



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900547463
Data Deposito	08/10/1996
Data Pubblicazione	08/04/1998

Priorità	95 11849
Nazione Priorità	FR
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

COPOLIMERI IDROSOLUBILI ASSOCIATIVI A TRE BLOCCHI.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Copolimeri idrosolubili associativi a tre blocchi"

di: ELF ATOCHEM S.A., nazionalità francese, 4-8 Cours Miche-

let, 92800 Puteaux (Francia)

PH/CB-AM0930

Inventori designati: CORPAT, Jean-Marc; GOLLETTE, Christian;

BOUTEVIN, Bernard; CIAMPA, Raphaëlle

Depositata il:

8 OTT. 1996

TO 96 A 000 824

*** **

La presente invenzione ha per oggetto nuovi polimeri idrosolubili atti ad aumentare la viscosità di mezzi acquosi. E' infatti noto che la viscosità di un mezzo acquoso è aumentata con l'addizione di un polimero solubile nell'acqua. Tali polimeri hanno strutture diverse che includono le poliacrilamidi, eventualmente parzialmente idrolizzate, i poliacrilati di sodio o i polimetacrilati di sodio e loro copolimeri, i derivati della cellulosa come la carbossimetilcellulosa, l'idrossietilcellulosa, la metilcellulosa, i polisaccaridi. Essi sono utilizzati come agenti per aumento di viscosità, in campi diversi quali pitture, inchiostri, colle adesive, costruzione, cosmetici, farmacologia.

Tuttavia, la utilizzazione di questi polimeri idrosolubili convenzionali soffre di serie limitazioni. In particolare, per avere buone proprietà di aumento di viscosità, si impiegano polimeri con forte massa molecolare. La maggior parte delle applicazioni industriali ricordate impongono di

sottoporre la soluzione acquosa che comprende il polimero idrosolubile ad un forte gradiente di taglio. Un tale taglio causa sovente una degradazione meccanica del polimero e crea così una riduzione della viscosità della fase acquosa. Sebbene i polimeri idrosolubili convenzionali di minore massa molecolare siano meno sensibili alla degradazione sotto taglio, essi debbono essere utilizzati a concentrazione nettamente maggiore per raggiungere il livello voluto di viscosità ed il sistema non è più economicamente interessante. I prodotti naturali come i derivati della cellulosa sono, inoltre, sensibili all'attacco microbico e richiedono l'addizione di agenti antimicrobici. Infine, i polimeri ionici come per esempio i poliacrilati di sodio, mostrano buone proprietà addensanti nell'acqua pura, ma queste si possono degradare rapidamente in presenza di sali, il che è sovente incompatibile con numerose applicazioni industriali.

Per migliorare le prestazioni dei polimeri idrosolubili, si sono sviluppati polimeri associativi che sono, secondo la definizione che ne dà l'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2° edizione, 17, 772-779, polimeri idrosolubili che contengono gruppi non polari che si riuniscono in aggregati in mezzi polari. Essi sono costituiti da uno scheletro che comprende maggioritariamente gruppi con carattere idrofilo e in forma minoritaria sequenze idrofobe. Tali strutture messe in soluzione acquosa vedono i loro poli

idrofobi raggrupparsi, al fine di limitare le interazioni acqua/sequenze idrofobe. La formazione di tali nodi di reticolazione fisica può giungere alla creazione di un vero reticolo. Il gel fisico così formato aumenta considerevolmente la viscosità dell'acqua. Nel caso di una composizione acquosa caricata e/o pigmentata, i polimeri associativi agiscono egualmente con la creazione di legami diversi tra loro stessi e alcuni costituenti delle composizioni, verosimilmente mediante apparizioni di interazioni idrofobe. Essi apportano allora alle composizioni caricate e/o pigmentate nelle quali essi sono aggiunti, un comportamento reologico meno pseudoplastico e che quindi facilita le applicazioni. Le composizioni acquose e/o pigmentate con le quali sovente il tecnico del ramo deve agire, in particolare le pitture acquose, sono costituite da una fase liquida che può essere acqua o una miscela di acqua con un solvente organico miscibile con l'acqua, da un polimero disperso nella fase liquida, detto correntemente "legante", da cariche e/o di pigmenti, da un agente disperdente delle cariche e/o pigmenti che può essere un polimero idrosolubile, come pure da diversi additivi quali agenti di coalescenza, biocidi, antischiume o altri, infine da un agente per aumentare la viscosità (o addensante) che è un polimero naturale o di sintesi.

