

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

154
BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **612366**

- classe

U 244

C 08 f

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Enrico Beati e Febo Severini

Data di deposito: 2 luglio 1959

Data di concessione: 9 novembre 1959

Procedimento per la rapida perossidazione di polimeri alfa-olefinici e articoli formati da questi polimeri

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la perossidazione rapida di polimeri alfa-olefinici, in particolare di polimeri del propilene e del butene, e alla preparazione di articoli formati dai polimeri così perossidati.

In precedenti brevetti a nome della Richiedente si sono descritti diversi procedimenti di perossidazione di polimeri alfa-olefinici, che prevedevano essenzialmente la perossidazione in superficie di manufatti solidi ottenuti per stampaggio di poli-alfa-olefine isotattiche cristallizzabili e la perossidazione omogenea estesa a tutta la massa delle poli-alfa - olefine parzialmente cristalline.

Secondo questi metodi, si impiegavano lamine o fili di alti polimeri a struttura prevalentemente isotattica del propilene e butene - 1 ottenuti per polimerizzazione delle olefine in presenza di composti di metalli di transizione e di composti alluminio - organici.

Nei brevetti in questione si descrivevano le numerose applicazioni realizzabili coi materiali perossidati e in particolare la possibilità di innestare sulla loro superficie catene polimere di monomeri diversi alterando le caratteristiche delle superfici dei manufatti, e l'ottenimen-

to di composizioni polimere dotate di particolari caratteristiche meccaniche.

Il tempo necessario per effettuare la reazione di perossidazione secondo i precedenti metodi era piuttosto elevato e generalmente superiore alle 4 ore anche impiegando come ossidante aria alla pressione di alcune atmosfere ad una temperatura compresa fra 40° e 100°.

E' stato ora sorprendentemente trovato che i polimeri alfa-olefinici costituiti prevalentemente da macromolecole a struttura isotattica, allo stato solido abbastanza suddiviso si perossidano in tempi straordinariamente brevi, a temperatura inferiore a 100° C, usando come agente perossidante una corrente di aria che contiene piccolissime quantità di un composto idroperossidico volatile. Risultano così facilmente perossidabili il polipropilene isotattico allo stato di polvere o il polibutene, residuo all'estrazione eterica, isotattico allo stato di lamine sottili. Secondo uno degli aspetti salienti della presente invenzione, è ora possibile perossidare in maniera omogenea miscugli di polimero isotattico ed atattico, come p. es. polibutene, costituiti dal 30% di polimero atattico e dal 70% di polimero isotattico o a stereoblocchi.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

Poiché in questo ultimo caso é possibile separare mediante estrazione con etere la parte amorfa da quella cristallina abbiamo a disposizione un metodo comando per la preparazione di derivati perossidici di poli - alfa - olefine attattiche fin'ora non preparabili senza ricorrere al metodo della ossidazione con cumene. Il processo di perossidazione può essere applicato a tutte le poli-alfa - olefine in forma suddivisa purché i materiali non fondano completamente né abbiano forte tendenze ad aggrumarsi a temperature inferiori a 60° - 70°

Nei polimeri altamente cristallini, anche alla temperatura di perossidazione, la reazione avviene prevalentemente nella parte amorfa ed alla superficie dei cristalli mentre nei polimeri a stereoblocchi aventi limitata cristallinitá (ad es. polibuteni) la perossidazione procede in modo sufficientemente omogeneo interessando praticamente tutte le macromolecole di polimero.

E' stato possibile preparare composizioni polimere dello stirolo aventi elevata resistenza all'urto impiegando derivati perossidici del polibutene preparati secondo il procedimento in oggetto, realizzando gli stessi risultati ottenuti con l'impiego di poli-alfa-olefine perossidate con i procedimenti in soluzione o a secco descritti in altri brevetti della richiedente.

I polimeri perossidati cosí ottenuti sono particolarmente adatti per realizzare la reazione di innesto con monomeri diversi. Infatti la regolare e omogenea distribuzione dell'ossigeno perossidico garantisce una altrettanto regolare distruzione delle catene polimere dei monomeri innestati. Tale innesto può essere realizzato spontaneamente a caldo ad una temperatura compresa fra 40° e 100° C ponendo il polimero a contatto col monomero da innestare.

