



73  
N. 556509

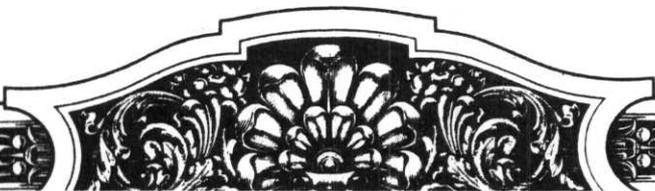
T 150

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

---

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



MONTECATINI

EMITTENTE

B R E V - B R E V C O

73

DATA

21/2/57

RIFERIMENTI

DESTINATARIO

Vs.

Ns.

mlm/

SEPT - SEDE

e p.c. Prof. Natta

SEPS

OGGETTO

Concessione di brevetto T.150 - Italia

DOTEC

Vi comuniciamo che la suddetta richiesta ha fatto luogo a brevetto, di cui Vi diamo in appresso gli estremi definitivi:

N. d'ordine: T.150

Paese: Italia

N. ufficiale: 556.509

Titolare: Soc. Montecatini

Inventore: Prof. Giulio Natta, Dr. Enrico Beati e Dr. Febo Severini.

Titolo: Idroperossidi di, alti polimeri organici e procedimento per la loro preparazione.

Data di deposito: 6/8/55

N. di deposito: 32.201

Data di rilascio: 6/2/57

Priorità: //

Durata: 15 anni dalla data di deposito(6/8/55)

Pagamento tasse: Entro il 6/8 di ogni anno.

Termine messa in opera: 6/2/60

Distinti saluti.

BREVETTI &amp; DOC. TECNICA

*Agnat* *W*

*W*

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



soluzioni di questo polimero in solventi aromatici e aggiungendo inizialmente quantità variabili di perossidi. In tal caso la reazione procede lentamente e durante il suo svolgimento si verifica una notevole degradazione del polistirene alchilaro impiegato.

Il procedimento oggetto della presente invenzione si basa sulla scoperta dell'azione catalitica esplicata dal metanolo sulla reazione di idroperossidazione dei polimeri. Affinché la perossidazione avvenga in modo sufficientemente omogeneo conviene agire sui polimeri sciolti o rigonfiati con adatti solventi, quali certi idrocarburi aromatici, capaci di sciogliere il polimero anche in presenza di piccole quantità di metanolo.

Questo procedimento rappresenta un progresso rispetto agli altri procedimenti di idroperossidazione dei polimeri in quanto consente di idroperossidare rapidamente, praticamente evitando le reazioni secondarie, anche quei polimeri che contengono gli atomi di carbonio terziario soltanto sulla catena principale. Esso permette di operare a più basse temperature, consentendo di fissare in un tempo relativamente breve, praticamente tutto sottoforma idroperossidica, la quantità di ossigeno voluta sino ad un massimo di alcune unità per cento, più che sufficiente per gli scopi pratici per i quali la idroperossidazione viene effettuata.

Tali tenori di ossigeno vengono raggiunti inoltre evitando

o riducendo al minimo i fenomeni di degradazione e di scissione che si accompagnano all'assorbimento dell'ossigeno da parte dei polimeri.

Come solvente dell'alto polimero si può impiegare un solvente aromatico quale il benzolo, il toluolo, ecc. Si è però osservato che la reazione di idroperossidazione del polimero in presenza di metanolo avviene con ancor maggiore rapidità se si impiega come solvente dell'alto polimero il cumene, che si perossida contemporaneamente.

Poiché per ottenere un prodotto omogeneamente perossidato occorre operare in soluzioni dell'alto polimero, è necessario usare piccole quantità di metanolo (1-3%), inferiori cioè a quelle che provocherebbero la precipitazione del polimero dalla soluzione nel solvente aromatico.

In presenza di metanolo la perossidazione avviene in tal caso senza che occorra aggiungere perossidi preformati. La reazione è stata da noi effettuata in un autoclave oscillante di acciaio inossidabile, a una temperatura compresa fra 50° e 120°, impiegando soluzioni di polimero in cumene a concentrazioni variabili fra 10 ed il 40%, a seconda della natura del polimero, e aggiungendo alla soluzione quantità di alcool metilico variabili fra il 2 e il 3% in peso rispetto al peso totale della soluzione. Come mezzi ossidanti si possono impiegare l'ossigeno molecolare, l'aria ed altre miscele gassose contenenti ossigeno molecolare.

