

11.

DI BREVETTO

697855

N. DI DOMANDA

12293

290

63



MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

all'ufficio

INVENZIONE INDUSTRIALE

L. 21.10.1904

U. 476

DEL GUZZO

[Signature]

	COURT CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA				M.	D.
					G.	M.	ANNO	N.		
1229363	15 21	MILANO		A36044	12	6	3	11	04	

TITOLARE MONTECATINI SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO LARCO G. DONEGANI 1, 2 MILANO

TITOLO PREPARAZIONE DI EMULSIONI ACQUOSE DI TERPOLIMERI IDROCARBURICI

Inventori
Giulio Natta
Enrico Best
Felco Severini
Silvio Toffano

Annatazioni speciali

affermata insieme pubblica e stampata

12 NOV. 1963

Data di concessione

--	--	--	--	--	--

12293/83

697855 U.476

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Preparazione di emulsioni acquose di terpolimeri idrocarburici"

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

Sono noti diversi procedimenti riguardanti la preparazione di emulsioni di polimeri e copolimeri idrocarburici ottenuti per polimerizzazione dei monomeri in ambiente anidro impiegando ad es. catalizzatori Friedel Crafts o sistemi catalitici agenti secondo un meccanismo anionico coordinato.

Sono state descritte, insieme alla tecnica per la loro preparazione, le proprietà e gli usi di emulsioni di gomma butile, di poliisoprene 1-4 cis e di copolimeri etilene-propilene.

Fra i polimeri preparati secondo le tecniche indicate sono particolarmente importanti i terpolimeri ottenibili secondo procedimenti noti della richiedente copolimerizzando con etilene una alfa-olefina in presenza di una diolefina coniugata o non coniugata a struttura lineare o ciclica come ad es. il cicloottadiene, il biciclopentadiene, il butadiene, l'isoprene, l'1-4 esadiene etc.

Abbiamo ora trovato che è possibile ottenere emulsioni acquose stabili di detti terpolimeri aggiungendo a una



l'Ufficiale Rogante
(Gaio Zamboni)

pasta apparentemente omogenea del polimero in un solvente idrocarburico una soluzione acquosa del tensioattivo prescelto e sottoponendo la massa per alcuni minuti all'azione di un emulsionatore come ad. es. un apparecchio "Ultra Turrax" (1). Il lattice ottenuto viene privato del solvente distillando a pressione atmosferica o ridotta il solvente o il suo azeotropo con l'acqua e l'emulsione acquosa ottenuta può essere eventualmente concentrata fino al contenuto in solido voluto evaporando l'acqua in eccesso.

Oggetto del nostro trovato sono quindi lattici eccezionalmente stabili al calore che possono essere privati del solvente e concentrati operando anche a pressione ambiente

senza avere separazione di quantità apprezzabili di polimero coagulato, costituiti da una emulsione acquosa di un terpolimero etilene-alfa olefina-diolefina coniugata o non coniugata, lineare o ciclica.

Particolarmente interessanti sono i lattici costituiti da una emulsione acquosa di terpolimero etilene-propilene-clcottadiene ed etilene-propilene-diciclopentadiene.

Tuttavia si possono impiegare anche terpolimeri in cui la diolefina può essere scelta tra butadiene, isoprene, 1,4-esadiene, e la alfa-olefina può essere butene-1, pentene-1,

(1) "Ultra Turrax" è il nome commerciale di un emulsionatore meccanico prodotta dalla "Janke e Kunkel K.G."

5-metilpentene-1, esene-1, ecc.

Come solvente del polimero impiegato può essere utilizzato un solvente idrocarburico e preferibilmente il tetuolo o l'optano che formano azeotropi con l'acqua e favoriscono perciò le operazioni di ricupero. La eliminazione del solvente e la concentrazione dell'emulsione possono essere eseguite a pressione ordinaria o a pressione ridotta senza che in ambo i casi si debba rilevare separazione di quantità di prodotto coagulato superiori a qualche unità % del polimero impiegato inizialmente.

Come tensioattivi possono essere impiegati sali di acidi grassi come ad es. l'oleato di sodio, derivati di alcoli grassi a lunga catena come ad es. il laurilsolfato di sodio, o sali alcalini o di ammonio di saponi a struttura più complessa come ad es. i solfati di polietilenossi-alchilfenoli.

Utilmente possono anche essere impiegati sali alcalini o ammoniaci di acidi resinici.

La quantità di sapone necessaria per avere un lattice dotato di buone qualità è compresa fra il 2 e il 20%, calcolata rispetto al polimero impiegato e varia a secondo del tensioattivo impiegato.

