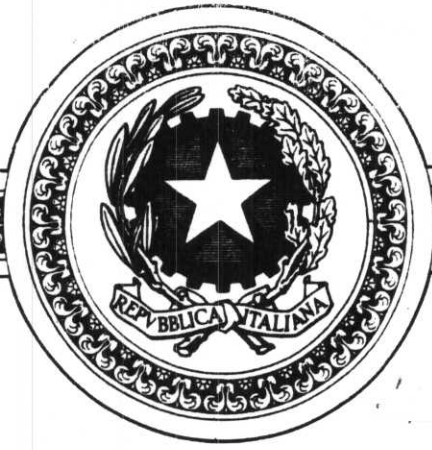


330  
N.º 824453



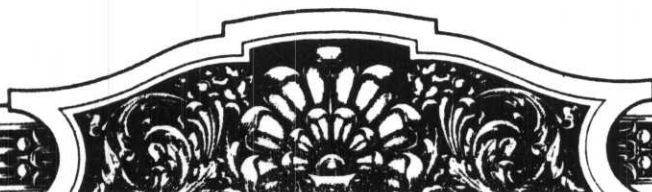
0.359

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

---

**BREVETTO**  
**PER**  
**INVENZIONE**  
**INDUSTRIALE**



MONTECATINI EDISON S.p.A.

DIREZIONE CENTRALE  
BREVETTI E PROCEDIMENTI**BREVETTO**

ITALIA

Argomento:

Copolimeri enammine-acrilonitrile.

0.359

Eventuale rif. licenziante

MP/dl

Titolare

MONTECATINI EDISON S.p.A. - Milano

Inventore

Prof. GIULIO NATTA - Prof. FERDINANDO DANUSSO - Dott. PAOLO FERRUTI.

Titolo

"Copolimeri dell'acrilonitrile con monomeri azotati e procedimento per la loro preparazione"

Data deposito

16.2.1968

N. di dep. provv.

N. di classifica

12.832 A/68

Priorità

Data rilascio

16.9.1968

Data visione pubblica

16.3.1969

N. di rilascio

824.453

Durata anni

15

dal

16.2.1968

al

16.2.1983

Termine attuazione

16.9.1971

Termine pagamento tasse

16.2.

con multa

6 mesi dal termine reg.

Messa in opera formale.  
ogni anni

Inviato avviso deposito a:

Spett. C.R.F.F. - Terni -  
c.p.c. POLYMER-Sede-  
Prof. Giulio Natta  
Prof. Ferdinando Danusso  
Dr. Paolo Ferruti  
U N S E

il 29.2.1968

N. testi allegati  
1  
1  
1

Inviato avviso rilascio a:

Spett. C.R.F.F.-Terni  
c.p.c. Polymer - Sede -

26.11.68/dl

Corrispondente

do

A debite

MONTECATINI EDISON S.p.A.  
C.R.F.F. - Terni e p.c.  
Competenza Polymer -Sede -

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"Copolimeri dell'acrilonitrile con monomeri azotati e procedimento per la loro preparazione"

a nome: "MONTecatini EDISON S.p.A" di nazionalità italiana, con sede in Milano, Foro Bonaparte, 31.

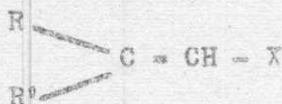
Depositata il

-----

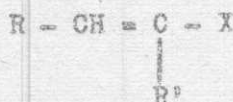
La presente invenzione si riferisce a copolimeri dell'acrilonitrile con particolari monomeri azotati ed al procedimento per la loro preparazione.

E' noto dalla letteratura che l'acrilonitrile copolimerizza con N-vinilamine quali la N-vinilmorfolina (Br US.3126363).

E' altresì noto (G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szumskovicz, R. Terrel, J. Am. Chem. Soc., 85, 207, (1963); K. C. Brannock; A. Bell, R. D. Burpitt, C. A. Kelly, J. Org. Chem. 26, 625 (1961; I. Fleming, J. Harley Mason, J. Chem. Soc., 1964, 2165), che le enammine derivanti da aldeidi, di formula generale



e quelle derivanti da chetoni di formula generale



(in cui R è un residuo idrocarburico, R' è un residuo idrocarburico o idrogeno, X un radicale derivante da una ammina secondaria per sottrazione dell'atomo di idrogeno legato all'azoto), reagiscono con acrilonitrile, in assenza di catalizzatori,

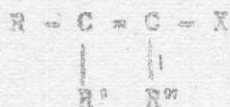
a temperature variabili, a seconda della natura dell'enammina, fra la temperatura ambiente e 100°C, ed in solventi (di ossano e simili).