In particolare, nel caso di alcune pitture, il tecnico del ramo cerca di ottenere composizioni la cui viscosità con

basso taglio è assai bassa perchè la pellicola depositata sul sopporto da proteggere abbia tendenza a livellare le irregolarità di spessore dovute all'applicazione, e la cui viscosità con alto taglio sia sufficientemente rilevante per migliorare il potere di rivestimento e per diminuire le proiezioni quando l'applicazione delle pitture è fatta con un rullo. Tra i polimeri associativi noti capaci di apportare queste caratteristiche, si trovano addensanti associativi poliuretanici e addensanti associativi acrilici.

Gli agenti associativi poliuretanici sono polimeri con struttura soprattutto a tre blocchi cioè molecole costituite da tre parti distinte, la parte centrale idrofila polimerizzata e due estremità identiche o non, idrofobe. La parte centrale idrofila è costituita da diverse catene polietere, generalmente poliossido di etilene. Le parti terminali sono costituite da gruppi idrofobi quali, per esempio, i gruppi alchili, arili, alchilarili. I polimeri associativi poliuretanici si ottengono mediante la chimica di condensazione. Tali agenti sono descritti in numerosi brevetti, come per esempio nei brevetti US 3.770.684, US 4.079.028 e US 4.155.892.

Gli agenti associativi acrilici hanno una struttura differente, quella di una catena a carattere idrofilo lungo la quale sono distribuiti in forma statistica gruppi idrofobi laterali. Si ottengono mediante copolimerizzazione di un

monomero funzionante del tipo acidi carbossilici etilenici, eventualmente esteri di questi acidi e/o di altri monomeri portatori di gruppi idrofili, ed i monomeri etilenici portatori di una catena laterale a carattere idrofobo, per esempio di una catena polietere come un poliossido di etilene, comprendente un radicale terminale idrofobo idrocarburoso. Si incontrano anche polimeri associativi acrilici nei quali il monomero funzionale è un acrilato o metacrilato di alcool tensioattivo (brevetti EP 0.013.836 e US 4.384.096), un estere ossietilato dell'acido crotonico (brevetto US 4.569.965), un semiestere dell'anidride maleica (brevetto EP 0.248.612) o un etere tensioattivo dell'alcool allilico (brevetto EP 0.216.479), o anche il risultato della condensazione di un alcool tensioattivo e di un isocianato ad insaturazione etilenica (brevetti US 4.514.552, US 4.600.781 ed EP 0.350.414). Tutti questi polimeri associativi acrilici sono ottenuti mediante polimerizzazione radicalica.

Sebbene questi agenti procurino alle soluzioni e alle composizioni acquose nelle quali essi sono messi in opera le caratteristiche reologiche auspicabili, essi presentano svantaggi di disturbo per l'utilizzatore. I poliuretani associativi sono generalmente ottenuti sotto forma di polvere, le cui soluzioni acquose sono generalmente fortemente viscosse e di manipolazione difficile. Inoltre, per la loro realizzazione, bisogna sovente richiamarsi a un cosolvente la

cui presenza non è auspicabile in composizioni caricate e/o pigmentate nella formulazione delle quali i polimeri associativi intervengono. I poliacrilati associativi, a loro volta sono idrosolubili e aumentano la viscosità solo in mezzo alcalino, generalmente per pH superiori uguali a 8, il che ne limita spiacevolmente il campo di utilizzazione.

La richiedente ha ora trovato e messo a punto nuovi polimeri addensanti associativi idrosolubili che conferiscono un aumento di viscosità efficace alle soluzioni acquose ed un buon controllo reologico delle composizioni acquose caricate e/o pigmentate nelle quali essi sono incorporati, la cui struttura è del tipo a tre blocchi, come quella dei poliuretani citati più in alto ma con una parte idrofila centrale che risulta dalla polimerizzazione radicalica di monomeri insaturi idrosolubili, ed estremità idrofobe identiche o non. I monomeri costitutivi di questa catena idrofila centrale sono monomeri insaturi idrosolubili presi nel gruppo formato dall'acrilamide e suoi derivati N-sostituiti come l'acido 2-acrilamido-2-metilpropan solfonico (AMPS), l'N-(dimetilammino)-metilacrilamide, il cloruro di N-(trimetilammonio)-metilacrilamide, l'acido acrilico, suoi sali e suoi amminoalchilesteri come l'acrilato di N,N-dimetilamminoetile, il 2-N-vinilpirrolidone.

