

329
N. 802644

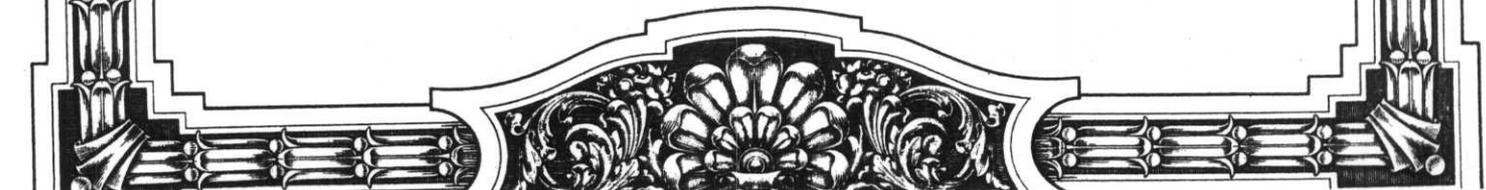


4647

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI DIREZIONE CENTRALE DEGLI AFFARI GENERALI E BREVETTUALI SERVIZI BREVETTI	Oggetto: A V V I S O Deposito Domanda Brevetto in:	Stato ITALIA
	Argomento: Copolimeri ad innesto di cloruro di vinilidene e gomme naturali e/o sintetiche.	Ns. rif.: U.647
		Eventuale rif. licenziante

Su Vostro incarico, abbiamo depositato la domanda di brevetto, di cui Vi diamo gli estremi provvisori. Vi terremo al corrente dell'ulteriore svolgimento della pratica.

FC/dl

Titolare

MONTECATINI EDISON S.p.A. - Milano -

Inventore

Prof. Giulio Natta - Dr. ENRICO BEATI

Titolo

"Composizioni polimeriche comprendenti polimeri ad innesto del cloruro di vinilidene e procedimento per la loro preparazione".

Data deposito

11/1/1967

N. di dep. provv.

N. di classifica

11.329 A/67

Priorità

Brevetti concessi il 15.02.1968 con il n. 802640

Distinti saluti.

B R E V E T T I

DESTINATARI:

N. testi allegati:

Spett.le D I R I - Sede -	2
c.p.c. Ist.Ric."G.DONEGANI"	
-Milano-	1
" " " Ist.Ric."G.DONEGANI"	
-Novara-	1
" " " Prof.G.NATTA-Dr.E.BEATI	1-1
" " " DOTEC-UNISE Milano, 11	6.2.67

Descrizione del trovato avente per titolo:

U. 647

"Composizioni polimeriche comprendenti polimeri a innesto del cloruro di vinilidene e procedimento per la loro preparazione"

a nome: MONTECATINI EDISON S.p.A. Milano

- - - - -

La presente invenzione ha per oggetto delle composizioni polimeriche comprendenti polimeri ad innesto del cloruro di vinilidene nonché un procedimento per la loro preparazione.

E' noto che l'omopolimero del cloruro di vinilidene è un prodotto altamente cristallino, avente alta temperatura di fusione (circa 200°C). Tale proprietà consentirebbe interessanti applicazioni del polivinilidencloruro nel campo delle materie plastiche, dei film e delle fibre tessili se il materiale potesse essere estruso e forgiato a temperature più basse di quella di inizio di decomposizione. Il polimero presenterebbe infatti grande interesse sia per la sua incombustibilità che per la impermeabilità alla diffusione dei gas.

Si riscontra però che operando a temperature superiori al punto di fusione si ha una notevolissima decomposizione dell'omopolimero. Tale decomposizione è già sensibile anche a temperature di 140-150°C. Non è possibile abbassare la temperatura di fusione per aggiunta di plastificanti (come si fa con altri polimeri) a causa della scarsa solubilità del polivinilidencloruro in tutti i solventi che non consentono di rigonfiare l'omopolimero altamente cristallino. Per questa ragione il polivinilidencloruro

ro omopolimero non ha trovato sinora importanti applicazioni pratiche, mentre vengono utilizzati i suoi copolimeri contenenti qualche unità per cento (in genere fino al 10% in moli) di comonomeri le cui unità monomeriche non sono isomorfe con quelle del cloruro di vinilidene. Tali copolimeri sono stampabili a temperature più basse di quella che corrisponde alla fusione del cloruro di polivinilidene omopolimero e tanto più basse quanto maggiore è la percentuale del comonomero utilizzato.

