



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900149739
Data Deposito	13/11/1990
Data Pubblicazione	13/05/1992

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

COPOLIMERI A BLOCCHI OTTENIBILI DA POLIOLEFINE RECANI GRUPPI FUNZIONALI CONDENSABILI E DA POLIMERI DA MONOMERI POLIMERIZZABILI PER VIA ANIONICA

Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

"COPOLIMERI A BLOCCHI OTTENIBILI DA POLIOLEFINE RECANTE GRUPPI FUNZIONALI CONDENSABILI E DA POLIMERI DA MONOMERI POLIMERIZZABILI PER VIA ANIONICA"
a nome HIMONT INCORPORATED di nazionalita' americana, con sede in 2801
Centerville Road - New Castle County - Delaware, U.S.A.

13 NOV. 1990

22040A/90

La presente invenzione si riferisce a copolimeri a blocchi ottenibili da poliolefine aggraffate contenenti gruppi funzionali condensabili o monoterminate con gruppi funzionali condensabili e da polimeri di monomeri polimerizzabili per via anionica, monoterminati con gruppi funzionali reattivi con i gruppi condensabili presenti nelle poliolefine.

L'utilita' di rendere miscibili polimeri reciprocamente immiscibili, nonche' l'esigenza di disporre di nuovi materiali ha portato allo sviluppo di metodi efficaci di aggraffaggio nonche' allo studio approfondito dei polimeri e dei prodotti che ne derivano.

Particolare rilievo assumono le reazioni di aggraffaggio che possono essere condotte nelle apparecchiature normalmente impiegate per la lavorazione dei materiali polimerici, ed in particolare negli estrusori. E' noto infatti che varie reazioni chimiche, ad esempio di modifica o di stabilizzazione, possono essere realizzate in fase di estrusione.

A tale riguardo si possono citare i brevetti USP 3.177.269 e USP 3.177.270, che descrivono la preparazione di copolimeri aggraffati per aggiunta di un monomero ed un iniziatore radicalico ad un polimero e successiva estrusione. E' noto preparare copolimeri aggraffati per condensazione di polimeri

funzionalizzati, come e' descritto in USP 4.592.960. In tale brevetto e' riportata la reazione tra una poliolefina modificata per aggraffaggio di acidi carbossilici o anidridi insature ed un polimero recante gruppi amminici.

L'inserimento di questi ultimi avviene con reazione di trasferimento di catena che conduce ad un numero e ad una disposizione variabile di amminogruppi per ogni macromolecola.

La polifunzionalita' che ne deriva porta in pratica, dopo successive reazioni con la poliolefina funzionalizzata, a materiali polimerici reticolati.

Scopo della presente invenzione e' la preparazione di copolimeri a blocchi esenti da reticolazioni, effettuata mediante reazione di condensazione di poliolefine contenenti gruppi funzionali suscettibili di reazione di condensazione, con polimeri da monomeri polimerizzabili per via anionica monofunzionalizzati all'estremita' con gruppi reattivi con i gruppi condensabili presenti nella poliolefina. I copolimeri a blocchi secondo l'invenzione risultano essere esenti da reticolazione e trovano impiego come materiali plastici oppure come compatibilizzanti per polimeri reciprocamente immiscibili, come ad esempio poliolefine e polifenilenossido oppure polpropilene e polistirene.

Le poliolefine recanti gruppi funzionali utilizzabili per la preparazione dei copolimeri dell'invenzione includono le poliolefine aggraffate con monomeri polimerizzabili quali gli acidi carbossilici alfa-beta insaturi contenenti 3-10 atomi di carbonio e i loro derivati quali anidridi ed esteri. Esempi di monomeri polimerizzabili con catalisi anionica sono acido

maleico, anidride maleica, acido acrilico, acido metacrilico, acido itaconico, anidride itaconica. Altri monomeri utilizzabili includono stirene, clorostireni, bromostireni, vinilpiridine, esteri vinilici o eteri vinilici quali vinitaurato, vinilstearato, viniladipato. Le reazioni di aggraffaggio delle poliolefine con i monomeri polimerizzabili vengono effettuate in soluzione di insolventi inerti, oppure mediante la miscelazione allo stato fuso di una miscela del polimero, il composto da aggraffare, l'iniziatore, ed eventualmente uno stabilizzante, come risulta in USP 4.506.056. E' altresi' possibile condurre la reazione di aggraffaggio in un sistema a secco mantenendo il polimero ad una temperatura inferiore a quella di fusione, ma tale da consentire la reazione di decomposizione dell'iniziatore, come descritto in USP 3.414.551. Sono anche adatti processi in sospensione acquosa operando a temperature al di sopra di 100°C mediante l'impiego di un'autoclave come risulta da USP 3.652.730.

