



86
N. 564711

D 106

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



1.8.57

RIFERIMENTI

DESTINATARIO

Prof. Natta

Vs.

Ns.

tm/

SERE e.p.c.

Seps

Dotec

OGGETTO

Concessione di brevetto D 106 - Italia

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

N. d'ordine: D 106

Paese: Italia

N. ufficiale: 564.711

Titolare: Soc. Montecatini

Inventore: " Prof. G. Natta, Dr. E. Beati e Dr. F. Severini "

Titolo: " Manufatti costituiti da alti polimeri del propilene aventi migliorate proprietà superficiali, e procedimento per la loro preparazione. "

Data di deposito: 14.3.56

N. di deposito: 36.180

Data di rilascio: 27.6.57

Priorità: //

Burata: 15 anni dalla data di deposito (14.3.56)

Pagamento tasse: entro il 14.3 di ogni anno

Termine messa in opera: 27.6.60

Distinti saluti.

BREVETTI & DOC. TECNICA

Quat *h2*

COMUNICAZIONE INTERNA

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Prodotti contenenti polimeri innestati e procedimento
per la loro preparazione"

a nome Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria
e Chimica - Milano.

ooo

E' noto che i polimeri contenenti atomi di carbonio terziario nella catena principale possono essere perossidati per azione dell'ossigeno, o di miscele gassose che lo contengono. La reazione procede generalmente in modo molto lento, ma può essere accelerata dalla presenza di iniziatori, come l'ozono, dai raggi ultra-violetti o da altre radiazioni ad elevata energia, come i raggi beta e gamma.

Sotto l'azione di queste ultime radiazioni si possono formare perossidi anche di polimeri poveri di atomi di carbonio terziario, come il polietilene.

E' stato anche descritto che la formazione di perossidi di polimeri contenenti atomi di carbonio terziario può essere facilitata dall'azione autocatalitica di idroperossidi preformati, o dalla presenza contemporanea di ossigeno e di sostanze che danno luogo facilmente alla formazione di idroperossidi, come per esempio il cumene.

In questo ultimo caso, durante la reazione a catena, che conduce alla formazione dell'idroperossido del cumene, si ha trasferimento della catena di reazione sul polimero.

Quando la perossidazione del polimero sia prodotta operando in soluzione omogenea, si ottiene in pratica una distribuzione statistica dei gruppi idroperossidici nel polimero.

Si può anche avere formazione di perossidi per fissazione dell'ossigeno atmosferico sui polimeri anzidetti, allo stato solido, sotto l'azione dei raggi beta e gamma.

Il processo di perossidazione di polimeri per azione di raggi beta o gamma permette di operare a bassa temperatura, ma presenta notevoli inconvenienti, tali radiazioni provocando generalmente reazioni secondarie, per esempio depolimerizzazione, formazione di legami a ponte ecc. in misura variabile a seconda del tipo di polimero impiegato.

Si sa d'altra parte che certi polimeri, contenenti atomi di carbonio terziario sulla catena principale, si perossidano facilmente ad alte temperature, ma questa reazione è accompagnata da forte depolimerizzazione, con peggioramento delle caratteristiche meccaniche del polimero.

Generalmente è necessario infatti, per prevenire la ossidazione e la conseguente degradazione di certi polimeri, come il polietilene, aggiungere ad essi sostanze antiossidanti.

Si è ora trovato con sorpresa che, se si scaldano a temperatura inferiore a 100°C, in presenza di aria, anche in assenza di catalizzatori, manufatti ottenuti da polimeri lineari del propilene (preparati p.es. secondo i brevetti italiani 526.101 e 537.425) contenenti atomi di carbonio

terziario, si ha un processo di perossidazione che, se la permanenza alla temperatura indicata non è prolungata eccessivamente, non è accompagnato da rilevante depolimerizzazione.

Operando così a temperature inferiori a quella di visibile fusione dei polimeri del propilene, si possono perossidare direttamente manufatti solidi.