Così ad es., impiegando "Fenopon Co 436", già il 6% di questo tensioattivo è sufficiente per ottenere emulsioni stabili mentre la quantità di oleato sodico necessaria per

ottenere lo stesso risultato è del 9-12%.

I lattici ottenuti hanno una notevole resistenza al calore e alle azioni meccaniche, infatti mantenuti in agitazione possono essere riscaldati per diverse ore a temperature scelte fra quelle comprese fra 50 e 200°C senza che si abbia formazione di quantità apprezzabili di polimero coagulato.

Le caratteristiche di stabilità dei lattici preparati secondo il procedimento oggetto del nostro brevetto rendono possibile il loro impiego in tutte quelle applicazioni dei polimeri emulsionati che possono essere risolte modificando il polimero in emulsione come ad es. reticolazioni, innesti etc.

Il procedimento oggetto della presente invenzione può essere realizzato secondo diverse modalità e ad esempio nel seguente modo.

Il polimero avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C compresa fra 0,2 e 12 viene rigonfiato con toluolo, eptano ed altro solvente idrocarburico fino ad ottenere una pasta alla quale viene aggiunta lentamente mantenendo la massa in agitazione la soluzione acquosa del tensioattivo impiegato. I migliori risultati si ottengono in genere impiegando soluzioni del polimero aventi una concentrazione scelta fra quelle comprese fra il 5 e il 25% e secondo delle caratteristiche del polimero da emulsionare

e principalmente della sua viscosità intrinseca. Il tensioattivo può essere anche sciolto o disperso nella soluzione idrocarburica del polimero aggiungendo successivamente l'acqua.

La miscela ottenuta dopo aggiunta dell'acqua e del tensioattivo alla soluzione del polimero viene quindi sottoposta all'azione di un emulsionatore meccanico, ad esempio un apparecchio "Ultra Turrax", per un tempo compreso fra 5 e 20 minuti fino ad ottenere un lattice fluido apparentemente omogeneo.

La dispersione preparata viene posta in un pallone munito di agitatore e termometro e scaldata per distillare il solvente o l'azeotropo solvente-acqua. Terminata la distillazione dell'azeotropo o del solvente, che in genere viene effettuata a pressione ambiente, si può eventualmente procedere alla concentrazione dell'emulsione acquosa distillando l'acqua.

Si ottengono in genere lattici perfettamente fluidi senza formazione di quantità di materiale coagulato che superano qualche unità % del polimero iniziale.

Essi possono essere impiegati vantaggiosamente in tutte le applicazioni già note per i lattici di gomma naturale o sintetica.



Ufficiale Rogante
(Gino Zamboni)

ESEMPIO 1

g 75 di un terpolimero etilene-propilene-cicloottadiene contenente 55 moli % di propilene, 3 moli % di cicloottadiene ed avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 1,21 vengono posti a contatto di 900 g di toluolo. Si agita la massa fino ad ottenere una pasta apparentemente omogenea alla quale sempre agitando si aggiungono lentamente g 8,4 di "Fenopon Co 436" (1) avente un contenuto in materiale attivo del 55% sciolti in 100 g di acqua. Successivamente si aggiungono ancora 600 g di acqua. La massa ottenuta viene sottoposta all'azione di un agitatore "Ultra Turrax" e dopo 6 minuti si ottiene un lattice apparentemente omogeneo stabile. La dispersione così preparata viene posta in un pallone munito di agitatore a palette e termometro e scaldata fino alla temperatura di distillazione dell'azeotropo toluolo-acqua. Dopo eliminazione del solvente l'emulsione acquosa viene concentrata distillando l'acqua a pressione ambiente. Per filtrazione si separano 2 g di materiale coagulato dall'emulsione durante la distillazione e si ottengono 178 g di emulsione avente un residuo secco del 44,5%.

ESEMPIO 2

g 100 di un terpolimero etilene-propilene-cicloottadiene
(1) "Fenopon Co 436" è il nome commerciale del sale ammonico di un solfato di un alchilfenossi poli(etilenossi)etanolo.

contenente 1 mole % di cicloottadiene, 48 moli % di propilena ed avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 1,61 vengono posti in contatto con 960 g di toluolo. Si agita la massa fino ad ottenere una pasta apparentemente omogenea alla quale sempre agitando si aggiungono lentamente g 10 di laurilsolfato sodico avente un titolo dell'85% sciolto in 100 g di acqua. Successivamente si aggiungono ancora g 900 di acqua. La massa ottenuta viene sottoposta all'azione della Ultra Turrax e dopo 10' si ottiene un lattice stabile che operando come nell'esempio precedente viene privato del toluolo e concentrato per distillazione dell'acqua a pressione ridotta (20 mm/Hg).

