

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 640015

Classe

U 307

C08f

Montecatini - Soc. Gen. per l'Ind. Min. e Chimica a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Enrico Beati e Febo Severini

Data di deposito: 30 giugno 1960

Data di concessione: 21 maggio 1962

Procedimento per la preparazione di copolimeri ad innesto da polimeri, lineari amorfi e non cristallizzabili delle alfa olefine, o da copolimeri delle stesse fra loro e/o con etilene

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la preparazione di copolimeri a innesto.

5 Più particolarmente la presente invenzione si riferisce ad un procedimento di perossidazione rapida in sospensione acquosa di polimeri o copolimeri, lineari, amorfi e non cristallizzabili delle alfa olefine e ad un procedimento in soluzione
10 o in sospensione acquosa per la produzione di copolimeri a innesto.

Procedimenti di perossidazione di polimeri alfa olefinici amorfi sono noti. Secondo uno di questi metodi, la reazione di perossidazione viene effettuata facendo agire ossigeno, o gas contenenti ossigeno molecolare, su soluzioni del polimero in un solvente auto ossidabile, come ad esempio cumene in presenza di metanolo. Il
15 polimero perossito viene successivamente isolato per precipitazione in metanolo della miscela grezza di reazione e purificato mediante ridissoluzione e riprecipitazione.

25 E' pure noto un procedimento di preparazione di derivati perossidici di polimeri amorfi senza effettuare la perossidazione in soluzione.

In questo procedimento, il quale è particolarmente adatto per polimeri alfa olefinici costituiti prevalentemente da macromolecole a struttura isotattica, la reazione di perossidazione viene effettuata facendo agire sulla sostanza allo stato solido abbastanza suddiviso e a temperatura
30 inferiore a 100° C, una corrente d'aria

contenente piccolissime quantità di un composto perossidico volatile. Dei miscugli di polimero atattico ed isotattico perossidati contemporaneamente, è possibile separare la parte amorfa da quella
40 cristallina mediante estrazione con solvente (ad esempio con etere) nel caso del polipropilene e del polibutene.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che i polimeri amorfi non cristallizzabili delle olefine si perossidano in tempi assai brevi anche in assenza di composti perossidici come iniziatori, facendo agire a temperature inferiori a 100° C e a pressioni comprese fra 1 e 20 atm, un gas
45 contenente ossigeno molecolare, sul polimero disperso e sospeso in acqua.

I polimeri perossidati così ottenuti sono particolarmente adatti per realizzare la reazione di innesto con monomeri polimerizzabili per via radicalica ponendo il polimero perossidato a contatto del monomero da innestare ad una temperatura
50 compresa tra i 30° ed i 100° C.

Oggetto del presente trovato è quindi
60 un procedimento per la preparazione di copolimeri ad innesto da polimeri lineari amorfi e non cristallizzabili di alfa olefine o da copolimeri delle stesse fra loro e/o con etilene, procedimento caratterizzato dal fatto che una sospensione acquosa di detti polimeri, rispettivamente o copolimeri, viene sottoposta, ad una temperatura compresa tra 40° e 200° C e una
65 pressione tra 1 e 20 atm, all'azione di un
70