Se si lavora al disotto di 90°C , le reazioni che portano a retrogradazione del polipropilene sono particolarmente ridotte; in queste condizioni le proprietà meccaniche dei manufatti restano praticamente invariate dopo la perossidazione, e il peso molecolare del polimero viene ridotto generalmente di poco.

Se si usano manufatti di polipropilene prevalentemente o totalmente isotattico, che è poco permeabile ai gas, la perossidazione avviene prevalentemente alla superficie del manufatto ed interessa uno spessore molto limitato dello stesso.

Manufatti così perossidati in superficie si prestano ad importanti applicazioni.

Ad esempio è possibile innestare sulla loro superficie catene polimere di monomeri diversi. Tale innesto può avvenire spontaneamente a caldo ($50-100^{\circ}$), per semplice immersione dei materiali perossidati in superficie in una fase liquida o gassosa contenente i corrispondenti monomeri.

E' possibile così alterare le caratteristiche superficiali dei manufatti senza ricorrere a procedimenti più costosi o pericolosi, come può essere l'impiego di raggi beta e gamma, qualora venga effettuato senza particolari cautele.

Si può in questo modo rendere la superficie del polimero liofila rispetto a certi solventi, per i quali allo stato normale è liofoba, o renderla più suscettibile di assorbire certi coloranti o certi adesivi o inchiostri, così da realizzare una maggiore possibilità di stampa, o di colorazione superficiale, o di ottenere particolari effetti decorativi.

I risultati più interessanti si ottengono con i polimeri isotattici, i quali, pur contenendo atomi di carbonio terziario, presentano una elevata cristallinità. In assenza di polimero non isotattico amorfo, la perossidazione avviene prevalentemente alla superficie dei cristalli o nelle zone amorfe intercrystalline più vicine alla superficie esterna del manufatto e può portare, nelle condizioni di temperatura qui indicate (60-100°), ad una elevata concentrazione di gruppi perossidici in superficie, mentre praticamente non vengono alterate le caratteristiche meccaniche del polimero che costituisce il manufatto, e soltanto di poco il suo peso molecolare medio.

Tale processo consente ad esempio di rendere facilmente tingibili fili di polipropilene isotattico, altrimenti

difficilmente colorabili.

Il procedimento di perossidazione può essere effettuato anche su manufatti di polipropilene prevalentemente o totalmente amorfo, purchè il peso molecolare del polimero sia molto alto, (superiore a 20.000) ed i manufatti non fondano, nè si deformino fortemente a temperatura inferiore a 60-70°C.

Nei polimeri non cristallini, e specialmente in quelli aventi minore viscosità, l'ossigeno si scioglie più facilmente, e i manufatti preparati per stampaggio od estrusione possono perossidarsi non soltanto alla superficie ma anche ad una certa profondità.

Il procedimento può essere applicato anche a manufatti preparati con copolimeri amorfi del propilene con l'etilene (ottenuti ad es. secondo la domanda di brevetto italiana n° di verbale di Milano 34.598 del 23/12/55). Questi possono presentare maggiore interesse dei polimeri amorfi del solo propilene perchè sono più facilmente ottenibili con peso molecolare molto alto.

Il procedimento oggetto della presente invenzione può essere realizzato con modalità differenti, preferibilmente nella maniera seguente.

Il polimero da perossidare sotto forma ad esempio, di lamine o di fili, viene sottoposto all'azione di miscele gassose contenenti ossigeno, ad esempio di aria, a temperatura compresa fra i 50 e 120°C. Possono anche usarsi

