

867.340

331

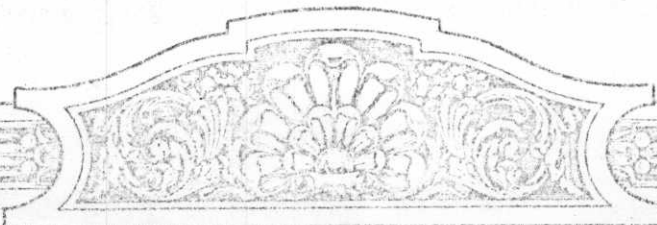


u. 1089

MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO
E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO CENTRALE BREVETTI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



UFFICIO CENTRALE BREVETTI

BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

N. 867340

Il presente brevetto viene concesso per l'invenzione oggetto della domanda sotto specificata:

N. DOMANDA	Anno	Cod. Prov.	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRES. DOMANDA										
						G	M	A	M	M	B	B	P			
1780869		A 15	MILANO			6	6	9	1	0	3	8				

6.6.1969

21015

TITOLARE POLITECNICO DI MILANO E
MONTECATINI EDISON S.P.A.
A MILANO

RAPPRESENTANTE SOC. MONTECATINI EDISON S.P.A.
LARGO GUIDO DONEGANI 2 MILANO

TITOLO POLIPROPILENE MODIFICATO PER INNE
STO CON BUTADIENE

INVENZIONE DI NATTA GIULIO BEATI ENRICO PEGORARO
MARIO DI LUCREZIA SEBASTIANO

15 GIU. 1970

Roma, li

IL DIRETTORE



Avvertenze: 1° Il brevetto viene concesso senza preventivo esame della novità dell'invenzione.
2° La rivendicazione della priorità esplica effetto per le parti dell'invenzione che hanno formato oggetto del deposito estero al quale la rivendicazione stessa si riferisce.

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo: U.1089

"Polipropilene modificato per innesto con butadiene"

a nome Politecnico di Milano, P.za Leonardo da Vinci
32 e Montecatini Edison S.p.A., di nazionalità ita-
liana, con sede in Milano, Foro Buonaparte, 31.

Depositata il

= ° = ° = ° = ° = ° =

E' noto che il polipropilene cristallino è una resina
termoplastica che diventa fragile al di sotto di 0°C;
infatti le parti amorfe possiedono una temperatura
di transizione vetrosa (T_g) di circa 0°C.

Sono state tentate diverse vie per migliorare talune
proprietà meccaniche del polipropilene cristallino,
come per es. sintetizzarlo in modo da ottenere frazio-
ni a stereoblocchi accanto a frazioni molto stereo-
regolari, ciò non modifica però il comportamento
meccanico alle basse temperature.

Un altro metodo è quello di copolimerizzare etilene
e propilene tenendo bassa la percentuale di etilene:
ciò abbassa la T_g ma se la percentuale di etilene non
è tenuta al di sotto di certi limiti il modulo elasti-
co del materiale si abbassa eccessivamente sino ad ar-
rivare a valori caratteristici degli elastomeri.

Abbiamo ora trovato che modificando la matrice ri-
gida cristallina del polipropilene mediante reazioni
di innesto con una diolefina che fornisce come omo-

polimero un elastomero, si ottengono risultati sorprendenti per quanto riguarda le proprietà meccaniche particolarmente quelle antiurto, senza abbassare in modo sensibile il modulo elastico.

Normalmente i prodotti antiurto vengono ottenuti modificando un polimero preesistente avente caratteristiche tipiche degli elastomeri per innesto con monomeri che danno polimeri rigidi. Nella presente invenzione invece viene modificata una matrice rigida cristallina preesistente polimerizzando a innesto un monomero il cui polimero è un elastomero.

Sono noti diversi procedimenti di innesto del polipropilene con monomeri diversi; ad es. per irraggiamento con radiazioni d'alta energia, per perossidazione preliminare e per trasferimento di catena da radicali diversi aventi basso peso molecolare.

Nel caso del butadiene (C_4) non era noto prima d'ora alcun procedimento, escluso quello di irraggiamento, che permettesse l'innesto sul polipropilene e non era noto che i materiali ottenuti innestando butadiene su polipropilene hanno un insieme di proprietà meccaniche che possono considerarsi migliori di quelle del solo polipropilene.

D'altra parte si sa che l'irraggiamento dei polimeri presenta numerosi inconvenienti, poiché le radiazioni

beta o gamma impiegate provocano generalmente reazioni secondarie, per esempio depolimerizzazione, formazione di legami a ponte ecc., in misura variabile a seconda del tipo di polimero impiegato.

Il metodo di innesto oggetto di questa invenzione consiste nel far reagire il monomero doppiamente non saturo (C_4) in sufficiente quantità sulla matrice di polipropilene isotattico, attivato in genere per preliminare perossidazione, mantenendo il polipropilene a contatto con butadiene allo stato gassoso o sospendendolo in acqua in presenza del monomero e di additivi (ad es. un tensioattivo, uno ione metallico ossido riduttore atto a ridurre la formazione di omopolimero).