Poliolefine funzionalizzate utilizzabili per la preparazione dei copolimeri dell'invenzione comprendono anche le poliolefine monoterminate con gruppi condensabili ottenibili a partire dalle poliolefine monoterminate con gruppi ZnR descritte nella domanda europea n. 89112470 corrispondente alla domanda USA 375947.

Le poliolefine monoterminate con gruppi ZnR vengono fatte reagire con composti capaci di introdurre gruppi funzionali suscettibili di reazioni di condensazione quali gli acidi clorocarbossilici.

Le poliolefine utilizzabili per la preparazione delle poliolefine funzionalizzate con gruppi laterali sono scelte tra i polimeri e copolimeri di olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in cui R e' idrogeno o un radicale alchilico con 1-6

atomi di carbonio.

Esempi di tali polimeri sono polipropilene, in particolare il polimero con indice di isotatticità superiore a 90%, polietilene HDPE, LDPE, LOPE, copolimeri elastomerici etilene-propilene contenenti eventualmente proporzioni minori di un diene; polimeri cristallini di butene-1, 4-metilpentene-1.

La funzionalizzazione dei polimeri da monomeri polimerizzabili per via anionica viene condotta con reagenti scelti in base allo specifico gruppo funzionale che si vuole inserire. Ad esempio per la preparazione di idrossipolistirene la reazione viene effettuata impiegando ossido di etilene, mentre per l'ottenimento di amminopolistirene la funzionalizzazione viene effettuata mediante reazione del polistiril litio con N-(trimetilsilil)-benzaldimmina. - La preparazione di quest'ultima e le sue reazioni sono descritte in Makromol.Chem., Rapid. Comm. 3, 59-63 (1982) ed in Makromol. Chem., 184, 1355-1362 (1983).

La preparazione dei copolimeri a blocchi viene effettuata operando in soluzione oppure allo stato fuso, in miscelatore per polimeri o in estrusore.

La reazione in soluzione viene condotta miscelando i polimeri funzionalizzati disciolti in un solvente che consenta la solubilizzazione dei polimeri reagenti, quale ad esempio benzene, toluene, xilene, tetrachloroetano, metilcicloesano.

Le temperature di reazione sono comprese tra 50° e 200°C, preferibilmente tra 100° e 200°C, con o senza l'ausilio di una pressione aggiuntiva ottenibile conducendo la reazione in autoclave.

I tempi sono determinati dalla specifica reazione in corso, dalla temperatura a cui si opera, dal tipo di solvente, dalla velocita' di reazione, nonche' dal peso molecolare dei polimeri posti a reagire.

Al termine della reazione il copolimero a blocchi ottenuto viene separato allontanando il solvente, oppure per precipitazione in un opportuno non solvente e successiva filtrazione.

La reazione in fuso viene condotta miscelando i polimeri funzionalizzati, eventualmente aggiungendo uno o piu' stabilizzanti scelti tra quelli comunemente impiegati per gli specifici materiali, quindi portando la miscela a fusione e mantenendola in agitazione. Risultano a tale scopo adatti miscelatori per polimeri ed estrusori.

Le temperature sono in generale comprese tra 100° e 300 °C, ma preferibilmente equivalgono alle temperature normalmente impiegate per l'estruzione dei singoli polimeri ovvero, quando queste siano diverse tra loro, ad una temperatura generalmente prossima a quella del polimero piu' altofondente.

I tempi di reazione sono determinati dalla specifica reazione in corso, dalla temperatura a cui si opera, dal tipo di apparecchiatura, nonche' dal peso molecolare dei polimeri posti a reagire. Tali tempi possono essere facilmente predeterminati quando si utilizza un miscelatore per polimeri, mentre l'impiego di un estrusore richiede talvolta l'effettuazione di successive estrusioni dello stesso materiale, sino al raggiungimento del grado di aggraffaggio desiderato.

La formazione del copolimero a blocchi viene rilevata tramite tecniche analitiche appropriate. Risultano adatte ad esempio la misura dei tempi di

rilassamento mediante spettroscopia N.M.R. 1H allo stato solido o la diretta osservazione della struttura mediante microscopia ottica o elettronica. Ad esempio nel caso del copolimero a blocchi preparato ponendo a reagire Hercoprime G (polipropilene aggraffato con anidride maleica in quantita' del 3.2%) con ammino polistirene la formazione di un materiale monofasico, e' stata rilevata mediante S.E.M. che ha mostrato l'omogeneita' del copolimero aggraffato.

La quantificazione della frazione polimerica non aggraffata e' possibile attraverso vari metodi. Qualora vengano impiegati polimeri a basso peso molecolare e' possibile rilevare mediante metodi strumentali i gruppi funzionali derivanti da legami esterei, ammidici o immidici all'I.R.. Per polimeri con pesi molecolari piu' elevati risulta adatta l'estrazione selettiva a caldo con opportuni solventi della frazione non chimicamente legata. Sono adatti solventi che mostrino buona solubilizzazione nei confronti di uno o piu' dei polimeri impiegati ma solubilizzazione scarsa o nulla verso almeno una frazione. E' cosi' possibile risalire alla resa della reazione di aggraffaggio.