Per filtrazione si separano 4 g di materiale e si ottengono g 290 di emulsione avente un residuo secco di 36,5%.

ESEMPIO 3

Prova identica alla precedente, aggiungendo però alla pasta toluolo terpolimero g 7,2 di laurilsolfato avente un titolo dell'85%. Per filtrazione si separano g 5 di materiale coagulato dall'emulsione durante la distillazione e si ottengono g 240 di emulsione avente un residuo secco del 42,2%.

ESEMPIO 4

Si impiega lo stesso terpolimero utilizzato negli esempi 2 e 3. Alla pasta ottenuta per contatto di 100 g di terpolimero con 960 g di toluolo vengono aggiunti lentamente g 10

(*)
di oleato sodico/ 85% sciolti in 100 g di acqua. Successivamente si aggiungono ancora 900 g di acqua. La massa ottenuta viene sottoposta all'azione della Ultra Turrax e dopo 10' si ottiene un lattice fluido stabile che operando come negli esempi precedenti viene privato del toluolo e concentrato per distillazione dell'acqua a pressione ridotta (20 mm/Hg).

Non si ha formazione di materiali coagulati e si ottengono g 340 di emulsione avente un residuo secco del 32,5%.

ESEMPIO 5

Si impiega lo stesso terpolimero utilizzato negli esempi 2-3-4. Alla pasta ottenuta per contatto di 100 g di terpolimero con 960 g di soluzione vengono aggiunti lentamente g 20 di "Dresinate 731" (*) al 75% sciolti in 100 g di acqua. Successivamente si aggiungono ancora 900 g di acqua. La massa ottenuta viene sottoposta all'azione della Ultra Turrax e dopo 10' si ottiene un lattice fluido stabile che operando come negli esempi precedenti viene privato del toluolo e concentrato per distillazione dell'acqua a pressione ridotta (20 mm/Hg). Per filtrazione si separano g 4 di materiale coagulato dall'emulsione durante la distillazione e si ottengono g 340 di emulsione al 34%.

(*) "Dresinate 731" è il nome commerciale di un emulsionante costituito dal sale sodico di acidi resinici derivati dal tallolio e dalla colofonia e vendute dalla Hercules Powder Co.

ESEMPIO 6

g 60 di un terpolimero etilene-propilene-biciclopentadiene costituita da 1,6 moli % di biciclopentadiene 48 moli % di propilene ed avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 1,7 vengono posti a contatto di g 550 di toluolo. Si agita la massa fino ad avere una pasta alla quale sempre agitando si aggiungono lentamente g 6 di oleato sodico avente un titolo dell'85% sciolti in 60 g di acqua. Successivamente si aggiungono ancora 500 g di acqua. La massa ottenuta viene sottoposta all'azione della Ultra Turraz e dopo 10' si ottiene un lattice stabile che operando come negli esempi precedenti viene privato del toluolo e concentrato per distillazione dell'acqua a pressione ridotta (20 mm/Hg). Non si ha formazione di materiali coagulati e si ottengono g 170 di lattice aventi un residuo secco del 38,5%.

RIVENDICAZIONI

- 1) Lattici altamente stabili al calore costituiti da una emulsione acquosa di un terpolimero dell'etilene con una alfa-olefina ed una diolefina coniugata o non coniugata, lineare o ciclica.
- 2) Lattici secondo la rivendicazione 1, costituiti da un terpolimero etilene-propilene-cicloottadiene.
- 3) Lattici secondo la rivendicazione 1, costituiti da un terpolimero etilene-propilene-diciclopentadiene.

4) Procedimento per la preparazione dei lattici secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che una pasta omogenea del terpolimero dell'etilene con una alfa-olefina ed una diolefina in un solvente idrocarburico viene mescolata con una soluzione acquosa di un tensioattivo noto, la massa ottenuta viene sottoposta all'azione di un emulsionatore meccanico per alcuni minuti e poi a distillazione per separare il solvente o il suo azeotropo con acqua ed eventualmente a concentrazione fino ad avere il contenuto in solido voluto.

5) Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui come solvente idrocarburico si usa toluolo o eptano.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui si impiega il tensioattivo in quantità comprese tra il 2 ed il 20% in peso rispetto al terpolimero usato.

7) Articoli fermati e rivestimenti comunque ottenuti dai lattici secondo le rivendicazioni 1-3.

(*) A pagina 8, riga 1, dopo la parola "sodico" inserire: "avente un titolo dell' %".

Milano, 12 GIU. 1963

RAM/ES

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Roberto M. ... *Amilcar ...*



l'Ufficiale Rogante
(Carlo Zamboni)

[Signature]