Polimeri a innesto cosí ottenuti si prestano a particolari applicazioni. Per esempio il polipropilene innestato con poliacrilato di metile é solubile allo stato fuso nel polipropilene isotattico (residuo all'estrazione eptanica) per cui si ottiene una miscela omogenea che può essere filata formando dei filati cri-

stallini, orientabili per stiro, che presentano certe caratteristiche, ad es. comportamento rispetto ai coloranti, diverse da quelle dei filati ottenuti dal solo polipropilene isotattico.

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

Il polimero da perossidare sotto forma ad esempio di gruppi porosi o polvere, mantenuto ad una temperatura compresa fra 40° e 100° viene sottoposto all'azione di miscele gassose contenenti ossigeno fatte prima gorgogliare in un composto perossidico volatile liquido o disciolto. Il composto perossidico da impiegare può essere scelto fra gli idroperossidi come ad esempio il terziario - butil - idroperossido o fra composti perossidici a funzione mista (perossidica e idroperossidica) come ad esempio il perossido di metil - etilchetone. Possono essere impiegati anche perossidi veri e propri come il dibutil perossido o anche perestere come il terziario butil peacetato o terziario butil perbonzoato.

Il composto perossidico attraverso cui si fa gorgogliare la corrente gassosa deve essere tenuto ad una temperatura piuttosto bassa (alla quale la sua tensione di vapore é di meno di 1 mm. di Hg) in modo da ridurre il consumo di perossido trasportata dalla corrente gassosa.

E' bene preriscaldare la miscela gassosa contenente il composto perossidico prima che questa venga a contatto col materiale da ossidare. 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 la applicazioni di innesto considerate nel presente brevetto é sufficiente, nel caso di polveri di polipropilene isotattico, perossidare il polimero fino ad un contenuto di ossigeno fissato sotto forma di gruppi perossidici di 0,05 - 0,5%. Quantitá cosí esegue di ossigeno attivo sono d'altra parte piú che sufficienti per innescare una polimerizzazione di monomeri vinilici generando catene polimere che risultano in gran parte innestate al polimero perossidato.

Nel caso invece di gruppi di floccchi costituiti di polibutene isotattico o di un miscuglio di polimero isotattico e atattico, la quantità di ossigeno perossidico da fissare perché si abbia un materiale utile per l'ottenimento di composizioni polimere dello stirolo aventi elevata resistenza all'urto, deve essere compresa fra 0,2 - 0,8%.

I polimeri perossidati possono essere impiegati per la produzione di polimeri innestati e la reazione di innesto può essere effettuata in maniera diversa a seconda dello scopo che si vuol ottenere.

Se ad esempio si vuole ottenere della polvere di polipropilene innestato con un monomero, basterà sospendere la polvere perossidata nel monomero in presenza o meno di un solvente che aiuti a mantenere fluida la massa ad una temperatura in genere superiore a 40° C.

Raggiunto il grado di innesto voluto la polvere viene separata dal monomero, lavata con solventi per eliminare il monomero e l'omopolimero eventualmente presente e poi essiccata.

Per ottenere ad esempio composizioni polimere dello stirolo aventi elevata resistenza all'urto si polimerizza in blocco o in perle la soluzione ottenuta sciogliendo la polialfa - olefina perossidata a contatto dello stirolo monomero. Il procedimento secondo l'invenzione presenta perciò numerosi vantaggi fra i quali è bene mettere particolarmente in rilievo: la rapidità della reazione, il suo svolgimento a bassa pressione, il minor consumo di catalizzatore e la facilità colla quale si può purificare la massa di polimero trattato (basta un lavaggio con acetone o con corrente di azoto). È interessante notare, a proposito della reattività, che in genere è sufficiente innescare la reazione con un flusso di corrente di aria contenente, ad es., terz. butilidroperossido, e poi sospendere la corrente quando si è raggiunto un contenuto di ossigeno sotto forma di gruppi perossidici dello 0,1%. La reazione prosegue poi da sé. I polimeri perossidati col procedimento secondo l'invenzione offrono, in più, il vantaggio di prestarsi in maniera sorprendente a cer-

te applicazioni. Ad esempio, le mescole di filatura ottenute da polipropilene innestato con pollacrilato di metile e da polipropilene isotattico non perossidato, danno fibre altamente ricettive ai coloranti. Il polibutene perossidato secondo l'invenzione e innestato con stirolo, permette ora la preparazione di composizioni di polistirolo antiurto, con proprietà particolarmente riproducibili, in cui è facilmente dosabile e regolabile il contenuto di isotattico e atattico.