miscele di azoto e di aria, oppure aria arricchita in ossigeno. La perossidazione superficiale può essere effettuata a pressione atmosferica, oppure più rapidamente a pressioni superiori (ad es. 3-4 atm). Il tempo necessario per raggiungere il grado di perossidazione voluto dipende dalle condizioni in cui si effettua la reazione e dal tenore di ossigeno della miscela gassosa. In genere, per le applicazioni di innesto considerate nel presente brevetto, è sufficiente, nel caso di lamine di polipropilene isotattico aventi spessore di 0,1-0,2 mm, contenenti meno del 10-15% di polimero non isotattico, perossidare il polimero in modo che la quantità di ossigeno fissato sotto forma di gruppi perossidici (-O-O-) sia di qualche centesimo di grammo per ogni cento grammi. Le proprietà meccaniche dei manufatti così perossidati differiscono di poco da quelle che essi avevano prima della perossidazione. Quantità così esigue di ossigeno attivo sono d'altronde più che sufficienti per innescare una reazione di polimerizzazione di monomeri vinilici (polimerizzabili con meccanismo radicalico), generando catene polimere che risultano in gran parte innestate sulla superficie del polimero perossidato, ossia legate chimicamente ad esso.

È preferibile riferire la quantità in peso di ossigeno perossidico non al peso del manufatto, ma alla sua superficie.

Nel caso di una lamina di 0,1 mm di spessore, un tenore in peso del 0,001 corrisponde a $0,011 \text{ g/m}^2$. Nel caso di una

lamina dello spessore di 0,3 mm lo stesso tenore di 0,011 g/m² si avrà con circa 0,007% in peso.

Nel caso di lamine molto sottili o di fili di piccolo diametro, per ottenere un buon innesto occorre aumentare la quantità di ossigeno legata sotto forma perossidica.

In fili di polipropilene isotattico del diametro di 25 micron, aventi una resistenza a trazione di 5-6 g/denaro, il tenore di ossigeno può raggiungere p.es. un valore di 0,1-0,2% in peso senza che il filo subisca una sensibile diminuzione delle caratteristiche meccaniche. Per tenori di ossigeno superiori a 0,4%, si ha invece una notevole diminuzione della resistenza meccanica. Nel caso del filo, un tenore di ossigeno del 0,1-0,2% è però sufficiente per ottenere un buon innesto.

Il tenore sopraindicato di 0,2 g % in peso corrisponde a 0.018 g/m² di superficie del filo. Praticamente un tenore analogo si ha per lamine di 0,1 mm di spessore contenenti poco più del 0.03% in peso di ossigeno.

Nel caso che si impieghino manufatti, come lamine, o fogli o simili, costituiti da polipropilene amorfo o da copolimeri amorfi etilene-propilene, la perossidazione avviene non soltanto sulla superficie del manufatto, ma anche all'interno.

È così possibile arrivare a tenori in peso di ossigeno assai alti anche su manufatti aventi un certo spessore (per es. più dello 0,5% su lamina dello spessore di 0,5 mm.) senza

avere la notevole degradazione per depolimerizzazione che si avrebbe perossidando, sino a raggiungere eguali tenori di ossigeno, un manufatto delle stesse dimensioni costituito da polipropilene isotattico.

Con questo procedimento si può ottenere, senza impiego di solventi, ed in modo estremamente semplice ed economico, la perossidazione di polimeri amorfi del propilene e di copolimeri etilene-propilene ad alto peso molecolare e ad alta viscosità.

I polimeri amorfi così perossidati possono essere impiegati per la produzione di polimeri innestati, ad es. secondo la domanda di brevetto italiana n. di verbale Milano 34719 del 30.12.55.

L'innesto di catene polimere sulla superficie del polimero perossidato può essere ottenuto in maniere diverse, preferibilmente immergendo i manufatti perossidati nel monomero o in una sua soluzione in un solvente adatto, ad una temperatura adatta, in genere superiore a 50°. Nel caso del metacrilato di metile tale temperatura sarà di preferenza fra 60-80°C. Il tempo necessario per raggiungere un determinato aumento di peso del manufatto, corrispondente all'innesto di catene polimere sulla superficie del materiale perossidato dipende non solo dalla temperatura, ma anche dalla natura del monomero impiegato.

Raggiunto l'aumento di peso voluto, il manufatto viene

estratto dal monomero, lavato con solventi per eliminare il monomero ancora presente, e poi essiccato.