E' stato ora trovato, e ciò forma l'oggetto della presente invenzione, che è possibile ottenere dei prodotti più facilmente lavorabili ad alto tenore di cloruro di vinilidene mediante innesto di catene polimeriche dello stesso cloruro di vinilidene su altre catene di gomme naturali o sintetiche quali ad esempio poliisoprene 1,4 cis, polibutadiene 1,4 cis, copolimeri butadiene-stirolo, copolimeri lineari, amorfi etilene-propilene e terpolimeri lineari amorfi di etilene e propilene con poche unità per cento di un comonomero dielefinitico lineare o ciclico, come ad esempio esadiene 1,4, metilennorbornene, etilidennorbornene, dicitlopentadiene, cicloottadiene 1,5, 6-metiltetraidrodindene ecc. Tali polimeri a innesto differiscono dai noti copolimeri del cloruro di vinilidene per il fatto che la catena del cloruro di vinilidene risulta innestata su catene macromolecolari preesistenti. Essendo le sue molecole legate ad una estremità ad una molecola di una gomma, il polivinilidene risulta plastificato internamente e perciò lavorabile a

temperatura più bassa di quella di fusione dell'omopolimero. La gomma agisce da plastificante, ma a differenza dei comuni plastificanti esterni che sono facilmente migrabili, essa è legata chimicamente alle catene polimeriche del cloruro di vinilidene e si comporta come un plastificante interno non migrabile. Un abbassamento ancora maggiore della temperatura di fusione e di lavorazione si ottiene quando si innesta anziché il polivinilidene cloruro omopolimero, un copolimero costituito da cloruro di vinilidene e da uno o più comonomeri, generalmente in quantità piccole (sino al 10%) quali, ad esempio, acrilato di metile, acrilonitrile, cloruro di vinile.

Un metodo molto efficace per innestare il cloruro di vinilidene consiste nell'impiegare quale materiale polimerico idrocarburico un polimero saturo contenente nella catena atomi di carbonio terziario come ad esempio i copolimeri lineari di etilene e alfa olefine (in particolare di etilene e propilene contenenti dal 20 al 70% in peso di etilene che risultano amorfi). Tali copolimeri possono essere facilmente perossidati con i metodi noti o comunque modificati in modo da contenere radicali liberi sulla catena (ad es. mediante reazione con radicali liberi oppure per effetto di radiazione). I radicali liberi legati alla catena polimerica possono agire come iniziatori della polimerizzazione del cloruro di vinilidene monomero, provocando l'innesto della catena in accrescimento. La perossidazione può essere effettuata in modo di per sé noto mediante ozono, aria o loro miscele, preferibilmente

a temperature comprese tra 30 e 45°C. Per evitare rilevanti formazioni di omopolimero per trasferimento di catena è consigliabile effettuare la reazione di polimerizzazione ad innesto a temperature piuttosto basse, ad esempio a temperatura ambiente o poco superiore ed impiegare come iniziatori radicali liberi provenienti dalla dissociazione di gruppi idroperossidici legati alla catena idrocarburica: essi sono più reattivi di quelli dialchilperossidici. In pratica si può operare a temperature comprese tra 15 e 80°C; temperature comprese tra 15 e 40°C sono generalmente preferite.

È possibile anche ottenere innesto polimerizzando cloruro di vinilidene in presenza di gomme idrocarburiche non perossidate e per azione di comuni iniziatori radicalici (perossidi, diazocomposti ecc.), però la resa di innesto e le proprietà del polimero greggio possono risultare superiori qualora i gruppi capaci di fornire radicali liberi sono direttamente legati alla catena polimerica della gomma.

Si è constatato che i grezzi di polimerizzazione, preparati secondo il procedimento qui rivendicato e contenenti oltre al polimero innestato piccole percentuali di gomma non innestata, e di polivinilidencloruro omopolimero che sempre si forma nelle reazioni di polimerizzazione ad innesto, possono essere direttamente utilizzati senza dover ricorrere al loro frazionamento.