Ad esempio un tenore di ossigeno idroperossidico, compreso tra 1 e 4% in peso, viene raggiunto in un tempo variabile fra una e quattordici ore a seconda del polimero impiegato e della temperatura a cui si opera, compresa tra 60 e 80°C. Era già noto che l'alcool metilico catalizza la reazione di idroperossidazione di idrocarburi monomeri, come il cumene, con atomi di carbonio terziario, e che la sua azione diventa apprezzabile ed almeno 85°, ma non si sapeva che essa si esplicasse anche su delle macromolecole che sono molte difficilmente perossidabili.

Non era noto <sup>(1)</sup> che la perossidazione di alti polimeri potesse essere agevolata dalla presenza di catalizzatori diversi dai perossidi e perciò non era prevedibile che il metanolo esplicasse un'azione catalitica qualsiasi e tale da accelerare la reazione e renderla effettuabile in modo selettivo. Inoltre l'insolubilità degli idrocarburi polimerici ad alto peso molecolare in metanolo, rendeva imprevedibile la sua possibilità di impiego come catalizzatore nella loro perossidazione ~~in soluzione~~.

I polimeri perossidabili col procedimento che fa oggetto del presente trovato comprendono il polistirolo e i polimeri delle alfa-olefine alifatiche.

I polimeri dello stirolo che danno i risultati migliori sono quelli ottenuti con catalizzatori di polimerizzazione contenenti composti metallorganici. I polimeri in questione

sono essenzialmente lineari, a concatenamento testa-coda (Va di domanda di brevetto italiano N° 10037/54) e possono essere cristallizzabili (isotattici) o amorfi (non isotattici).

Per la reazione di idroperossidazione è conveniente usare po limeri amorfi non isotattici, in quanto più solubili nei solventi. I polimeri isotattici possono essere anch'essi perossidati, ma per ottenere prodotti di reazione omogenei è necessario operare in soluzioni più diluite, usando polimeri con pesi molecolari più bassi (al disotto di 20.000).

E' anche possibile usare miscele dei due tipi di polimeri.

Fra i polimeri delle alfa-olefine alifatiche perossidabili col metodo che fa oggetto del presente trovato citiamo il polipropilene, il polibutene ecc., ottenuti p.es. per polimerizzazione con catalizzatori contenenti composti metallor<sub>g</sub>anici: secondo precedenti brevetti (p.es. domande di brevetto italiane 10037/54 del 27/7 e 15927 del 3/12/54).

E' da notare che i polimeri delle alfa-olefine superiori al propilene presentano il vantaggio di una maggiore solubilità in solventi aromatici.

I polimeri perossidati, separati dal solvente e dai perossidi solubili possono essere usati per la preparazione di polimeri aggraffati con i metodi noti. Ad es. facendo reagire tali polimeri idroperossidati con metacrilato di metile, acetato di vinile, e c. capaci di polimerizzare per azione di radicali liberi, è possibile aggraffare alle macromolecole

dell'idrocarburo quantità elevate di catene laterali costituite da polimeri dei monomeri sopraindicati.

E' possibile inoltre ridurre con adatti reagenti (ad es. con sali ferrosi) i gruppi idroperossidici a gruppi alcoolici ed utilizzare la presenza dei gruppi alcoolici per reazioni diverse (ad es. introduzione di catene laterali di ossido di etilene oppure formazione di ponti per reazione con diisocianati, ecc.).

Gli esempi che seguono servono a meglio illustrare l'invenzione in una delle sue forme preferite di esecuzione ma s'intende che varianti esecutive potranno in pratica essere apportate senza uscire dall'ambito di protezione della presente privativa industriale.

#### ESEMPIO 1

In un autoclave a scosse di acciaio inossidabile della capacità di l 0,490, vengono introdotti g 28 di un polimero lineare, testa-coda, amorfo dello stirolo (ottenuto secondo la domanda di brevetto italiano 10037/54 avente viscosità intrinseca in benzolo a 30° di 0,092 (corrispondente ad un peso molecolare di circa 10.000), sciolti in 43 g di cumene (in assenza di metanolo). Si scalda a 70° e si pompa aria nell'autoclave sino a 25 atmosfere. Si lascia procedere l'assorbimento dell'ossigeno fino a che la pressione è scesa a 24 at. L'agitazione dell'autoclave viene continuata per 7 ore complessive, dopodiché si scarica. Il polimero, precipi-

tato dalla soluzione con metanolo e purificato dal solvente, ha un contenuto in ossigeno corrispondente ad un gruppo idroperossidico ogni 18 unità monomere. La soluzione, separata dal polimero, contiene tutto il cumene che si è in parte idroperossidato. Dall'analisi risulta che il cumene idroperossidandosi ha fissato n.l 0,25 di ossigeno. Il polimero ha fissato sottoforma di gruppi idroperossidici 1 0,33 di ossigeno.