Questi polimeri a tre blocchi si ottengono mediante un processo di polimerizzazione radicalica che comprende una

fase di innesto nel corso della quale la decomposizione di un innescante con catene idrofobe produce due radicali primari con catena idrofoba. Questi radicali primari aggiungono quindi, al momento della fase di propagazione, diversi monomeri che portano alla apparizione nel mezzo di macroradicali in crescita con una estremità idrofoba ed una parte polimerizzata reattiva, la quale o può a sua volta aggiungere altri monomeri, o subisce la fase di terminazione. La terminazione può aver luogo sia mediante dismutazione tra due macroradicali, che porta a due polimeri a due blocchi composti ciascuno da una parte polimerizzata e da un radicale idrofobo, sia mediante ricombinazione di due macroradicali che porta ad un polimero unico, a tre blocchi, composto da una parte centrale idrofila polimerizzata e due estremità idrofobe, sia infine mediante ricombinazione di un macroradicale con un radicale primario generato dall'innescante che porta egualmente ad un polimero a tre blocchi di struttura paragonabile. Allo scopo di ottenere oligomeri o polimeri secondo l'invenzione, cioè composti di struttura soprattutto a tre blocchi, è necessario porsi in condizioni di polimerizzazione nelle quali il processo di terminazione avviene maggiormente mediante ricombinazione. Vi si perviene, da una parte utilizzando una quantità rilevante di innescante per favorire la ricombinazione con radicali primari, e d'altra parte facendo appello ai monomeri acrilici del gruppo sele-

zionato più in alto. L'acrilamide e suoi derivati, l'acido acrilico e suoi esteri costituiscono una scelta vantaggiosa a tale scopo. I monomeri metacrilici, come l'acido metacrilico e suoi esteri, come pure la metacrilamide e suoi derivati N-sostituiti che portano in forma rilevante a terminazioni mediante dismutazione non possono essere impiegati soli nel significato dell'invenzione. Essi possono tuttavia essere utilizzati in quantità rilevante, che conviene tuttavia limitare all'80%, in combinazione con l'acido acrilico e suoi derivati o l'acrilamide e suoi derivati per fare copolimeri secondo l'invenzione, questi ultimi imponendo rapidamente al sistema la loro legge di terminazione mediante ricombinazione di macroradicali.

L'acetato di vinile, che non è un monomero idrosolubile può anche essere utilizzato. In questo caso, la polimerizzazione è seguita da una idrolisi che trasforma il poliacetato di vinile risultante in alcool polivinilico solubile in acqua.

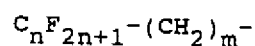
Gli innescanti a catene idrofobe secondo l'invenzione comprendono nella loro struttura almeno una funzione reattiva classicamente utilizzata per creare radicali come le funzioni azoiche, perossidi, peresteri. Si preferiscono gli innescanti azoici e peresteri.

Gli innescanti peresteri con gruppi idrofobi utilizzabili nel significato dell'invenzione corrispondono alle formule

generali seguenti:

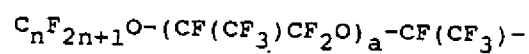


nelle quali R ed R' sono radicali idrofobi organici presi nel gruppo costituito dai gruppi alifatici idrocarboniosi alchili o cicloalchili comprendenti da 4 a 20 atomi di carbonio, i gruppi polinucleari aromatici, i gruppi alchilari, i gruppi poliossido di alchilene o l'alchilene è il propilene o un omologo superiore, con almeno una unità alchilene per segmento idrofobo R o R'. R e R' possono comprendere, almeno in parte, gruppi fluorurati. Tali gruppi fluorurati hanno, per esempio, le seguenti strutture:



con n e m tali che $2 \leq n \leq 16$ e $0 \leq m \leq 11$,

o



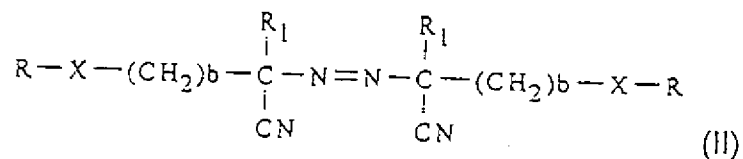
con n e a tali che $2 \leq n \leq 16$ e $0 \leq a \leq 3$.

La preparazione degli innescanti peresteri compren-

denti gruppi fluorurati è descritta nella letteratura, per esempio nei brevetti EP 405396, JP 50 97797, JP 51 70731, come pure nell'articolo di H. Sawada, "Fluorinated Organic Peroxides - Their Decomposition Behaviour and Applications", Reviews on Heteroatom Chemistry, volume 8, pagina 205 (1993).