Anche misure dell'aumento del peso molecolare, effettuate mediante G.P.C. o determinazione della viscosita', consentono di rilevare la formazione dei copolimeri. L'aumento del peso molecolare permette una stima della resa in copolimero.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo ma non limitativo dell'invenzione.

Esempio 1

E' stato preparato amminopolistirene impiegando cicloesano rifiuto per alcune ore su LiAlH₄, quindi distillato sotto azoto. Lo stirene e' stato percolato su allumina attivata, quindi direttamente utilizzato per la polimerizzazione anionica. Sec. butil litio in soluzione 1.3 M in esano e' stato impiegato come iniziatore. Si e' utilizzato un pallone da un litro a 4 colli munito di agitatore meccanico, termometro e mantenuto sotto azoto. Vi si sono posti 500 ml di cicloesano e 1 ml di stirene. Si e' scaldato sino ad una temperatura di 40°C, quindi sotto agitazione si sono titolate le tracce di umidita' presenti con la soluzione 1.3 M di sec. butil litio sino a colore giallo chiaro persistente. A questo punto si sono aggiunti 50 g di stirene e 0.65 ml di soluzione di sec. butil litio 1.3 M. Con l'aggiunta del sec. butil litio si e' subito ottenuta una colorazione arancione. La preparazione del polistiril litio, avvenuta con esotermia ed aumento della viscosita', era terminata nel giro di un'ora, la soluzione e' stata agitata ancora un paio d'ore prima dello stadio di funzionalizzazione.

Sotto azoto si sono quindi aggiunti goccia a goccia 0.5 ml di N-(trimetilsilil)-benzaldimmina. Tale aggiunta e' stata seguita da una rapida decolorazione della soluzione sino ad un colore giallo chiaro. Si sono aggiunti altri 2 ml di N-(trimetilsilil)-benzaldimmina, che hanno provocato un'ulteriore decolorazione della soluzione. Si sono quindi aggiunti 2 ml di acqua e 2 ml di etanolo per lo stadio di terminazione. L'agitazione e' stata poi protratta per altre 3 ore. Si e' quindi versata la soluzione in un litro di metanolo precipitando cosi' il polimero. Dopo aver allontanato il

solvente si sono aggiunti 500 ml di metiletetilchetone ottenendo una soluzione. Lo stadio di idrotisi e quindi di liberazione degli ammino gruppi e' stato effettuato aggiungendo 10 ml di acqua ed agitando per 4 ore. Si e' in seguito precipitato il polimero versando la soluzione in 1.5 l di metanolo. Dopo avere allontanato il solvente lo si e' sostituito con un litro di metanolo e seccato sotto vuoto a 35°C sino a peso costante. Si sono ottenuti g 49 pari ed una resa del 96%. Il contenuto di azoto determinato mediante titolazione secondo Kjeldhall e' risultato 0.021% (calcolato in base a $M_w=60000 = 0.023\%$).

Si e' quindi preparata una mescola costituita da 50 g di Hercoprime G (polipropilene aggraffato con 3.2% di anidride maleica), 50 g di amminopolistirene con $M_w=60000$, 0,050 g di Irganox 1010, 0,025 g di B.H.T. e 0.10 g di T.P.L.

Con tale mescola si e' caricata la tramoggia di un estrusore monovite, con capillare di 3.17 mm, senza degassaggio e regolato ad una temperatura finale di 190°C. Il tempo di permanenza del polimero all'interno dell'estrusore e' stato di circa 5 minuti con una velocita' di rotazione di 11 giri/minuto. Al fine di prolungare il tempo di reazione e cosi' migliorare le propriet'a meccaniche, il materiale e' stato riestruso.

L'estrazione mediante metiletetilchetone a caldo,(con cui e' possibile allontanare il polistirene non chimicamente legato), ha permesso di calcolare una resa del 45% in copolimero aggraffato. La determinazione del peso molecolare mediante G.P.C. mostra un aumento da $M_w=64000$, relativa all'Hercoprime G, a $M_w=103000$.

Esempio 2

E' stato preparato idrossipolistirene impiegando polistirile litio preparato come descritto nell'esempio 1 e nelle stesse quantita' salvo che per la quantita' dell'iniziatore, che e' stata tale da fornire un peso molecolare $M_w=21000$. In tale soluzione si e' fatto gorgogliare dell'ossido di etilene, provocando una progressiva decolorazione al termine della quale si e' sospesa l'aggiunta.