Abbiamo anche trovato che è possibile l'innesto, ma in minori quantità, quando si opera con polipropilene impregnato con una soluzione di un iniziatore radicalico, come perossido di benzoile in presenza di butadiene.

Di particolare importanza per la semplicità dell'esecuzione e per i notevoli risultati raggiunti sono: il metodo dell'innesto eseguito con polipropilene perossidato, sotto forma di polvere fine, fluidizzato in corrente di butadiene gassoso e il metodo dello innesto su polipropilene perossidato, sotto forma di

fibre, piastre, fiocco ecc. a contatto col butadiene gassoso. Il procedimento di innesto può essere eseguito anche in presenza di butadiene liquido tal quale o disperso in acqua. Una differenza sostanziale molto importante fra il metodo in fase gas e quello in fase liquida è che nel primo caso è praticamente nulla la formazione di omopolimero, mentre nel secondo caso l'omopolimero del butadiene è sempre presente: ciò comporta un peggioramento di talune proprietà e difficoltà nella purificazione per frazionamento.

Abbiamo trovato che la quantità di ossigeno idroperossidico che attiva il polipropilene può variare entro limiti molto grandi: i migliori risultati si ottengono però con tenori di ossigeno contenuto nel gruppo O-OH compresi ad es. tra 0,1% e 0,3% in peso. Il campo di temperature per la reazione di innesto può variare da 20 a 100°C; buoni risultati sono stati ottenuti a 60 + 70°C.

Data la presenza di doppi legami residui, i prodotti ottenuti secondo il procedimento oggetto della presen

te invenzione, possono essere opportunamente reticolati e quindi gli scorrimenti plastici ne risultano impediti o ridotti.

ESEMPIO 1

In un autoclave munito di agitatore meccanico vengono posti gr 100 di polvere di polipropilene isotattico precedentemente debolmente perossidato.

Il polipropilene, del tipo "fiber grade", prima della perossidazione presentava le seguenti proprietà: (*)

viscosità intrinseca in tetralina a 125°C $[\eta] =$
 $= 1.45 \cdot 100 \text{ cm}^3/\text{g}$; resilienza Izod = 0,98 kg cm/cm,
durezza = 80 unità della scala Rockwell L, carico di
rottura = 350 kg/cm², allungamento a rottura = 6%.

Le proprietà meccaniche sono state determinate secondo le norme ASTM: resilienza D 256-56; durezza D 785-65; carico e allungamento a rottura D 638-64T.

La perossidazione è stata eseguita prima dell'innesto sospendendo con un agitatore meccanico la polvere di polipropilene in un autoclave contenente 1 l, 2 di acqua, in cui erano stati disciolti g 2 di Duponol e 7 di Trigonox A/75 a 65°C e alla pressione di 18 At di aria (che può essere arricchita di O₂) per la durata di 24 h.

In queste condizioni si è ottenuto unprodotto contenente lo 0,16% in peso di ossigeno attivo sotto forma

di gruppi idroperossidici.

100 g del polipropilene perossidato ottenuti nella precedente operazione vengono sospesi in un litro di acqua contenente g 2 di tensioattivo (Duponol) e 5 cc di una soluzione M 0,1 di solfato di Ce^{+++} in acido solforico M 1 aggiunto allo scopo di ridurre l'importanza di reazioni secondarie che portano alla formazione di omopolimero.

Dopo lavaggio dell'autoclave con azoto si è fatto il vuoto e si sono introdotti nel recipiente di reazione g 50 di butadiene portando la temperatura a $65^{\circ}C$ e mantenendola costante per la durata di 48 ore. Il grezzo di reazione viene lavato con acqua calda e successivamente con metanolo e acetone per togliere il tensioattivo e viene successivamente lasciato per qualche ora a contatto con tetracloruro di carbonio ----- per asportare l'omopolimero polibutadiene formatosi.

L'estrazione viene fatta in Soxhlet a temperatura ambiente per 24 ore; l'estratto è costituito da polibutadiene (come risulta dall'analisi I.R.) e costituisce il 5,9% del grezzo. $\int^{(o)}$

Il prodotto stampato ha una resilienza determinata col metodo di Izod di 2,3 kg cm/cm ed una durezza di 87 unità della scala Rockwell R (proprietà determinate

secondo i metodi ASTM sopra descritti).

ESEMPIO 2

Si impiegano g 100 di polipropilene isotattico perossidato, secondo le modalità descritte nell'esempio 1 avente una percentuale di ossigeno attivo sotto forma di gruppi idroperossidici di 0,16%. (Il polipropilene isotattico di partenza presentava le stesse caratteristiche del polipropilene impiegato nell'Es. 1).