La preparazione di innescanti peresteri comprendenti gruppi idrofobi idrocarboniosi è descritta, per esempio, nei brevetti DE 16 43599, DE 17 68199 e DE 29 28020.

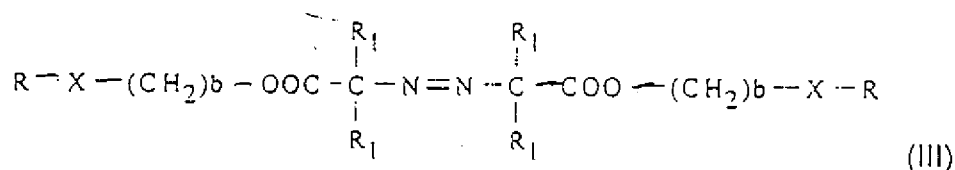
Gli innescanti azoici con gruppi idrofobi utilizzabili nel significato dell'invenzione corrispondono alla formula generale seguente:



nella quale R ha lo stesso significato che nelle formula (Ia) e (Ib); X rappresenta un gruppo bivalente come per esempio CO, COO, OCO, SO₂, un atomo di ossigeno o un atomo di zolfo, X può anche rappresentare un legame diretto (in altre parole X è assente quale gruppo); b è un numero intero che va da 0 a 11; R₁ rappresenta un gruppo alchile contenente da 1 a 4 atomi di carbonio. Come nel caso delle formule (Ia) e (Ib), R può comprendere, almeno in parte, gruppi

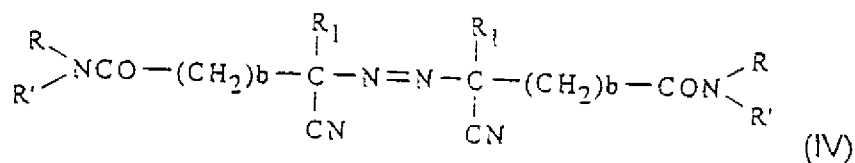
fluorurati.

Gli innescanti azoici con gruppi idrofobi possono anche avere la formula chimica seguente:



dove X, b, R, R₁ hanno lo stesso significato di sopra.

Un'altra struttura possibile degli innescanti azoici con gruppi idrofobi è la seguente:



dove b, R, R₁ hanno lo stesso significato di sopra, R' è un atomo di idrogeno o ha lo stesso significato di R.

La preparazione di tali innescanti azoici è poco descritta in letteratura. Si trova per esempio la descrizione di un innescante del tipo (IV) nell'articolo di H. Kitano et al. (Macromolecules, 1991, 24, 42-46) con b = 2, R₁ = CH₃ e R = R' = C₁₈H₃₇. Allo stesso modo, O. Loubet ha sintetizzato innescanti azoici dove le parti idrofobe sono fluorurate (J.M. Bessiere, B. Boutevin, O. Loubet, Eur. Polym. J.,

I polimeri della presente invenzione sono preparati secondo le tecniche ben note, di polimerizzazione del o dei monomeri in un solvente o miscela di solventi, la concentrazione totale del o dei monomeri potendo variare tra l'1 e il 20% in peso e preferibilmente tra il 5 e il 10%. Sono utilizzabili i solventi che solubilizzano sia il o i monomeri idrofili e l'innescente con gruppi idrofobi. In forma generale, gli alcoli (per esempio, il metanolo), i chetoni (per esempio, l'acetone o il metiletilchetone), gli eteri (per esempio, il tetraidrofurano) ed i solventi nitrilici (per esempio, l'acetonitrile o il butirronitrile) possono essere impiegati. I solventi preferiti sono quelli che hanno costanti di trasferimento basse ($\leq 10^{-2}$) come per esempio l'acetonitrile.

I monomeri sono solubilizzati nel solvente sotto agitazione e posto in atmosfera inerte (per esempio di azoto), poi la soluzione è portata alla temperatura di polimerizzazione. L'innescente, generalmente presolubilizzato in una piccola quantità di solvente, è quindi aggiunto nella soluzione. Un altro metodo di polimerizzazione utilizzabile nell'invenzione è quello di porre una parte, soltanto, del (o dei) monomero(i) in soluzione nel reattore e fare colare l'altra parte nel corso della polimerizzazione.

Il polimero formato nel corso della reazione di poli-

merizzazione precipita per la maggior parte del tempo nel mezzo di reazione ed è recuperato semplicemente mediante filtrazione sotto la forma di un solido. In alcuni casi, la precipitazione non è pura, il mezzo di reazione diventa semplicemente lattiginoso ed il polimero è quindi ottenuto mediante precipitazione in un non solvente.