Gli esempi seguenti illustrano il procedimento oggetto della presente invenzione in una delle sue forme preferite di esecuzione, ma s'intende che varianti esecutive potranno essere apportate senza uscire dall'ambito di protezione del presente brevetto.

Esempio 1

Si impiegano lamine di un alto polimero prevalentemente isotattico (85% di insolubile in eptano bollente) del propilene, dello spessore di 0,16 mm, stampate a 180°C, e stirate fino ad ottenere un allungamento del 500% rispetto alla lunghezza iniziale.

Le caratteristiche meccaniche di queste lamine sono le seguenti: $\underline{a} = 27\%$, $\underline{r} = 20 \text{ kg/mm}^2$ (viene indicato con \underline{a} l'allungamento a rottura, e con \underline{r} il carico di rottura).

Le lamine vengono sospese in un autoclave di acciaio inossidabile riscaldato a 70°. Si introduce aria, ad una pressione di 3 atm. Dopo 5 ore le lamine trattate hanno un contenuto in ossigeno perossidico di circa 0,03% in peso, corrispondente a 0,026 g/m² di superficie. ⁽¹⁾Le caratteristiche meccaniche delle lamine sono rimaste inalterate ($\underline{a} = 27\%$, $\underline{r} = 20 \text{ kg/mm}^2$).

Prolungando il riscaldamento a 70° sino a 7 ore, il contenuto in ossigeno perossidico raggiunge il 0,05 in peso (corri-

spondente a $g\ 0,044/m^2$); le proprietà meccaniche non si alterano notevolmente: $a = 27.8\%$, $r = 18.4\ kg/mm^2$.

Esempio 2

In un recipiente di vetro della capacità di circa 1 litro vengono sospese alla temperatura di $90^\circ C$ lamine di polipropilene aventi caratteristiche identiche a quelle dell'esempio precedente. Si introduce quindi, a pressione ambiente, una miscela di azoto e ossigeno contenente il 10% di ossigeno. Dopo 24 ore le lamine trattate hanno un contenuto in ossigeno perossidico di $0,02\%$ in peso ($0,017\ g/m^2$). Le proprietà meccaniche sono ancora inalterate ($a = 25\%$, $r = 20\ kg/mm^2$).

Esempio 3

Un campione di polipropilene amorfo, costituito dalla frazione estraibile con etere etilico del polimero greggio ottenuto polimerizzando il propilene secondo il procedimento descritto nel brevetto italiano 537.425 del 28/12/55, è stato stampato per pressofusione in lamine dello spessore di circa $0,20\ mm$. Tali lamine vengono sospese all'interno di un autoclave di acciaio inossidabile, che viene riscaldato fino alla temperatura di $70^\circ C$. Si introduce aria fino ad una pressione di 5 atmosfere. Dopo 7 ore le lamine trattate hanno un contenuto in ossigeno perossidico dello $0,48\%$. Il polipropilene iniziale impiegato aveva una viscosità intrinseca, determinata a 135° in tetralina, di $1,12\ cm^3/gr$, cor-

rispondente ad un peso molecolare medio di circa 38.000.

Il polipropilene perossidato ha una viscosità intrinseca di $0,92 \text{ cm}^3/\text{gr}$, corrispondente ad un peso molecolare medio di 28.300.

Esempio 4

In un recipiente di vetro della capacità di circa un litro viene posta alla temperatura di 85° una matassa di filo costituito da 16 bave di polipropilene prevalentemente isotattico, avente le seguenti caratteristiche meccaniche:

$\underline{a} = 30\%$, $\underline{r} = 5,4 \text{ g/den}$, titolo in denari = 87 (5,4 denari per bava). Si introduce quindi aria a pressione ambiente.

Dopo 14 ore il filo trattato ha un contenuto in ossigeno perossidico di $0,2\%$ in peso (corrispondente a $0,03 \text{ g/m}^2$ di superficie). Le proprietà meccaniche sono ora :

$\underline{a} = 23$, $\underline{r} = 5,3$.