A volte può essere tuttavia utile effettuare una estrazione con solventi allo scopo di eliminare la gomma non reagita.

Come esempi si riportano dei dati sulla preparazione delle macromolecole innestate.

Esempio 1

In una fiala di vetro a chiusura ermetica vengono posti g. 10 di copolimero amorfo etilene-propilene contenente i due monomeri in rapporto molare di circa 1:2 precedentemente perossidato, sotto forma di piccoli granuli (diametro equivalente 3-4 mm) contenente lo 0,16% di ossigeno attivo (sotto forma di gruppi idroperossidici). La perossidazione è stata eseguita prima dell'innesto, sospendendo con un agitatore meccanico i piccoli granuli del copolimero in acqua in un recipiente chiuso contenente aria compressa a 5 atm. alla temperatura di 45°C.

Successivamente, i granuli perossidati vengono posti in una fiala. Dopo aver allontanato dalla fiala l'aria per lavaggio con azoto vengono aggiunti cm^3 25 di cloruro di vinilidene distillato di fresco corrispondenti a 30 g. La fiala viene posta su un agitatore tenuto in bagno d'olio mantenuto a 25°C per le prime 2 ore e a 35°C per le 18 ore successive. Il prodotto grezzo di polimerizzazione è un solido avente peso di 27,6 g e i suoi granuli si stampano a 150°C a temperature poco superiori.

Esempio 2

Nella stessa apparecchiatura descritta nell'esempio 1 vengono introdotti g. 2 di copolimero amorfo etilene-propilene contenente 0,3% di ossigeno attivo (sotto forma di gruppi idroperossidici) e 20 cm^3 di cloruro di vinilidene corrispondenti a 24 g.

Dopo la reazione, condotta come nell'esempio 1, il materiale grezzo di reazione viene sottoposto a estrazione con n-esano all'ebollizione per eliminare il copolimero non reagito. Il 33% della gomma iniziale risulta non estraibile. Il grezzo di reazione risulta (sotto forma di granuli) stampabile senza decomposizione a 150°C.

Esempio 3

Un lattice costituito da una emulsione di copolimero amorfo etilene-propilene (peso del copolimero = 19 g) in acqua, contenente allo stato emulsionato benzoilperossido nella quantità dello 0,4% rispetto al peso della gomma, viene introdotto in una fiala in cui si introducono pure 30 g di vinilidencloruro. La temperatura viene mantenuta a 18°C per il tempo di 18 ore, dopo di che la conversione del monomero ha raggiunto l'80%.

Il polimero grezzo viene recuperato per precipitazione con metanolo e si stampa a 150°C senza decomposizione.

Esempio 4

In una fiala di vetro a chiusura ermetica vengono introdotti g 10 di copolimero amorfo etilene-propilene sotto forma di piccoli granuli, contenente lo 0,2% di ossigeno attivo sotto forma di gruppi idroperossidici e successivamente 33 g di vinilidencloruro e 3,8 g di acrilato di metile.

Operando con questa composizione, data la bassa velocità di reazione, è stato necessario mantenere la temperatura di reazione a 50°C per 18 ore per ottenere elevate conversioni. Il grezzo di

polimerizzazione ottenuto viene calandrato a temperatura ambiente per omogeneizzarlo ed è stampabile senza decomposizione a 130°C.

Esempio 5

10 g di lattice contenente il 50% di polibutadiene 1,4 cis, vengono introdotti in una fiala di vetro in cui si introducono successivamente 30 cm³ di acqua, 0,15 g di benzoilperossido, 40 g di vinilidencloruro e 2,1 g di acrilato di metile.

Dopo ripetuti lavaggi con azoto la fiala viene chiusa e messa in agitazione in un bagno d'olio termostato a 60°C per 18 ore. Il prodotto ottenuto, lavato con acetone ed essiccato, viene calandrato e successivamente stampato a 175°C senza decomposizione. Il carico di rottura del prodotto stampato è di 280 kg/cm² e l'allungamento a rottura risulta del 42%.