- gas contenente ossigeno molecolare, provocando susseguentemente, per effetto dei gruppi perossidici formatisi, la polimerizzazione in emulsione o soluzione di monomeri polimerizzabili per via radicalica e l'innesto delle catene polimere risultanti su quelle lineari del polimero perossidato.
- La reazione di perossidazione può venire effettuata, secondo la presente invenzione, preferibilmente aggiungendo al mezzo disperdente, cioè all'acqua, un agente tensio attivo.
- Quale gas contenente ossigeno molecolare, si impiega preferibilmente l'aria.
- Il procedimento di perossidazione, viene preferibilmente effettuato nella seguente maniera: il polimero da perossidare sotto forma di granuli di piccole dimensioni viene posto in un recipiente munito di agitatore rotativo in cui si trova acqua contenente disciolto un composto tensio attivo come ad esempio un alchil solfato o un alchilarilsulfonato.
- Si scalda fino alla temperatura voluta e quindi si introduce l'aria o la miscela gassosa contenenti ossigeno.
- Un aumento di pressione al di sopra di quella atmosferica riduce il tempo di perossidazione. Il tempo necessario per raggiungere il grado di perossidazione voluto dipende dalle condizioni in cui si effettua la reazione e dalla pressione parziale di ossigeno nella miscela gassosa. In genere per le applicazioni di innesto cui sono destinati i prodotti preparati secondo il presente trovato è sufficiente fissare sul polimero sotto forma di gruppi perossidici ed idroperossidici quantità di ossigeno comprese fra 0,5 e 1% e questo risultato può essere raggiunto in tempi di reazione assai brevi.
- Quali polimeri amorfi non cristallizzabili che possono venire perossidati, secondo il procedimento oggetto della presente invenzione, si possono citare il polipropilene, il polibutene, il polimetilpentene, il poliesene, oppure i copolimeri dell'etilene col propilene, ecc.
- Preferibilmente, tali polimeri amorfi hanno un peso molecolare superiore a 10.000.
- Nel caso si usino polimeri amorfi che si comportano come liquidi ad altissima viscosità alla temperatura di perossidazione, il procedimento oggetto della presente invenzione presenta numerosi vantaggi rispetto alla tecnica nota e soprattutto la rapidità ed omogeneità della reazione che decorre anche senza aggiunta di sostanze estranee agenti da iniziatori che forniscono radicali liberi.
- I polimeri perossidati così ottenuti si prestano bene per essere impiegati per la produzione di polimeri innestati ed in particolare di loro emulsioni, costituite dalla dispersione di un copolimero ad innesto avente un contenuto di poli alfa olefina tra il 10% ed il 60%, preferibilmente, nel caso del polibutene, il 40%.
- Quali monomeri polimerizzabili con meccanismo radicalico che possono venire innestati sui polimeri perossidati citiamo fra altri i composti vinilici, dienici o vinilidenici come lo stirolo, il butadiene 1,3 e l'isoprene. Anche miscele di questi composti possono venire impiegati con successo.
- Così ad esempio nel caso della produzione di copolimeri costituiti da polistiroli innestati su poli alfa olefine, queste ultime perossidate vengono trattate con il monomero stirolo in modo di ottenere una pasta, che dopo aggiunta di un emulsionante può essere emulsionata in acqua e poi riscaldate per decomporre gruppi perossidici in radicali liberi che provocano la polimerizzazione e l'innesto del polistirolo sulle poli alfa olefine.
- Gli esempi che seguono illustrano il presente trovato in una delle sue forme preferite di esecuzione ma si intende che varianti esecutive potranno essere apportate senza uscire dall'ambito di protezione del presente brevetto.
- ### ESEMPIO 1
- G. 30 di polipropilene testa-coda, amorfo non cristallizzabile avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30° C di 0,89, ottenuto per estrazione eterea da un residuo dall'estrazione acetonica di un grezzo di polimerizzazione del propilene preparato secondo il procedimento descritto nel brevetto italiano No. 537.425, viene introdotto, sotto forma di granuli, in un autoclave di acciaio inossidabile fornito di agitatore rotativo insieme con g 600 di acqua contenenti disciolti g 3 di lauril solfato sodico commerciale. Si mette in funzione l'agitatore e si scalda fino a 90° C quindi si pompa aria nel reattore fino a raggiungere la pressione di 15 atm. Dopo 5 ore si interrompe la reazione e il polimero perossidato che galleggia sulla soluzione saponosa, viene separato e purificato per lavaggio a fondo con acqua e quindi seccato, pesato ed analizzato per determinare la quantità di ossigeno fis-

sata sotto forma di gruppi -O-O-. Si ottengono così g 30 di polimero secco avente un contenuto in ossigeno perossidico di 0,40% e una viscosità intrinseca di 0,46
5 determinata in toluolo a 30° C.

ESEMPIO 2

Si opera come nell'esempio 1 impiegando g 30 di polibutene testa-coda amorfo non cristallizzabile avente viscosità intrinseca, di 0,76, determinata in toluolo a 30° C, ottenuto per estrazione eterea da un residuo dell'estrazione acetonica di un
15 grezzo di polimerizzazione del butene - 1 preparato secondo il procedimento descritto nel brevetto italiano No. 537.435. Dopo 1 h e 30' si interrompe la reazione e il polimero perossidato viene lavato a
20 fondo con acqua, seccato ed analizzato. Si ottengono g 30 di polimero perossidato secco aventi un contenuto in ossigeno perossidico del 0,38% e una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30° C di
25 0,38.