Esempio 5

In un autoclave di acciaio inossidabile vengono sospese lamine di $0,2 \text{ mm}$ di spessore ottenute per stampaggio da un copolimero etilene-propilene (preparato p.c.s. secondo il procedimento descritto nella domanda di brevetto italiana numero di verbale di Milano 34598 del 23.12.55), avente una viscosità intrinseca, determinata in tetralina a 135° , di $2,77 \text{ gr/cm}^3$, corrispondente ad un peso molecolare di circa 152.000. Si riscalda a 80° e s'introduce aria fino alla pressione di 5 atm. Dopo 5 ore le lamine trattate hanno un

contenuto di ossigeno perossidico di 0,6% in peso. La viscosità intrinseca, determinata in tetralina a 135°, del copolimero perossidato è di 2,6 gr/cm³, corrispondente ad un peso molecolare di circa 138.000.

Esempio 6

Una lamina ottenuta da un alto polimero isotattico del propilene, e identica a quelle impiegate nelle operazioni di perossidazione degli esempi 1 e 2, viene immersa per 4 ore in metacrilato di metile liquido alla temperatura di 70°. La lamina viene quindi lavata con metanolo e seccata. Non si riscontra alcun aumento di peso, né variazioni delle caratteristiche meccaniche rispetto a quelle iniziali. Una lamina identica viene perossidata in superficie fino ad un contenuto in ossigeno perossidico di 0,05% in peso e quindi viene immersa in metacrilato di metile liquido, alla temperatura di 70°. Dopo 3 ore la lamina viene estratta e lavata con metanolo per eliminare piccole quantità di monomero aderenti alla superficie. Essa si presenta ora ricoperta da uno strato aderentissimo di polimetacrilato di metile; lo spessore è passato da 0,16 a 0,42 mm. L'aumento di peso percentuale è del 162%.

L'adesione dello strato di polimetacrilato è dovuta al fatto che parte delle catene polimere del metacrilato sono innestate sulla superficie del polipropilene.

Il prodotto ha le seguenti caratteristiche meccaniche:

$\underline{a} = 68.8\%$, $\underline{r} = 6,13 \text{ kg/mm}^2$. Il carico di rottura, riferito alla sezione iniziale della lamina prima della perossidazione, risulta di 16.2 kg/mm^2 , il che dimostra che lo strato di polimero innestato non ha aumentato la resistenza meccanica della lamina a trazione, ma ne ha aumentato l'allungamento a rottura.

Lo strato di polimetacrilato innestato sul polipropilene non contribuisce infatti alla resistenza meccanica del manufatto, se questo non viene sottoposto ad un adatto trattamento termico.

Esempio 7

Una matassa di filo di polipropilene come quello usato nell'esempio 4, perossidato in superficie fino ad un contenuto di ossigeno perossidico dello 0,2%, viene immersa in metacrilato di metile liquido alla temperatura di 75° .

Dopo 3 ore la matassa viene estratta, lavata con metanolo, ed essiccata. Si riscontra un aumento di peso del 38%, dovuto all'innesto superficiale di catene di polimetacrilato di metile.

Il filo così ottenuto ha le seguenti caratteristiche meccaniche:

$\underline{a} = 22\%$, $\underline{r} = 5 \text{ gr/den}$ (riferita al titolo prima dell'innesto).

Esempio 8

Una lamina stirata di un alto polimero prevalentemente iso-

tattico del propilene, perossidata in superficie fino ad un contenuto di 0,03% di ossigeno perossidico, presenta le seguenti caratteristiche meccaniche: $\underline{a} = 35\%$, $\underline{r} = 14 \text{ kg/mm}^2$.

Dopo immersione in stirolo per 24 ore a 70° e successivo lavaggio con metanolo, essa si presenta ricoperta da uno strato aderentissimo di polistirolo. L'aumento percentuale in peso, è di 163%. Lo spessore è aumentato da 0,10 mm a 0,4 mm.

Le caratteristiche meccaniche sono ora: $\underline{a} = 61,8\%$, $\underline{r} = 6,25 \text{ kg/mm}^2$. Riferita alla sezione iniziale della lamina, la resistenza risulta di $15,4 \text{ kg/mm}^2$.