Esempio 6

Si preparano 25 g di un lattice di un copolimero etilene-propilene perossidato utilizzando il materiale ossidato come nell'es. 1, avente contenuto di secco di 5 g. Si aggiungono in una fiala contenente il lattice, g 37 di cloruro di vinilidene, g 3,3 di acrilato di metile e g 0,1 di trietilentrassamina. La reazione viene condotta a 55°C per la durata di 18 ore. Il polimero grezzo viene precipitato in metanolo, lavato a fondo con una miscela di metanolo ed acetone ed essiccato a 50°C a pressione ridotta. Il grezzo di polimerizzazione secco così ottenuto (g. 38) si stampa molto bene a 157°C; il carico di rottura del prodotto stampato è di 300 kg/cm² con un allungamento a rottura del 100%.

Esempio 7

Viene utilizzato un terpolimero etilene-propilene-(6-metil-tetra-idroindene) al 60% di propilene; g 2,8 del terpolimero vengono messi a contatto in una fiala con 35 g di cloruro di vinilidene con g 3,3 di acrilato di metile e con g 0,15 di perossido di benzoile. Dopo rigonfiamento del terpolimero, la reazione di polimerizzazione in blocco viene condotta alla temperatura di 60°C per 18 ore. Il grezzo di polimerizzazione secco (g 28) viene calandrato a 100°C per meglio omogeneizzarlo e successivamente viene stampato a 175°C senza decomposizione. Il carico di rottura del prodotto stampato è di 250 kg/cm² e l'allungamento a rottura è del 100%.

Rivendicazioni

1. Composizioni polimeriche sostanzialmente costituite da un polimero del cloruro di vinilidene o da un suo copolimero con altri monomeri polimerizzabili, innestato su catene di gomme naturali e/o sintetiche.
2. Composizioni polimeriche secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che dette copolimero del cloruro di vinilidene è scelto tra i copolimeri del cloruro di vinilidene contenenti sino al 10% in moli di uno o più monomeri scelti tra acrilato di metile, acrilonitrile, cloruro di vinile.
3. Composizioni polimeriche secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzate dal fatto che dette gomme naturali e/o sintetiche sono scelte tra poliisoprene 1,4 cis, polibutadiene 1,4 cis,

copolimero butadiene-stirolo, copolimeri lineari, amorfi di etilene, propilene e* di una dielefina lineare o ciclica.

4. Procedimento per la preparazione delle composizioni polimeriche secondo le rivendicazioni da 1 a 3, caratterizzato dal fatto che si polimerizza il cloruro di vinilidene, da solo o in miscela con altri monomeri con esso polimerizzabili, in presenza di una o più gomme naturali e/o sintetiche.
5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione in presenza di una o più gomme naturali e/o sintetiche contenenti radicali liberi sulla catena polimerica.
6. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5, caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione in presenza di una o più gomme naturali e/o sintetiche previamente sottoposte a perossidazione o idroperossidazione.
7. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che si polimerizza il cloruro di vinilidene, da solo o in miscela con altri monomeri con esso polimerizzabili, in presenza di una o più gomme naturali e/o sintetiche e di iniziatori radicalici.
8. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 7, caratterizzato dal fatto che si polimerizzano miscele di cloruro di vinilidene con uno o più monomeri scelti tra acrilato di metile, acrilnitrile, cloruro di vinile.
9. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 7,

caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione in presenza di una o più gomme naturali e/o sintetiche scelte tra poliisoprene 1,4 cis, polibutadiene 1,4 cis, copolimeri lineari, amorfi di etilene e propilene, terpolimeri lineari, amorfi di etilene, propilene e di una diolefina lineare o ciclica.

10. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 9, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata a temperature comprese tra 15 e 80°C, preferibilmente tra 15 e 40°C.
11. Composizioni polimeriche ottenute con il procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 10.
12. Manufatti costituiti da o contenenti le composizioni polimeriche secondo le rivendicazioni 1-3 e 11.

* A pagina 9 alla 2 riga dopo "propilene e" inserire " terpolimeri lineari amorfi di etilene, propilene e"

Milano,

FC/dp