ESEMPIO 3

Si opera come nell'esempio 1 ma impiegando g 30 di un copolimero etilene-propilene contenente 45 moli % di etilene e 55 moli % di propilene, preparato secondo il procedimento descritto nel brevetto italiano No. 554.803 avente una viscosità
35 intrinseca determinata in toluolo a 75° C di 2,03. Dopo 2 ore si interrompe la reazione e il polimero viene lavato a fondo con acqua seccato ed analizzato. Si ottengono g 30 di polimero perossidato secco
40 avente un contenuto in ossigeno perossidico di 0,24% e una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30° C di 0,91.

ESEMPIO 4

g. 32 di polibutene amorfo non cristallizzabile perossidato secondo il procedimento illustrato nell'esempio 2 avente un contenuto di ossigeno perossidico di 0,38% e una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30° C di 0,38, vengono lasciati a contatto di g 48 di stirolo per 15
50 ore a temperatura ambiente in atmosfera di anidride carbonica. La massa viene quindi mescolata con una bacchetta di vetro fino ad ottenere una pasta omogenea alla quale, sempre agitando, vengono aggiunti g 6 del prodotto costituito da una miscela di fenolo ossietilato e alchilaril-sulfonato sodico, g 0,2 di antischiama si-
60

liconico e lentamente g 85 di acqua deionizzata. La miscela ottenuta viene omogeneizzata facendo agire per 5 minuti un emulsionatore in atmosfera di gas inerte e l'emulsione così ottenuta viene posta in
65 un pallone immerso in un bagno di olio di vasellina e munito di agitatore e refrigerante operando in atmosfera di gas inerte. Mantenendo la massa in forte agitazione si lascia salire la temperatura del bagno fino a 90° C. Dopo 5 ore poichè la reazione di polimerizzazione a innesto è già praticamente completa si interrompe l'agitazione e si scaricano g 160 di lattice contenente il 50% di materiale polimero emulsionato sottoforma di particelle di forma sferica aventi dimensioni comprese fra 0,1 e 0,05 μ misurate al microscopio elettronico. Il polimero emulsionato contenente il 60% di polistirolo ha una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30° C di 0,89.

L'emulsione ottenuta non ha tendenza a smistarsi e può essere usata per la produzione di vernici. Infatti stesa in strato sottile su una lastra ad esempio di legno, di metallo o di vetro fornisce, dopo evaporazione dell'acqua, un film pressochè trasparente e continuo privo di screpolature e fessurazioni.

Le emulsioni così preparate possono essere impiegate per l'appretto dei tessuti o per l'ottenimento di vernici.

ESEMPIO 5

In un autoclave a scosse della capacità di 0,6 si pongono g 34 di un copolimero etilene-propilene perossidato secondo il procedimento illustrato nell'esempio 3 avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30° C di 0,9 e un contenuto in ossigeno perossidico di 0,24%, rigonfiati con g 205 di benzolo. Si elimina dal reattore l'aria dopo ripetuti lavaggi con azoto e si introducono g 190 di 1,3-butadiene. Si scalda a 90° C e dopo 16 h si interrompe la reazione e si introducono nel reattore 50 cc di una soluzione in benzolo all'1% di fenil beta naftalamina. Dopo raffreddamento si scarica la miscela di reazione che si presenta sottoforma di una massa gelatinosa dalla quale dopo precipitazione con metanolo ed essiccamento si ottengono g 56 di materiale contenente il 39,2% di butadiene. La composizione polimera così ottenuta viene trattata con la seguente miscela eseguita a 30° C per 20' con i seguenti ingredienti:

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

	fenilbetanaftalina	1 parte
	acido stearico	2,5 »
	ossido di zinco	5,0 »
	difenilguanidina	0,1 »
5	N-ossidietilenbenzotiazol-2-sulfonamide	0,7 »
	zolfo	1,5 »

10 La vulcanizzazione viene effettuata a 150° C per 30' alla pressione di 50 atm.

Prove di trazione eseguite a 23° C con una velocità di 500 mm/1' hanno dato i seguenti risultati:

15	Allungamento a rottura	Carico a rottura
	%	Kg/cm ²
	560	23,0

20 L'impiego di cariche rinforzanti consente di ottenere gomme vulcanizzate con maggior durezza ed aumentati carichi di rottura.