Esempio 9

Una lamina come quella dell'es. precedente, stirata e perossidata in superficie fino ad un contenuto di ossigeno del 0,029%, viene immersa per 20 ore a 70° in acrilato di metile. La si lava quindi con metanolo, per eliminare piccole quantità di monomero assorbite fisicamente, e si riscontra che essa si è ricoperta di uno strato aderentissimo di poliacrilato di metile. L'aumento percentuale in peso è del 65%.

Lo spessore è aumentato da 0,16 a 0,24 mm.

Le caratteristiche meccaniche sono ora: $\underline{a} = 12\%$, $\underline{r} = 3 \text{ kg/mm}^2$.

Le lamine (come pure i fili) così trattate non sono più elettrizzabili per strofinio, come il polipropilene ordinario.

Questo effetto si osserva anche con tenori molto minori di acrilato di metile innestato.

Nei tre esempi che seguono si mostra che il polimero aderente ai manufatti, come ottenuto negli esempi precedenti, non è asportabile con i solventi ordinari del polimero tal quale. Ciò dimostra che l'aderenza non è un fatto puramente fisico, ma che si tratta effettivamente di un innesto di catene secondo il meccanismo indicato nella descrizione.

Esempio 10

Una matassa di filo di polipropilene prevalentemente isotattico, sottoposta ad estrazione con etere etilico per 24 ore per eliminare le piccole quantità di polipropilene amorfo eventualmente presente, viene perossidata come nell'es. 3, fino ad un contenuto in ossigeno dello 0,5%.

Le caratteristiche meccaniche del filo ottenuto sono le seguenti :

$\underline{a} = 21\%$, $\underline{r} = 6,1$ g/den.

La matassa viene ora immersa in stirolo, alla temperatura di 75°, per 24 ore. Dopo lavaggio con metanolo, il filo viene seccato ed immerso quindi per 2 ore in toluolo a 50° allo scopo di eliminare tutto il polistirolo non legato chimicamente alla superficie del filo.

Si lava quindi nuovamente con metanolo e si essicca.

L'aumento in peso riscontrato, dovuto al polistirolo innestato, è di circa 10%. Il prodotto presenta ora: $\underline{a} = 24\%$,

$\underline{r} = 6$ g/den.

Esempio 11

Una matassa di filo di polipropilene come quello dell'es. precedente viene perossidata in superficie come nell'es. 4, fino ad un contenuto di ossigeno perossidico di 0,2%. Le caratteristiche meccaniche sono: $\underline{a} = 16\%$, $\underline{r} = 5,75$ g/den. La matassa viene immersa per 3 ore a 75° in metacrilato di metile, lavata con metanolo ed essiccata. Viene quindi tenuta per 3 ore in acetone a 45°, allo scopo di eliminare la parte di polimetacrilato di metile non legata chimicamente alla superficie del filo. Dopo ulteriore lavaggio con metanolo ed essiccamento, si riscontra un aumento di peso, dovuto all'innesto di catene di polimetacrilato di metile, del 24%.

Il filo di polipropilene così modificato presenta: $\underline{a} = 23\%$, $\underline{r} = 4,5$ g/den.

Esempio 12

Una matassa di filo di polipropilene prevalentemente isotattico viene perossidata come nell'esempio 4, fino ad un contenuto in ossigeno perossidico di 0,2%. Le caratteristiche meccaniche del filo sono: $\underline{a} = 21\%$, $\underline{r} = 5,1$ gr/den. La matassa viene immersa per 15 ore a 75° in una miscela costituita da 60% di metacrilato di metile a 40% di toluolo; quindi viene lavata con metanolo ed essiccata. La si tiene poi per tre ore in acetone a 45°, allo scopo di eliminare la parte di metacrilato di metile non legata chimicamente alla superficie del filo. Dopo ulteriore lavaggio con me-

tanolo ed essiccamento, si riscontra un aumento di peso, dovuto all'innesto di catene di polimetacrilato di metile, del 21%. Il filo di polipropilene così modificato presenta le seguenti caratteristiche meccaniche:

$\underline{a} = 22\%$, $\underline{r} = 5,75$ gr/den.