Le enammine da aldeidi danno luogo in tali condizioni alla formazione di dimeri ciclici termostabili, quelle da chetoni danno a bassa temperatura dimeri ciclici, poco stabili termicamente, e a più alta temperatura enammine cianetilate.

La Richiedente ha ora trovate con sorpresa, e ciò forma oggetto della presente invenzione, che le enammine copolimerizzano con acrilonitrile, se la reazione si effettua in presenza di iniziatori radicalici, in solventi organici o in massa. Quali iniziatori radicalici sono particolarmente idonei gli azocomposti, quali azodisobutirronitrile, che vengono impiegati in quantità di 0,01-10% in peso sulla miscela dei monomeri.

Le temperature idonee alla copolimerizzazione variano preferibilmente fra 10°C e 100°C, e la durata della copolimerizzazione varia fra alcuni minuti e diversi giorni.

Quali enammine, si sono dimostrate idonee alla copolimerizzazione con acrilonitrile secondo la presente invenzione, le enammine di formula generale



dove R è un residuo idrocarburico, R' ed R'' un residuo idrocarburico o idrogeno, X è un radicale derivante da un'ammina

secondaria per sottrazione dell'atomo di idrogeno legato all'azoto.

Più particolarmente, si sono dimostrate idonee l'1-N-morfolinobutene (1), l'1-N-piperidinobutene (1), l'1-N(N'-benzil)pi-perazinobutene (1), l'1-N-morfolinociclopentene.

La copolimerizzazione viene condotta preferibilmente in atmosfera di gas inerti e in ambiente non acquoso.

I copolimeri si presentano come polveri bianche, amorfe ai raggi X. Sono solubili in cloroformio, acetone, metiletilchetone, acetonitrile, DMSO, DMF, piridina e insolubili in n-eptano, metanolo, etanolo, acqua. Sono pure solubili in acidi acquosi diluiti, e da queste soluzioni possono essere riprecipitati per aggiunta di alcali quali NaOH o ammoniacca. La dissoluzione in acidi acquosi e la riprecipitazione con alcali non altera in alcun modo i copolimeri, come indicato dai valori di viscosità intrinseca e dagli spettri I.R. che non subiscono variazioni in seguito a tale trattamento.

La percentuale di unità enamminiche presenti nel copolimero può essere dosata mediante titolazione potenziometrica con acido p-toluensolfonico in soluzione di acetonitrile ed acido acetico glaciale 4:1 in volume.

Essa varia in funzione della composizione iniziale della miscela monomerica ed aumentando in questa la percentuale di enammina tende ad un limite non lontano dal 50%, ciò che dato il diverso peso molecolare delle due specie monomeriche, equivale

ad ottenere con enammine tipiche quali 1-N-piperidino-butene (1) o 1-N-morfolino-butene (1) copolimeri contenenti circa il 70% in peso di enammina.

I copolimeri acrilonitrile-enammine preparati secondo la presente invenzione possono essere impiegati come modificanti tintoriali per fibre sintetiche, come agenti tessili di finitura e simili.

Nei dettagli della pratica della presente invenzione possono essere portate ampie variazioni e cambiamenti senza allontanarsi dallo spirito e dagli scopi dell'invenzione.

Seguono alcuni esempi che illustrano il trovato senza peraltro limitarlo .

#### Esempio 1

In una fiala della capacità di circa 100 cc si pongono 42,29 g. di 1-N-morfolino-butene (1), 15,9 g. di acrilonitrile (rapporto molare 1:1) e 1,968 g. di azodisobutirronitrile. Si raffredda la miscela a  $-20^{\circ}\text{C}$ ; si scaccia l'aria mediante ripetute evacuazioni ed immissioni di azoto e si scalda la fiala in atmosfera di azoto. Si immerge quindi il recipiente di reazione in un bagno termostatico mantenuto a  $60^{\circ}\text{C}$  e si lascia a sé, agitando saltuariamente, per ore 24. Trascorso tale periodo si spezza la fiala, si diluisce il grezzo di reazione con acetone e si versa in eccesso di metanolo. Si ottengono così 28 g. di copolimero fra acrilonitrile e 1-N-morfolino-butene (1) contenente il 32% in moli di unità derivanti dall'enammina, corri-

---

spondenti a circa il 56% in peso. Il copolimero ha viscosità intrinseca in acetone a 30°C pari a 0,1 dl/g. In figura 1 viene riportate lo spettro I.R. del copolimero.