La quantità di innescante che comprende gruppi idrofobi aggiunta nel mezzo di reazione dipende dalle condizioni di sintesi mantenute (in particolare della temperatura) e dalle masse molari dei polimeri che si vogliono ottenere. Essa può variare tra lo 0,01 e il 15% molare rispetto alla quantità di monomero(i) e preferibilmente dallo 0,1 a 2,0%.

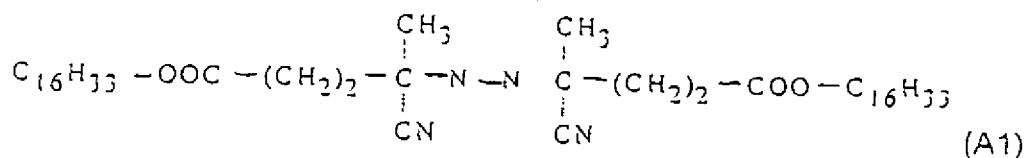
La temperatura di reazione può variare entro larghi limiti, cioè tra la temperatura ambiente ed il punto di ebollizione della miscela di reazione. Si opera preferibilmente fra 40 e 100°C.

I lavori citati che utilizzano gli innescanti difunzionali con gruppi idrofobi corrispondono unicamente alla preoccupazione di una sintesi di oligomeri con masse di numero basso inferiori a 15.000. I polimeri rivendicati nella presente invenzione hanno masse molecolari in numero generalmente più elevate, compreso tra 5.000 e 300.000 e preferibilmente compreso tra 20.000 e 150.000.

Gli esempi seguenti illustrano l'invenzione senza limitarla.

Esempio 1 : sintesi di un innescante azoico idrofobo idro-
carbonioso

In un pallone a tre colli da 1 litro sormontato da un motore di agitazione meccanica, da un'ampolla al bromo e da un termometro, si raffredda una soluzione comprendente 24,1 g di acido 4,4'-azobis(4-cianopentanoico) (Aa), e 47,8 g di ottadecanolo in 350 ml di tetraidrofurano ad una temperatura di 5°C. Si aggiungono progressivamente in 2 ore, nel mezzo, con l'ampolla al bromo, la soluzione formata da 1,08 g di dimetilamminopiridina e di 37,1 g di dicicloesilcarbodiimide in 50 ml di tetraidrofurano. Il mezzo di reazione è ancora mantenuto sotto agitazione per 2 ore. La dicicloesilurea formata precipita nel corso della reazione ed è recuperata mediante filtrazione. Il mezzo di reazione è quindi concentrato mediante evaporazione e vi si aggiungono 150 ml di metanolo. L'innescante azoico formato precipita a freddo nella miscela tetraidrofurano/metanolo. La resa della reazione è dell'ordine del 75%. La struttura dell'innescante (A1) è stabilita mediante RMN del protone, infrarosso, DSC e analisi elementare. Essa corrisponde alla formula del nuovo composto:



Esempio 2 : sintesi di poliacrilamidi associative idrocarbo-
niose

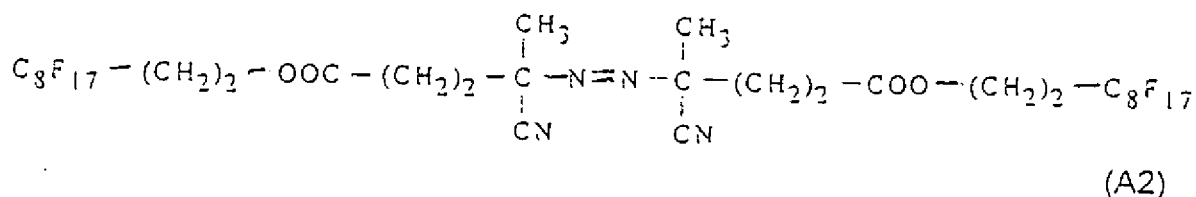
Si sciolgono 35,5 g (ossia 0,5 moli) di acrilamide in 420 ml di acetonitrile in un reattore da 1 litro sormontato da un refrigerante, da un arrivo di azoto, da un motore di agitazione meccanica e da una sonda di temperatura. Si porta il mezzo di reazione ad una temperatura di 80°C, in circolazione d'azoto. Si aggiungono allora 1,82 g di innescante (A1) diluito in 40 ml di acetonitrile, ossia 0,5% molare rispetto alla quantità di acrilamide. Si forma rapidamente un precipitato bianco. Il mezzo di reazione è mantenuto a 80°C, per 30 minuti, sino al termine della polimerizzazione. Il polimero (P1H) formato è recuperato mediante filtrazione, lavato con l'acetonitrile e con l'acetone poi essiccato.