Dopo circa un quarto d'ora si sono aggiunti in agitazione 2 ml di acqua e 2 ml di etanolo per neutralizzare le catene di polimero.

Si e' poi versato il tutto in un litro di metanolo, con immediata precipitazione del polimero. Si e' quindi allontanato il solvente e lo si e' sostituito con un litro di metanolo fresco agitando vigorosamente. L'agitazione del polimero e' stata protratta per dieci ore. Si e' quindi filtrato, lavato con metanolo e seccato sotto vuoto a 50°C sino a peso costante. Si sono ottenuti g 49,5 di polimero, pari ad una resa del 97%. La presenza e la quantificazione dei gruppi CH_2OH terminali e' stata possibile mediante spettroscopia N.M.R. ^1H , con cui il metilene adiacente al gruppo alcoolico e' stato evidenziato. Il relativo integrale mostra uno scarto del 2% rispetto al valore calcolato in base alla lunghezza nota delle catene. L'idrossipolistirene e' stato posto a reagire con Hercoprime G in estrusore nelle condizioni sperimentali descritte nell'esempio 1. La determinazione del peso molecolare mediante G.P.C. mostra un aumento da $M_w=64000$, relativa all'Hercoprime G, a $M_w=94000$.

Esempio 3

In un pallone da 100 ml si sono posti 0.50 g di Hercoprime G, riscaldando a 200°C, si e' applicato il vuoto mantenendolo per 30 minuti. In tal modo si e' favorita la disidratazione delle unita' idrolizzate di anidride maleica aggraffata. Dopo raffreddamento si sono aggiunti sotto azoto 8 ml di xilene anidro e si e' scaldato a 130°C cosi' ottenendo una soluzione limpida ed agitata. Si sono quindi aggiunti 0.50 g di amminopolistirene con $M_w=60000$, la cui dissoluzione e' stata seguita da graduale intorbidamento e parziale precipitazione di polimero. Il sistema e' stato mantenuto in agitazione per 20 ore, quindi si e' ridotta progressivamente la pressione, mantenendo il riscaldamento a 130°C. E' stato cosi' allontanato il solvente per evaporazione ottenendo una massa di materiale translucido. Si e' poi portato la temperatura a 200°C cosi' da favorire la reazione di ciclizzazione, ottenendo una massa di materiale opaco, di colore avorio. La determinazione del peso molecolare mediante G.P.C. mostra un valore di $M_w=147000$.

Esempio 4

In un pallone da 100 ml si sono posti 0.50 g di Hercoprime G, e lo si e' trattato come descritto nell'esempio 3 per favorirne la disidratazione. Si sono poi aggiunti 8 ml di xilene anidro e si e' scaldato a 130°C ottenendo una soluzione limpida ed agitata. Si sono quindi aggiunti 0.50 g di idrossipolistirene con $M_w=21000$, si e' scaldato a 130°C e cosi' agitato per 20 ore. Con il trascorrere delle ore la soluzione si e' intorbidata, quindi

HIMONT ITALIA s.r.l.

ha iniziato a precipitare polimero. Al termine, dopo raffreddamento, si e' versato in 100 ml di metanolo ed agitato per 2 ore, si e' poi filtrato ed essiccato. La determinazione del peso molecolare mediante G.P.C. mostra $M_w=75000$.

Rivendicazioni

- 1) Copolimeri a blocchi ottenibili per reazione di condensazione di poliolefine recanti gruppi funzionali condensabili, con polimeri di monomeri polimerizzabili mediante catalisi anionica monoterminati con gruppi funzionali reattivi con i gruppi condensabili presenti nelle poliolefine.
- 2) Copolimeri a blocchi secondo la rivendicazione 1 ottenuti da poliolefine aggraffate con acidi carbossilici alfa-beta insaturi o loro derivati.
- 3) Copolimeri a blocchi secondo la rivendicazione 1 ottenuti da poliolefine monoterminate con gruppi funzionali condensabili.
- 4) Copolimeri a blocchi secondo la rivendicazione 1 ottenuti da polipropilene aggraffato con acidi carbossilici alfa-beta insaturi o loro derivati.
- 5) Copolimeri a blocchi secondo la rivendicazione 4 in cui il polipropilene e' aggraffato con anidride maleica.
- 6) Copolimeri a blocchi secondo la rivendicazione 1 in cui la poliolefina e' polipropilene aggraffato con acidi carbossilici alfa-beta insaturi e il polimero da monomeri polimerizzabili mediante catalisi anionica e' polistirene.
- 7) Copolimeri a blocchi secondo la rivendicazione 6 in cui il polipropilene e' aggraffato con anidride maleica e il polistirene monoterminato con gruppi funzionali e' scelto tra amminopolistirene e idrossipolistirene.

Milano, 13 novembre 1990

p. HIMONT INCORPORATED

Il Mandatario

Dr. Licio Zambon