Da misure termogravimetriche in aria con termobilancia Adamel CT 59, sistema Chevenard-Joumier, e velocità di riscaldamento 150°C/ora del medesimo copolimero, si nota che la decomposizione termica diviene apparente, con questo metodo, in prossimità del 250°C.

#### Esempio 2

Si opera esattamente come descritto nell'esempio precedente, usando le stesse quantità di monomeri e 0,492 g. di azodisobutirronitrile. Il tempo di reazione viene prolungato a 96 ore; il grezzo, trascorso tale periodo, viene elaborato in modo identico a quanto precedentemente descritto. Si ottengono 19,5 g. di copolimero fra acrilonitrile e 1-N-morfolino-butene (1) avente composizione e caratteristiche, compreso il peso molecolare, praticamente uguali a quello ottenuto secondo il precedente esempio.

Variando la concentrazione dell'iniziatore, a parità di altre condizioni, la resa massima in copolimero raggiungibile a 60°C varia secondo la tabella seguente:

<u>% AZBN</u>	<u>RESA%</u>
0,25	23
0,50	28

---

0,75	34
1,0	39
2,0	44
3,0	49
4,0	49

Le caratteristiche dei copolimeri che si ottengono non variano sensibilmente. La velocità iniziale di copolimerizzazione è in prima approssimazione proporzionale alla concentrazione dell'iniziatore.

#### Esempio 3

Si opera esattamente come descritto nell'esempio 1, utilizzando le stesse quantità di monomeri e di iniziatore ma conducendo la reazione per 48 ore a 50°C. Il grezzo di reazione si elabora come precedentemente descritto e si ottengono 20 g. di copolimero avente la stessa composizione percentuale a  $[\eta]$  in acetone a 30°C pari a 0,11 dl/g.

Variando la temperatura di reazione, a parità di altre condizioni, si nota approssimativamente un raddoppio della velocità di copolimerizzazione per un aumento di 10°C. La resa limite ottenibile in copolimero decresce operando al di sotto di 50°C. Il peso molecolare del copolimero, espresso come viscosità intrinseca, aumenta leggermente conducendo la copolimerizzazione a temperature più basse.

Gli esempi precedenti si riferiscono a copolimerizzazioni



condotte usando quantità equimolecolari di acrilonitrile e 1-N morfolino-butene (1). Variando il rapporto molare fra i due monomeri nella miscela di reazione, la composizione iniziale del copolimero risultante varia secondo la tabella seguente (percentuali in moli):

1-N-morfolino-butene (1) nella miscela monomerica	1-N-morfolino-butene (1) nel copolimero
1,57	9,42
1,91	12,0
3,08	16,4
7,27	22,6
10,8	25,2
15,85	27,1
24,0	28,8
29,5	29,1
37,6	30,8
53,4	32,2
69,2	34,1
77,9	35,0
92,7	36,5

Il peso molecolare dei copolimeri così ottenuti è approssimativamente costante. La velocità di copolimerizzazione diminuisce

sensibilmente per percentuali di anammina superiori all'80%  
in moli nella miscela monomerica di partenza.

Esempio 4

In una fiala della capacità di circa 100 cc si pongono 27,63 g  
di 1-N-piperidino-butene (1) 10,55 g di acrilonitrile (rap  
porto molare 1 : 1) e 1,31 g. di azodisobutirronitrile. Si  
raffredda la miscela a -20°C, si scaccia l'aria mediante ripete  
tute evacuazioni e immissioni di azoto e si salda la fiala in  
atmosfera di azoto. Si immerge quindi la fiala in un bagno  
termostatico mantenuto a 60°C e si lascia a sé agitando saltua  
riamente per 30 ore. Trascorso tale periodo si spezza la fia  
la, si diluisce il grezzo di reazione con acetone e si versa  
in un eccesso di metanolo. Si ottengono così 10 g. di copoli  
mero fra acrilonitrile e 1-N-piperidino-butene (1), contenente  
il 35% in moli di unità anamminiche, corrispondente a circa  
il 60% in peso. Il copolimero ha viscosità intrinseca in ace  
tone a 30°C di circa  $\approx 0,1$  dl/g. La massima resa ottenibile  
in copolimero diminuisce sensibilmente per concentrazioni di  
iniziatore inferiori all'1%.