Nelle stesse condizioni, si realizzano polimerizzazioni con quantità variabili di innescante, ossia 0,75% molare (2,73 g) o 1,0% molare (3,64 g) di (A1) rispetto all'acrilamide. Si ottengono rispettivamente i polimeri (P2H) e (P3H).

Esempio 3 : sintesi di un innescante azoico idrofobo fluorurato.

In un pallone a tre colli da 1 litro sormontato da un motore di agitazione meccanica, da un'ampolla al bromo e da un termometro, si raffredda una soluzione costituita da 11,18 g di acido 4,4'-azobis(4-cianopentanoico) (Aa), e da 42,8 g dell'alcool fluorurato, $C_8F_{17}-(CH_2)_2-OH$ in 350 ml di

tetraidrofurano ad una temperatura di 5°C. Si aggiungono progressivamente in 2 ore, nel mezzo, con l'ampolla al bromo, una soluzione comprendente 0,5 g di dimetilamminopiridina e di 19,02 g di dicicloesilcarbodiimide in 50 ml di tetraidrofurano. Il mezzo di reazione è ancora mantenuto sotto agitazione per 2 ore. La dicicloesilurea precipita nel corso della reazione ed è recuperata mediante filtrazione. L'innescente azoico formato si presenta sotto la forma di due isomeri le cui proprietà di solubilità sono differenti nel tetraidrofurano. Il primo isomero precipita nel mezzo di reazione contemporaneamente alla dicicloesilurea. Senza interesse per la necessità dell'invenzione, è semplicemente separato per filtrazione. Il mezzo di reazione è quindi concentrato mediante evaporazione e vi si aggiungono 150 ml di metanolo. Il secondo isomero formato precipita a freddo nella miscela tetraidrofurano/metanolo. La resa della reazione del secondo isomero utile è dell'ordine del 53%. la struttura di questo isomero è controllata mediante RMN del protone, infrarosso, DSC e analisi elementare. Essa corrisponde al prodotto desiderato, ossia:



Solo questo secondo isomero solubile nel tetraidrofurano è utilizzato sotto il riferimento (A2).

Esempio 4 : sintesi di poliacrilamidi associative fluorurate

La sintesi dei polimeri (P1F), (P2F) e (P3F), è realizzata nelle stesse condizioni di quelle utilizzate per i polimeri idrogenati (P1H), (P2H) e (P3H) preparati nell'Esempio 2 ma utilizzando l'innescante (A2). Le quantità di innescante utilizzate sono riunite nella Tabella qui sotto.

	P1F	P2F	P3F
% molecolare di A2 rispetto all'acrilamide	0,50	0,75	1,00

I polimeri fluorurati, (P1F), (P2F) e (P3F) sono recuperati, lavati e essiccati al termine della reazione allo stesso modo dei loro omologhi idrogenati.

Esempio 5 : sintesi di poliacrilamidi non associative

Si sciolgono 35,5 g (ossia 0,5 moli) di acrilamide in 420 ml di acetonitrile in un reattore da 1 litro; quest'ultimo sormontato da un refrigerante, da un arrivo di azoto, da un motore di agitazione meccanica e da una sonda di temperatura. Il mezzo di reazione è portato a 80°C sotto circolazione di azoto. A questa temperatura, si aggiungono alla soluzione 0,7 g dell'innescante (Aa) diluito in 40 ml di

acetonitrile, ossia lo 0,5% molare rispetto alla quantità di acrilamide. Si forma un precipitato bianco rapidamente. Il mezzo di reazione è allora mantenuto a 80°C, per 40 minuti, sino al termine della polimerizzazione. Il polimero (Pb) ottenuto è recuperato mediante filtrazione, lavato con l'acetonitrile e con l'acetone poi essiccato.

Nelle stesse condizioni, polimerizzazioni sono realizzate introducendo nel mezzo di reazione lo 0,25% molare (ossia 0,35 g) o lo 0,75% molare (ossia 1,05 g) o l'1,0% molare (ossia 1,40 g) di (Aa) rispetto all'acrilamide. Si ottengono così rispettivamente i polimeri (Pa), (Pc) e (Pd).

Le masse molecolari dei polimeri determinate mediante diffusione statica della luce nella formamide sono riunite nella tabella qui sotto.

	Pa	Pb	Pc	Pd
% Aa	0,25%	0,50%	0,75%	1,00%
massa molecolare (M_w)	225 000	164 000	126 000	115 000

I polimeri sintetizzati in questo esempio non comprendono segmenti idrofobi in estremità di catena.