La viscosità intrinseca del prodotto idroperossidato in benzolo a 30° risulta di 0,084 (corrispondente ad un peso molecolare di circa 8.000).

La viscosità intrinseca come indicata in questo esempio e nei successivi è stata determinata nel solvente ed alla temperatura indicati, ed è espressa in  $\text{cm}^3$  per g di solvente.

#### ESEMPIO 2

Si opera come nell'esempio 1), ma aggiungendo alla soluzione di polistirolo in cumene g 1,9 di metanolo. Si scalda a 70° e si introduce aria sino a 25 at. Si lascia procedere l'assorbimento dell'ossigeno fino a che la pressione è scesa a 22 at. L'agitazione dell'autoclave viene continuata per 8 ore complessive, dopodiché si scarica. Il polimero, precipitato dalla soluzione per ulteriore aggiunta di metanolo, e purificato dal solvente, ha un contenuto in ossigeno corrispondente ad un gruppo idroperossidico ogni 9 unità monomere. Contemporaneamente il cumene aggiunto si è in parte

idroperossidato.

Dall'analisi risulta che il cumene idroperossidandosi ha fissato n.l 0,4 di ossigeno. Il polimero ha fissato sottoforma di gruppi idroperossidici n.l 0,67.

Il prodotto idroperossidato ha viscosità intrinseca in benzolo a 30° di 0,082 (corrispondente ad un peso molecolare di circa 8.000).

#### ESEMPIO 3

Si opera come nell'esempio precedente. Si scalda a 70° e si introduce aria sino alla pressione di 25 at. Si lascia procedere l'assorbimento dell'ossigeno fino a che la pressione è scesa a 21 at, si riporta a pressione iniziale con ossigeno, e si lascia assorbire fino a una pressione di 22,5 at. L'agitazione dell'autoclave viene continuata per 12 ore complessive. Il polimero ottenuto ha un contenuto in ossigeno corrispondente ad un gruppo idroperossidico ogni 7,3 unità monomere. Contemporaneamente il cumene impiegato si è in parte idroperossidato. Dall'analisi risulta che il cumene idroperossidandosi ha fissato n.l 0,60 di ossigeno. Il polimero ha fissato sottoforma di gruppi idroperossidici n.l 0,77 di ossigeno. Il prodotto idroperossidato ha una viscosità intrinseca in benzolo a 30° di 0,079 (corrispondente ad un peso molecolare di circa 7.500).

#### ESEMPIO 4

Si opera come nell'esempio 1) in assenza di metanolo, ma

vengono introdotti nell'autoclave, invece del polistirolo, g 10 di polipropilene amorfo lineare a concatenamento testacoda, avente una viscosità intrinseca in tetralina a 135° di 0,48 (corrispondente ad un peso molecolare di circa 11.000), sciolti in g 86 di cumene. Si scalda a 70° e si introduce aria sino a 25 at. L'agitazione dell'autoclave viene continuata per 7 ore complessive senza che venga osservato assorbimento di ossigeno. Il polimero separato dalla soluzione per precipitazione con metanolo e purificato dal solvente, non contiene ossigeno idroperossidico. Il cumene solvente ha fissato n.1 0,15 di ossigeno.

#### ESEMPIO 5

Si opera come nell'esempio 4), aggiungendo alla soluzione di polipropilene in cumene g 3,9 di metanolo. Si scalda a 70° e si introduce aria sino a 24 at. Si lascia procedere l'assorbimento dell'ossigeno fino a che la pressione è scesa a 20 at. Si riporta alla pressione iniziale con ossigeno e si lascia proseguire l'assorbimento fino ad una pressione di 23,4 at. L'agitazione dell'autoclave viene continuata per 7 ore complessive. Il polimero precipitato dalla soluzione per ulteriore aggiunta di metanolo e purificato dai solventi, ha un contenuto in ossigeno idroperossidico corrispondente ad un gruppo ogni 47 unità monomere. Contemporaneamente il cumene presente si è in parte idroperossidato. Dall'analisi risulta che il cumene idroperossidandosi ha fis

sato n.l 1,24 di ossigeno. Il polimero ha fissato sottoforma di gruppi idroperossidici n.l 0,114. Il prodotto idroperossidato ha una viscosità intrinseca, in tetralina a 135°, di 0,265 (corrispondente a un peso molecolare di circa 5.000).