Analogamente a quanto osservato nella copolimerizzazione fra  
1-N-morfolino-butene (1) e acrilonitrile le caratteristiche  
dei copolimeri che si ottengono non variano sensibilmente con  
la concentrazione dell'iniziatore. La velocità iniziale di co  
polimerizzazione è analogamente proporzionale alla concentra

zione dell'iniziatore.

Variando la temperatura di reazione, a parità di altre condizioni, si nota approssimativamente un raddoppio della velocità di reazione per un aumento di 10°C. La massima resa ottenibile in copolimero diminuisce operando sotto i 50°C. Il peso molecolare, espresso come viscosità intrinseca, aumenta leggermente conducendo la copolimerizzazione a più bassa temperatura. La composizione iniziale dei copolimeri che si ottengono variando il rapporto molecolare fra i monomeri nella miscela di reazione varia secondo la tabella seguente:

% Etilamina

Monomero	Polimero
2,48	14,25
4,89	18,6
10,4	21,2
13,5	23,2
16,0	24,0
22,8	24,4
27,9	27,0
37,1	30,2
47,4	33,4
60,0	34,6
66,8	35,8

---

72,5	36,4
78,5	37,2
84,2	37,2
89,0	38,0
95,6	38,8

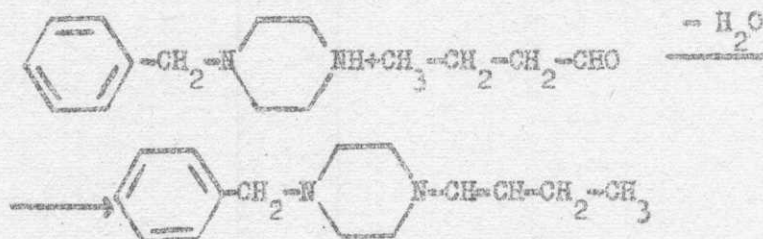
---

$$\% \text{ Azo} = 2 \left( \frac{\text{Peso}}{\text{Vol.}} \right)$$

Percentuali in voli

#### Esempio 5

In un pallone da 500 cc si pongono 44 cc di 1-benzilpiperazina, 200 cc di benzolo, 18 cc di aldeide butilica e 30 g. di  $K_2CO_3$  anidro. Si riscalda la miscela fino ad incipiente riflusso, si raffredda, si filtra, si evapora il filtrato a 20 mm Hg e si distilla frazionatamente il residuo raccogliendo la frazione che bolle a 109°C/0,1 tor. Si ottiene così 1'-N(N'-benzil) piperazino-butene (1) con resa del 75%:



Analisi: per  $C_{15}H_{22}N_2$  calcol. % C 78,30; H 9,56; N 12,20

trov. % C 78,21; H 9,56; N 12,39

Operando esattamente secondo le modalità descritte nell'esem-

---

pio 1, si pongono a reagire in una fiala della capacità di 100cc 5,3 g. di acrilonitrile, 23,0 g. di 1-N(N'-benzil)piperazino-butene (1) (rapporto molare 1:1) e 0,6 g. di asodisobutirronitrile. Si scaccia l'aria e si chiude alla fiamma la fiala in atmosfera di azoto, mantenendola in bagno termostatico a 60°C per 24 ore. Trascorso tale periodo si rompe la fiala, si diluisce il grezzo di reazione con acetone e si riprecipita in eccesso di metanolo. Si ottengono così 9 g. di copolimero contenente il 32% in moli di unità derivanti dall'enammina, corrispondenti a circa il 67% in peso. Il copolimero ha  $[\eta]$  in acetone a 30°C pari a 0,09 dl/g.

Variando la temperatura di copolimerizzazione e la concentrazione dell'iniziatore, si notano variazioni nella velocità di reazione, e nella massima resa raggiungibile in copolimero, del tutto identiche a quelle viste negli esempi precedenti riguardanti la copolimerizzazione dell'acrilonitrile con 1'-N-acrifolino-butene (1) e 1'-N-piperidino-butene (1).