Esempio 6 : reologia di soluzioni acquose delle poliacrilamidi non associative e associative

I polimeri (P1H), (P2H), (P3H) e (P1F), (P2F) e (P3F)

descritti negli Esempi 2 e 4 sono messi in soluzione in acqua distillata ad una concentrazione dell'8% (g/cm^3), sotto agitazione con una sbarra magnetica, per 12 ore. Le soluzioni di polimeri sono lasciate a riposo per 6 ore sino a scomparsa completa delle bolle d'aria.

A paragone, le poliacrilamidi (Pa), (Pb), (Pc) e (Pd) sono messe in soluzione nell'acqua allo stesso modo. Questi polimeri non comprendono segmenti idrofobi in estremità di catena.

La viscosità delle differenti soluzioni è misurata su un reometro CARRIMED CSL 100, ad una temperatura di 20°C .

Le tabelle seguenti riuniscono le viscosità ottenute mediante estrapolazione con gradiente di velocità nullo.

Polimero	Pa	Pb	Pc	Pd
viscosità (Pa.s)	0,040	0,030	0,025	0,020

Polimero	P1F	P2F	P3F	P1H	P2H	P3H
viscosità (Pa.s)	7,5	15	12,5	55	25	75

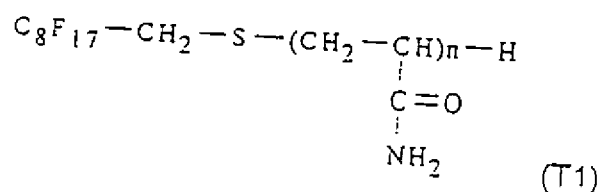
I risultati ottenuti dimostrano il carattere addensante dei polimeri sintetizzati secondo l'invenzione e confer-

mano la formazione di strutture a tre blocchi. La presenza dei segmenti idrofobi all'estremità dei polimeri permette un comportamento associativo con la creazione di un reticolo tridimensionale in soluzione responsabile dell'aumento di viscosità.

Esempio 7 : sintesi di una poliacrilamide mediante telomerizzazione e paragone di reologia con un polimero secondo l'invenzione

Si sciolgono 10 g (ossia 0,15 moli) di acrilamide in 250 ml di acetonitrile poi si aggiungono 0,05 g di tiol fluorurato $C_8F_{17}-C_2H_4-SH$ ossia l'1% molare rispetto all'acrilamide. La soluzione è posta in un reattore di 500 ml; quest'ultimo è sormontato da un refrigerante, da un arrivo di azoto, da un motore di agitazione meccanica e da una sonda di temperatura. Si porta il mezzo di reazione a 80°C in atmosfera di azoto. A 80°C, si aggiungono alla soluzione 0,04 g di azoisobutirronitrile. Si forma un precipitato bianco rapidamente. La reazione è arrestata 10 minuti dopo l'aggiunta dell'innescente nel mezzo.

La struttura del telomero ottenuto (I1) è controllata mediante RMN del protone, infrarosso e analisi elementare. Essa corrisponde al prodotto seguente:



Il comportamento reologico del telomero (T1) è allora paragonato a quello del polimero (P3F).

Le misure di viscosità (vedere tabella seguente) eseguite nelle stesse condizioni dell'Esempio 8 dimostrano che la struttura a tre blocchi del polimero (P3F) gli conferisce proprietà associative che giustificano la sua utilizzazione come addensante. Al contrario, il telomero (T1), di struttura puramente a due blocchi non permette un aumento di viscosità della soluzione acquosa.

Polimero	P3F	T1
viscosità (Pa.s)	12,5	0,055

Esempio 8 : sintesi con l'acido acrilico e reologia

Secondo le stesse procedure dell'Esempio 2, si sintetizza un poliacido acrilico (P4H) utilizzando 36 g di acido acrilico e 2,73 g di innescante (A1) (ossia lo 0,75% molare rispetto all'acido acrilico).

Allo stesso modo, un poliacido acrilico (Pe) è preparato utilizzando 36 g di acido acrilico e 1,05 g di innescante (Aa) (ossia lo 0,75% molare rispetto all'acido acrilico).

Uno studio del comportamento reologico dei polimeri è

realizzato alle stesse condizioni dell'Esempio 5, il pH delle soluzioni essendo fissato a 8. La tabella seguente riunisce i risultati ottenuti:

Polimero	Pe	P4H
viscosità (Pa.s)	0,4	20

Come nel caso della poliacrilamide, un poliacido acrilico sintetizzato con un innescante a segmento idrofobo ha il comportamento tipico di un polimero associativo quando è in soluzione nell'acqua.