In un autoclave munito di agitatore meccanico raschiante sul fondo, precedentemente riscaldato alla temperatura di 65°C viene caricata la polvere di polipropilene perossidato e dopo di aver lavato il recipiente di reazione con azoto e aver fatto il vuoto si carica una quantità di butadiene, circa 7 g, sino a raggiungere la pressione di 5 At in modo tale che alla temperatura di 65°C tutto il monomero rimanga allo stato gassoso.

Il buon andamento della polimerizzazione ad innesto è legato all'efficienza dell'agitatore che permette un intimo rimescolamento della fase solida con la fase gassosa. La polimerizzazione viene condotta per 37 h dopo di che si interrompe il riscaldamento sfiatando contemporaneamente la quantità di butadiene non reagito. Il prodotto così ottenuto 106 g contiene il 5,65% di C₄ innestato ed è praticamente privo di

polibutadiene omopolimero non legato: infatti, se si sottopone questo polimero ad estrazione con tetracloruro di carbonio, secondo le modalità descritte nello esempio 1, non si riscontra la presenza di polimero nel solvente di estrazione. Il prodotto innestato viene stampato secondo le modalità dell'esempio 1 e presenta una resilienza di 2,53 kg cm/cm a temperatura ambiente; una resilienza di 1,5 kg/cm/cm a -15°C e una durezza Rockwell di 103 R (proprietà determinate secondo i metodi ASTM descritti nell'es. 1.)

ESEMPIO 3

Con le modalità dell'esempio 2 vengono impiegati g 100 di polipropilene perossidato (O_2 sotto forma di gruppi idroperossidici = 0,15%).

La reazione di innesto viene eseguita in fase fluidizzante con butadiene a 5 atm e 65°C per 48 ore.

La percentuale del C_4 innestata è del 6,95%. La resilienza Izod a temperatura ambiente del prodotto stampato è 3,1 kg cm/cm; la resilienza a -15°C è 1,7 kg cm/cm, il carico di rottura è di 200 kg/cm^2 e l'allungamento a rottura è del 4% (proprietà determinate secondo i metodi ASTM descritti nell'Es.1.)

ESEMPIO 4

Con le modalità dell'es.2 vengono impiegati 100 g di

polipropilene perossidato (O_2 sotto forma di gruppi idroperossidici = 0,16%). La reazione di innesto viene eseguita con la polvere del polipropilene perossidato in presenza di butadiene a 5 atm e $65^\circ C$ per 50 ore. La percentuale del C_4 innestata è dell'8,25%. La resilienza Izod del prodotto stampato è 6,5 kg cm/cm a temperatura ambiente, e 3 kg cm/cm a $-15^\circ C$, il carico di rottura a $23^\circ C$ è 170 kg/cm^2 e l'allungamento a rottura è del 3% (proprietà determinate secondo i metodi ASTM descritti nell'Esempio 1).

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

- 1) Composizioni polimeriche sostanzialmente costituite da catene di polibutadiene innestate su polipropilene costituito prevalentemente da macromolecole isotattiche.
- 2) Composizioni polimeriche come da rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che dette composizioni sono praticamente esenti da polibutadiene omopolimero non innestato.
- 3) Procedimento per la preparazione di composizioni polimeriche come da rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che la reazione di innesto viene effettuata con butadiene gassoso sul polipropilene previamente attivato per l'innesto.
- 4) Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratte

rizzato dal fatto che la reazione di innesto è realizzata in fase fluidizzata.

5) Procedimento secondo la rivendicazioni 3 e 4, caratterizzato dal fatto che il polipropilene

è attivato per l'innesto mediante perossidazione.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il polipropilene perossidato ha un contenuto di ossigeno sotto forma di gruppi idroperossidici compreso tra 0,1 e 0,3%.

7) Procedimento per la preparazione di composizioni polimeriche come da rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che la reazione di innesto viene effettuata facendo reagire il butadiene sul polipropilene
previamente attivato per perossidazione, mantenuto in sospensione acquosa, eventualmente in presenza di ioni ossidoriduttori.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che il butadiene è usato in rapporto ponderale inferiore a 1 rispetto al polipropilene.

9) Procedimento per la preparazione di composizioni polimeriche come da rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che la reazione di innesto del butadiene viene effettuata sul polipropilene

tal quale in presenza di un

iniziatore a basso peso molecolare, che agendo per trasferimento provoca l'innesto.

10) Procedimento secondo le rivendicazioni 3, 7 e 9, caratterizzato dal fatto che l'innesto può essere eseguito su manufatti (ad es. fiocco, fibre, ecc.).

11) Impiego dei prodotti, ottenuti secondo le rivendicazioni precedenti, come prodotti antiurto o come prodotti a basso scorrimento viscoelastico.

(°) A pagina 6, riga 22, dopo il punto, aggiungere:

"Dopo essiccamento in stufa sotto vuoto alla temperatura di 40°C il prodotto residuo all'estrazione è un solido avente il peso di 107 g. La polvere così innestata viene stampata alla temperatura di 165-170°C."

(*) A pagina 5, riga 9, dopo la parola "proprietà:"

aggiungere: "residuo all'estrazione eptanica 95%,"

Milano,

Mor/fg