Variando il rapporto molare fra acrilonitrile e 1-N(N'-benzil)piperazino-butene (1) nella miscela monomerica, la composizione iniziale del copolimero ottenuto varia secondo un andamento molto simile a quello esemplificato precedentemente nel caso di 1-N-morfolino-butene (1) e 1-N-piperidino-butene (1).

#### Esempio 6

Si pongono in una fiala della capacità di 25 cc 4 g. di 1-

---

N-morfolino-ciclopentene, 3,5 g. di acrilonitrile e 100 mg di azodisobutirronitrile. Si raffredda la miscela a  $-20^{\circ}\text{C}$ , si scaccia l'aria mediante ripetute evacuazioni ed immissioni di azoto, si salda la fiala alla fiamma in atmosfera di azoto e la si pone per 48 ore in un bagno termostatico a  $60^{\circ}\text{C}$ . Trascorso tale periodo si spacca la fiala; si diluisce il grezzo di reazione con piridina e si riprecipita in eccesso di n-eptano. Si ottiene così 1 g. di copolimero, solubile in acidi acquosi, diluiti e riprecipitabile senza alterazione con alcali, avente  $[\eta]$  in piridina a  $30^{\circ}\text{C}$  pari a 0,09 dl/g.

#### Esempio 7

Viene preparata una miscela di 5 g. di copolimero acrilonitrile 1-N-piperidino-butene (1) preparato secondo il precedente esempio 4, e 95 g. di polipropilene preparato con catalizzatori stereospecifici, avente  $[\eta] = 1,61$  misurata in tetralina a  $135^{\circ}\text{C}$ , cenere = 0,018%, residuo all'estrazione eptanica = 97,1%.

La miscela viene filata con dispositivo da laboratorio di filatura per fusione (n.4 fori, diametro 0,8 mm., altezza 16 mm.), a  $240^{\circ}\text{C}$ . Le fibre ottenute danno tinture di buona intensità con i coloranti plastosolubili seguenti:

- giallo tersetile SRL (ACNA)
- giallo foron RGFL (Sandoz)
- arancio foron GPL (Sandoz)
- rosso dispersol PP (ICI)

---

- rubino Palanil BW (BASF)

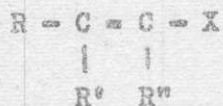
- blu cibacet RP (CIBA)

- blu duranoi FP (ICI)

Risultati dello stesso ordine sono stati ottenuti nella tintura di una fibra ottenuta da mescola di 5 g. del copolimero acrilonitrile / 1-N-morfolino-butano (1) di cui all'esempio 1 e 95 g. di polipropilene.

#### RIVENDICAZIONI

1 - Copolimeri dell'acrilonitrile con enammine di formula generale:



in cui R è un residuo idrocarburico; R' e R'' rappresentano un residuo idrocarburico o H; X è un radicale derivante da un'ammina secondaria per sottrazione dell'atomo di idrogeno legato all'azoto.

2 - Copolimero dell'acrilonitrile con 1-N-morfolinobutano (1).

3 - Copolimero dell'acrilonitrile con 1-N-piperidinobutano (1).

4 - Copolimero dell'acrilonitrile con 1-N(N<sup>o</sup>-benzil) piperazinobutano (1).

5 - Copolimero dell'acrilonitrile con 1-N-morfolinociclopentano.

6 - Procedimento per preparare copolimeri dell'acrilonitrile con enammine come da rivendicazioni precedenti, caratteriz-

---

zato dal fatto che la copolimerizzazione tra acrilonitrile ed enamina viene effettuata in presenza di 0,01-10% in peso rispetto alla miscela dei monomeri, di un azocomposto quale iniziatore radicalico.

- 7 - Procedimento secondo la rivendicazione precedente in cui l'azocomposto è azodisobutirronitrile.
- 8 - Procedimento secondo le rivendicazioni 6 e 7, caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione si effettua in blocco o in solventi non acquosi, a temperature comprese tra 10 e 100°C, per un tempo compreso tra 15-20' e alcuni giorni.
- 9 - Impiego dei copolimeri delle rivendicazioni da 1 a 5 come modificanti tintoriali di fibre sintetiche ottenute da poliolefine, poliacrilonitrile, cloruro di polivinile, poliesteri, poliammidi.

Milano,

NP/ncm