#### ESEMPIO 6

Si opera come negli esempi precedenti, introducendo nell'autoclave g 8 di poli utilene avente una viscosità intrinseca in tetralina a 135° di 0,32 (corrispondente ad un peso molecolare di circa 5800), sciolti in g 69 di cumene addizionati di g 1,7 di metanolo. Si scalda a 70° e si introduce aria sino a 25 at. Si lascia procedere l'assorbimento dell'ossigeno fino a che la pressione è scesa a 21 at.

L'agitazione dell'autoclave viene continuata per 8 ore dopo di che si scarica. Il polimero precipitato dalla soluzione per ulteriore aggiunta di metanolo e purificato dal solvente ha un contenuto in ossigeno corrispondente ad un gruppo idroperossidico per ogni 46 unità monomere. Contemporaneamente il cumene aggiunto si è in parte idroperossidato. Dall'analisi risulta che il cumene perossidandosi ha fissato n.l 1,12 di ossigeno. Il polimero ha fissato sottoforma di gruppi idroperossidici n.l 0,0696 di ossigeno.

Da viscosità intrinseca del prodotto idroperossidato in tetralina a 135° è di 0,225 (corrispondente ad un peso molecolare di circa 3.500).

## RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento per la preparazione di idroperossidi di polimeri di alfa-olefine  $R.CH=CH_2$ , dove R è un gruppo alchilico ed arilico od alchilarilico, con peso molecolare superiore a 1.000, contenenti atomi di carbonio terziario nella catena principale, caratterizzato dal fatto che la idroperossidazione viene eseguita facendo agire l'ossigeno molecolare o gas che ne contengono sul polimero in presenza di metanolo.
- 2) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che la idroperossidazione viene eseguita sul polimero disciolto in un solvente aromatico.
- 3) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra 50-100° e preferibilmente tra 60° ed 80°.
- 4) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che la idroperossidazione del polimero viene eseguita impiegando cumene come solvente.
- 5) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che il metanolo viene aggiunto in quantità variabili fra 1 e 3% e preferibilmente in quantità del 2% in peso della soluzione impiegata.
- 6) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che la idroperossidazione viene eseguita ad una pressione superiore a quella atmosferica.

- 7) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che la idroperossidazione viene eseguita con ossigeno molecolare o con miscele gassose che lo contengono insieme a gas inerti come l'azoto.
- 8) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che come polimero si impiega polistirolo.
- 9) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che s'impiega un polimero di un metilstirolo contenente il gruppo metilico legato al nucleo aromatico.
- 10) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che come polimero s'impiega polipropilene.
- 11) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che come polimero s'impiega poliutilene.
- 12) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che i polimeri usati sono polimeri lineari a concatenamento testa-coda.
- 13) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che i polimeri usati sono polimeri lineari testa-coda non isotattici.
- 14) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che i polimeri usati sono polimeri isotattici a peso molecolare inferiore a 20.000
- 15) Procedimento come in 1, caratterizzato dal fatto che i polimeri usati sono miscele di polimeri isotattici e non isotattici.

- 16) Idroperossidi di alti polimeri lineari testa-coda delle alfa-olefine  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , in cui R è alchile, contenenti i gruppi idroperossidici legati direttamente alla catena principale.
  - 17) Idroperossidi di alti polimeri lineari testa-coda delle alfa-olefine  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , in cui R è alchile, contenenti almeno 1 gruppo idroperossidico legato direttamente alla catena principale per ogni macromolecola.
  - 18) Idroperossidi di alti polimeri lineari testa-coda del propilene secondo rivendicazioni 16 e 17.
  - 19) Idroperossidi di alti polimeri lineari testa-coda del butene-1 secondo rivendicazioni 16 e 17.
  - 20) Idroperossidi di alti polimeri lineari testa-coda dello stirolo contenenti più di 1 gruppo idroperossidico legato direttamente alla catena principale, per 100 unità monomeriche.
- (1) a pagina 4, riga 11 dall'alto, dopo le parole "Non era noto" leggesi "d'altreonde".

MILANO, 2 agosto 57