25 RIVENDICAZIONI

30 1. - Procedimento per la preparazione di copolimeri ad innesto da polimeri lineari amorfi e non cristallizzabili di alfa olefine o da copolimeri delle stesse fra loro e/o con etilene, caratterizzato dal fatto che una sospensione acquosa di detti polimeri, rispettivamente copolimeri, viene sottoposta, ad una temperatura compresa tra 40° e 200° C ed una pressione tra 1 e 20 atmosfere, all'azione di un gas contenente ossigeno molecolare; provocando susseguentemente, per effetto dei gruppi perossidici formati, la polimerizzazione di monomeri polimerizzabili per via radicalica e l'innesto delle catene polimere risultanti su quelle lineari del polimero perossidato.

45 2. - Procedimento come in 1 per la perossidazione di alti polimeri lineari di alfa olefine e di copolimeri delle stesse fra loro e/o con etilene, amorfi non cristallizzabili, caratterizzato dal fatto che la perossidazione viene eseguita facendo agire l'ossigeno molecolare o gas che ne contengono sul polimero sospeso in acqua od in una soluzione acquosa diluita di una sostanza tensio attiva.

50 3. - Procedimento come in 2, caratterizzato dal fatto che la perossidazione viene eseguita con aria.

55 4. - Procedimento come in 2 caratterizzato dal fatto che la perossidazione viene condotta a temperature comprese fra 50 e 100° C.

5. - Procedimento come in 2 caratterizzato dal fatto che la perossidazione viene eseguita in modo che il tenore di ossigeno del polimero perossidato sia compreso fra 0,05 e 2%.

6. - Procedimento come in 2 caratterizzato dal fatto che il polimero perossidato è un polimero lineare amorfo non cristallizzabile ad alto peso molecolare del propilene.

7. - Procedimento come in 2 caratterizzato dal fatto che il polimero perossidato è un polimero lineare amorfo non cristallizzabile ad alto peso molecolare del butene-1.

8. - Procedimento come in 2 caratterizzato dal fatto che il polimero perossidato è un copolimero lineare amorfo non cristallizzabile del propilene con etilene.

9. - Procedimento come in 2 caratterizzato dal fatto che i polimeri impiegati sono polimeri lineari amorfi non cristallizzabili con peso molecolare superiore a 10.000.

10. - Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione del monomero polimerizzabile per via radicalica viene effettuata in emulsione.

11. - Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione del monomero polimerizzabile per via radicalica viene effettuata in soluzione.

12. - Procedimento come in 1 in cui la polimerizzazione dei monomeri polimerizzabili con meccanismo radicalico e l'innesto delle catene polimere risultanti sulle catene lineari del polimero perossidato vengono ottenuti impiegando polimero rigonfiato in un adatto solvente.

13. - Procedimento come da rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese fra 40 e 150° C e preferibilmente fra 60 e 100° C.

14. - Procedimento come da rivendicazione 12 caratterizzato dal fatto che il monomero polimerizzabile con meccanismo radicalico è scelto fra i composti vinilici, dienici o vinilidenici come lo stirolo, il butadiene e l'isoprene o loro miscele.

15. - Impiego del procedimento come da rivendicazioni precedenti per la preparazione di lattici di polimeri a innesto ottenuti per polimerizzazione in emulsione dello stirolo in presenza di polibutene amorfo lineare perossidato.

16. - Lattici di polimeri a innesto preparati come da rivendicazione 14 caratterizzati dal fatto che il contenuto di polibu-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

tene nel polimero emulsionato è compreso fra il 10 e il 60%.

17. - Copolimeri a innesto vulcanizzabili ottenuti per polimerizzazione in soluzione di butadiene in presenza di copolimero etilene-propilene preparati secondo rivendicazione 12.

18. - Vernici contenenti lattici di polimeri ad innesto come da rivendicazione 15.

19. - Copolimeri a innesto preparati come da rivendicazione 13 caratterizzati dal fatto che il contenuto in polibutadiene è compreso fra il 4 e il 40%.

Prezzo L. 200