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

a) Si impiegano g 50 di polvere di un alto polimero del propilene, prevalentemente isotattico, residuo alla estrazione eptanica in Kumagawa avente una viscosità intrinseca $[\eta] = 0,99$ determinata a 135° in tetralina.

La polvere viene posta in un recipiente di vetro tubolare riscaldato a 90° che porta sul fondo un setto poroso di vetro per favorire la diffusione della miscela gassosa ossidante attraverso tutta la massa. Si impiega come miscela ossidante una corrente di aria (30 l/ora) che trascina gr 0,165 per ora di terziario butile idroperossido pratico per gorgogliamento attraverso il liquido tenuto alla temperatura di 2° - 3° C.

Dopo 2 ore s'interrompe la reazione e per asportare l'eventuale traccia di perossido adsorbito si può lavare il materiale a fondo con acetone.

Le polveri secche hanno un contenuto in ossigeno perossidico dello 0,2% ed una viscosità intrinseca di 0,57. Prolungando il tempo di reazione sino a 3 ore il contenuto in ossigeno perossido raggiunge lo 0,3%. La quantità di idroperossido di terziario butile non recuperabile è di 0,1 g nel primo caso.

B) g 25 di questa polvere di polipropilene perossidato vengono so-

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60

65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120

spesi in cc 175 di acrilato di metile alla tempera di 75° in un recipiente di vetro chiuso, da cui é stata eliminata l'aria mediante ripetuti lavaggi con azoto.

Dopo 4 1/2 ore si sospende la reazione, si diluisce con acetone per favorire l'eliminazione dell'omopolimero e del monomero e si filtra. Dopo ulteriore lavaggio con acetone della polvere di polipropilene innestata ed essiccamento si riscontra un aumento di peso dovuto all'innesto di catene di poliacrilato di metile del 16%.

c) g 25 dello stesso polipropilene perossidato vengono sospesi in una miscela costituita da 175 cc di acetone e 175 cc di acrilato di metile alla temperatura di 75° in un recipiente di vetro chiuso da cui é stata eliminata l'aria mediante ripetuti lavaggi con azoto. Dopo sei ore e quarante minuti si sospende la reazione, si filtra e la polvere dopo ripetuti lavaggi con acetone viene essiccata. L'aumento di peso dovuto all'innesto di catene di poliacrilato di metile é del 27%.

Esempio 2

a) Si opera come nell'esempio 1 ma impiegando g 60 di un polimero ottenuto per polimerizzazione del butene - 1 in presenza di composti di metalli di transizione e di composti alluminio organici, privato degli olii per lavaggio con acetone e avente la seguente composizione: polibutene atattico 30% (estraibile con etere), 70% polibutene isotattico residuo all'estrazione eterea. La viscosità intrinseca iniziale del prodotto determinato a 75° in toluolo é di $[\eta] = 3,34$. Dopo 6 ore si interrompe la reazione di perossidazione. I grumi dopo lavaggio con acetone ed essiccamento hanno un contenuto in ossigeno perossidico di 0,36% e una viscosità intrinseca di 1,55.

b) g 12 di questo polibutene perossidato vengono disciolti in g 88 di stirolo e la soluzione é riscaldata per 48 ore a 90°. Si ottiene una massa bianca lavorabile facilmente al tornio avente una resistenza all'urto maggiore di 100 kg.cm/cm² e una durezza Rockwell scala R di

La resistenza all'urto indicata in questo esempio é misurata con un pendolo di Charpy su provini non intagliati di 3 x 12,75 x 125 mm con una macchina a pendolo di Charpy.

Esempio 3

a) g 50 di un alto polimero del propilene isotattico, residuo all'estrazione eptanica, avente una viscosità intrinseca di 3,72 determinata in tetralina a 135° viene perossidata come descritto nell'esempio 1. Dopo quattro ore si interrompe la perossidazione e il prodotto perossidato, dopo lavaggio con acetone ed essiccamento, ha un contenuto in ossigeno perossidico di 0,2% ed una viscosità intrinseca di 0,99 determinata in tetralina a 135°.

b) g 27 di questo polipropilene perossidato vengono sospesi in una miscela costituita da 50 cc di acetone e 200 cc di acrilato metile alla temperatura di 75° in un recipiente di vetro da cui é stata eliminata l'aria mediante ripetuti lavaggi con azoto. Dopo 4 ore e quaranta primi si sospende la reazione, si filtra e la polvere dopo ripetuti lavaggi con acetone viene essiccata. L'aumento di peso dovuto all'innesto di catene di poliacrilato di metile é del 56%.