Come si è già accennato, i polimeri innestati preparati come indicato negli esempi precedenti possono trovare interessanti applicazioni pratiche.

Le catene innestate sulla superficie modificano infatti notevolmente il comportamento del polimero idrocarburico, conferendo ad esso proprietà nuove e singolari, che possono variare in relazione al tipo di monomero usato per l'innesto ed alle condizioni in cui la reazione di innesto è condotta.

È per esempio possibile, come è dimostrato nei tre esempi che seguono, conferire agli alti polimeri lineari idrocarburici, che sono di per sé sostanzialmente refrattari alla tintura, la capacità di assorbire solidamente coloranti organici di tipo diverso.

Esempio 13

Il filato di polipropilene innestato con metacrilato di metile dell'esempio 11, viene dapprima lavato in bagno contenente 5 g di sapone neutro per litro, a 45°C per un'ora, poi sciacquato con acqua tiepida ed asciugato.

100 g del filato così trattato sono immersi in un bagno

di tintura, costituito da 3 litri di acqua tiepida e 4 g del colorante azoico disperdibile in acqua ottenuto da diazo di p-amminocetanilide e para-cresolo. Dopo circa un'ora a 70-75°C, il filato viene sciacquato ed asciugato. Si ottiene una tinta gialla brillante ed uniforme, di buone solidità generali. Un campione di filato da polipropilene tal quale, immerso nello stesso bagno di tintura nelle stesse condizioni rimane perfettamente incolore.

Esempio 14

5 g del colorante azoico ottenuto da diazo di p-nitroanilina ed etilossietilanilina, sotto forma di polvere disperdibile per tintura, vengono sospesi in 3 litri di acqua a 50°C. Nel bagno così preparato si introducono 100 g di filato di cui all'es. 13, previamente lavato come detto; si muove il materiale per 2 ore a 70-75°C, si scacqua e si asciuga.

Il filato risulta tinto di un bel rosso vivo di buona solidità.

Esempio 15

100 g dello stesso filato dell'es. 13, vengono tinti per 2 ore a 75°C in un bagno formato da 3 litri di acqua e da 5 g del colorante 1-ammino-4-metilamminoantrachinone, previamente reso disperdibile in acqua mediante disperdenti adeguati.

Dopo sciacquatura ed asciugamento, il materiale risulta tinto brillantemente in violetto.

In una prova di confronto, con un filato di polipropilene non innestato, nelle stesse condizioni non si ottiene praticamente tintura.

R I V E N D I C A Z I O N I

- 1) Procedimento per la preparazione di prodotti contenenti polimeri innestati, consistente nel perossidare manufatti formati da alti polimeri lineari del propilene e suoi copolimeri lineari ad alto peso molecolare con etilene, mettendo detti manufatti allo stato solido a contatto diretto con un gas contenente ossigeno molecolare, e nel provocare, per effetto dei gruppi perossidici esistenti in detti manufatti così perossidati, immersi, in condizioni di polimerizzazione, in monomeri polimerizzabili con meccanismo radicalico, la polimerizzazione dei monomeri stessi a catene polimere che si innestano chimicamente sulle catene polimere lineari del manufatto perossidato superficialmente.
- 2) Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che i manufatti vengono perossidati per azione dell'ossigeno molecolare a temperature comprese fra 60 e 120°C.
- 3) Procedimento come da riv. 2, caratterizzato dal fatto che la perossidazione viene condotta a temperatura comprese fra 60 e 90°C e limitata in modo da non avere una diminuzione sensibile del peso molecolare medio del polimero.

4) Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che la perossidazione viene eseguita con aria o con miscele contenenti dal 10 al 100% di ossigeno molecolare insieme con gas inerte, come l'azoto, a pressioni comprese fra la pressione normale e 10 atm.

5) Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che il manufatto sottoposto a perossidazione è costituito da un polimero cristallino isotattico del propilene e che la perossidazione è limitata essenzialmente alla superficie del manufatto.

6) Procedimento come da riv. 5, caratterizzato dal fatto che la perossidazione viene limitata in modo che il tenore di ossigeno del manufatto perossidato sia compreso fra 0,01 e 0,05 g/m².

7) Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che il manufatto soggetto a perossidazione è costituito da un alto polimero lineare del propilene avente peso molecolare superiore a 20.000.

8) Procedimento come da riv. 1 in cui il manufatto sottoposto a polimerizzazione è costituito da un polimero lineare amorfo del propilene.

9) Procedimento come da riv. 1, caratterizzato dal fatto che il manufatto sottoposto a perossidazione è formato da un copolimero lineare amorfo ad alto peso molecolare del propilene con etilene.

10) Procedimento secondo la riv. 1, caratterizzato dal fatto che il manufatto sottoposto a perossidazione è un copolimero lineare amorfo del propilene con etilene, a peso molecolare medio superiore a 20.000.

11) Procedimento come da riv. 5, caratterizzato dal fatto che il manufatto sottoposto a perossidazione è costituito da fogli, fili e simili prodotti nella loro forma definitiva per l'impiego.

12) Procedimento come da riv. precedenti caratterizzato dal fatto che i manufatti costituiti da polimeri amorfi del propilene e da copolimeri propilene-etilene sono sotto forma di fogli, lamine sottili ed altri corpi a superficie elevata e che la perossidazione interessa anche gli strati interni.

13) Polimeri solidi, cristallini, prevalentemente isotattici del propilene, perossidati prevalentemente in superficie, e contenenti ossigeno perossidico in proporzioni inferiori a 0.1 g/m^2 di superficie.

14) Procedimento come da riv. i in cui la polimerizzazione dei monomeri polimerizzabili con meccanismo radicalico e l'innesto delle catene polimere risultanti sulle catene polimere lineari del manufatto perossidato vengono ottenuti per prolungata immersione del manufatto nel monomero polimerizzabile allo stato di gas, di liquido o di soluzione.

15) Procedimento come da riv. precedente caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese fra $40-100^\circ\text{C}$.

preferibilmente fra 50 e 80°C.

16) Procedimento come da riv. 12, caratterizzato dal fatto che il monomero polimerizzabile con meccanismo radicalico è scelto fra i composti vinilici e vinilidenici come i metacrilati alchilici, gli acrilati alchilici, lo stirolo o loro miscele.

17) Procedimento come da riv. 13, caratterizzato dal fatto che il monomero polimerizzabile con meccanismo radicalico è scelto nel gruppo comprendente il metacrilato di metile e l'acrilato di metile.

18) Impiego del procedimento di cui alle riv. precedenti nella preparazione di manufatti aventi proprietà adsorbenti e suscettibili di assorbire coloranti, inchiostri ecc. da soluzioni.

19) Impiego del procedimento di cui alle riv. precedenti per ottenere da filati e da altri manufatti, costituiti da alti polimeri lineari del propilene, prodotti aventi le proprietà di adsorbire l'umidità e di non assumere cariche elettrostatiche.

20) Manufatti da alti polimeri lineari del propilene e da copolimeri ad alto peso molecolare del propilene con l'etilene contenenti innestate catene polimere ottenute da monomeri vinilici e vinilidenici.

21) Filati, lamine o pellicole da alti polimeri isotattici del propilene contenenti innestate catene polimere ottenute

da monomeri vinilici e vinilidenici.

22) Manufatti come da riv. 19 e 20, in cui le catene polimeriche innestate sono ottenute da acrilato di metile, metacrilato di metile, stirolo.

- (1) A pagina 9, riga 21, dopo la parola "superficie." inserire le seguenti parole: "(In questo e negli esempi seguenti il tenore indicato di ossigeno è quello presente sotto forma di gruppi perossidici, considerando due atomi di ossigeno per ciascuno di detti gruppi.)"

MILANO,