Esempio 4

g 10 dello stesso polipropilene innestato dell'esempio 3 a) vengono mescolati con g 40 di un polipropilene residuo alla estrazione eptanica avente una viscosità intrinseca di 1,9. La miscela avente un contenuto percentuale in poliacrilato di metile del 7,2%, viene filata con apparecchiatura di laboratorio per la filatura per fusione nelle condizioni seguenti:

temperatura di estrazione 230° C
pressione 3 kg/cm²
velocità di avvolgimento 300 mt/min

Le fibre ottenute eventualmente stirate, vengono trattate con una soluzione N/10 di potassa all'ebollizione fino ad ottenere una parziale saponificazione del poliacrilato di metile innestato.

Esempio 5

G 15 di filato dell'esempio 4 ven-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

gono tenute per un'ora alla ebollizione in un bagno formato da 1 litro di acqua acidulata con acido acetico e 30 g di rosso Astrazon 6 B. Dopo sciacquatura ed asciugamento il filato risulta tinto di un bel rosso vivave di buona solidità.

RIVENDICAZIONI

10

1. Procedimento per la perossidazione di alti polimeri lineari di alfa - olefine, piú particolarmente di polipropilene e polibutene ottenuti a bassa pressione con catalizzatori stereospecifici, caratterizzato dal fatto che gli alti polimeri lineari di alfa-olefine allo stato suddiviso sono messi a contatto diretto con un gas contenente ossigeno molecolare ed un composto perossidico volatile scelto fra gli idroperossidi, i perossidi ed i peresteri.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il materiale polimero viene perossidato a temperatura compresa fra 40 e 100° C per azione dell'aria contenente vapori di terziario butile idroperossido.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che il materiale in polvere é costituito da un polimero isotattico del propilene e che la perossidazione é condotta in modo che il tenore di ossigeno nel prodotto perossidato sia compreso fra 0,05 e 0,5%.

4. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui si impiega un polimero del butene - 1 greggio, costituito da una miscela di polimero atattico, e di polimero parzialmente isotattico ed a stereoblocchi.

5. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, in cui si impiega un polimero del butene - 1 costituito da polimero isotattico e da polimero a stereoblocchi.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5, caratterizzato dal fatto che la perossidazione é condotta in modo che il tenore di ossigeno nel polibutene perossidato sia compreso fra 0,1 e 1%.

7. Polimeri del propilene e del butene - 1, perossidati conforme-

60

mente al procedimento di cui alle rivendicazioni precedenti.

8. Impiego dei polimeri secondo la rivendicazione 7, per l'innesto di catene polimeriche risultanti dalla polimerizzazione di monomeri polimerizzabili con meccanismo radicalico, effettuate per sospensione, dissoluzione o rigonfiamento del polimero perossidato nel monomero polimerizzabile allo stato di liquido o di soluzione.

9. Procedimento come da rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese fra 40° e 100° C.

10. Procedimento come da rivendicazioni 8 e 9, caratterizzato dal fatto che il monomero polimerizzabile con meccanismo radicalico é scelto fra i composti vinilici o vinilidenici come i metacrilati alchilici, gli acrilati alchilici, lo stirolo.

11. Procedimento come da rivendicazioni 8 e 9 in cui la polimerizzazione a innesto dello stirolo viene condotta in presenza di un polimero del butene - 1 costituito da una miscela di polibutene atattico e polibutene isotattico.

12. Composizione polimera dotata di elevata resistenza all'urto costituita da un polimero dello stirolo innesto ad un polimero del butene - 1 lineare che é una miscela di polimero atattico ed isotattico.

13. Composizione polimera dotata di elevata resistenza all'urto come da rivendicazione 12 contenente dal 5 al 20% sul peso del polimero stirolico, di polimero olefinico lineare.

14. Polveri di polipropilene isotattico preparate secondo il procedimento di cui alle rivendicazioni da 1 a 3, e aventi proprietá adsorbenti e suscettibili di adsorbire coloranti, inchiostri ecc. da soluzioni.

15. Miscele di filatura costituite da polipropilene cristallino e polipropilene perossidato e innestato con catene polimere.

16. Fibre tessili, fiocco, filati semplici o voluminosi, altamente ricettivi ai coloranti, ottenuti dalle miscele di filatura secondo la rivendicazione precedente.

120