Esempio 9 : sintesi con l'acido metacrilico e reologia

Con le stesse procedure dell'Esempio 4, si sintetizza un poliacido metacrilico (P4F) utilizzando 43 g di acido metacrilico e 2,93 g di innescante (A2) (ossia lo 0,5% molare rispetto all'acido metacrilico).

Allo stesso modo, si prepara un poliacido metacrilico (Pf) utilizzando 43 g di acido metacrilico e 0,7 g di innescante (Aa) (ossia lo 0,5% molare rispetto all'acido metacrilico).

Uno studio del comportamento reologico dei polimeri è attuato nelle stesse condizioni dell'Esempio 5, il pH delle soluzioni essendo fissato a 8. La tabella seguente riunisce i risultati ottenuti:

Polimero	Pf	P4F
viscosità (Pa.s)	0,4	0,3

Contrariamente al caso della poliacrilamide e del poliacido acrilico, un poliacido metacrilico sintetizzato con un innescante a segmento idrofobo non dimostra comportamento associativo quando è in soluzione nell'acqua. La struttura del polimero sintetizzato è soprattutto a due blocchi.

RIVENDICAZIONI

1. Polimeri associativi a tre blocchi, con masse molecolari in numero comprese tra 5.000 e 300.000 e preferibilmente comprese tra 20.000 e 150.000, comprendente una parte idrofila centrale risultante dalla polimerizzazione radicalica di monomeri insaturi idrosolubili e due estremità identiche o non, idrofobe,

la parte centrale idrofila essendo una catena formata da una sequenza di residui monomeri idrofili etilenici presi nel gruppo costituito dall'acrilamide e suoi derivati N-sostituiti come l'acido 2-acrilamido-2-metilpropan solfonico (AMPS), l'N-(dimetilammino)-metilacrilamide, il cloruro di N-(trimetilammonio)-metilacrilamide, l'acido acrilico, suoi sali e suoi amminoalchilesteri come l'acrilato di N,N-dimetilamminoetile, il 2-N-vinilpirrolidone.

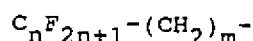
2. Polimeri associativi secondo la rivendicazione 1 caratterizzati dal fatto che la parte centrale idrofila è una catena formata da una sequenza di residui di acrilamide.

3. Polimeri associativi secondo la rivendicazione 1 nella elaborazione della parte centrale idrofila dei quali si è utilizzato una quantità al massimo uguale all'80% di acido metacrilico, di suoi esteri, della metacrilamide o dei suoi derivati N-sostituiti in combinazione con i monomeri idrofili etilenici.

4. Polimeri associativi a tre blocchi secondo la rivendi-

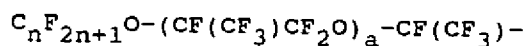
cazione 1, caratterizzati dal fatto che le loro estremità idrofobe sono gruppi $R-C(O)-O-$ o $R'-O-$ nei quali R e R' sono radicali idrofobi organici presi nel gruppo costituito dai gruppi alifatici idrocarboniosi alchili o cicloalchili comprendenti da 4 a 20 atomi di carbonio, i gruppi polinucleari aromatici, i gruppi alchilarili, i gruppi poliossido di alchilene o l'alchilene è il propilene o un omologo superiore, con almeno una unità alchilene per segmento idrofobo R o R'.

5. Polimeri associativi a tre blocchi secondo la rivendicazione 1 caratterizzati dal fatto che il radicale R è un gruppo fluorurato la cui struttura è:



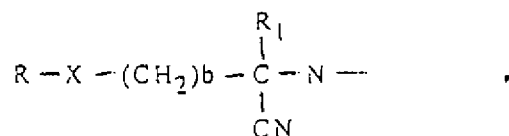
con n e m tali che $2 \leq n \leq 16$ e $0 \leq m \leq 11$.

6. Polimeri associativi a tre blocchi secondo la rivendicazione 1, caratterizzati dal fatto che il radicale R è un gruppo fluorurato la cui struttura è



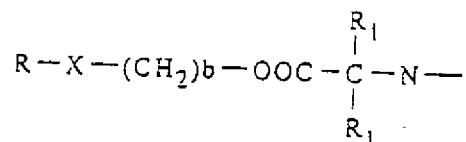
con n e a tali che $2 \leq n \leq 16$ e $0 \leq a \leq 3$.

7. Polimeri associativi a tre blocchi secondo la rivendicazione 1, caratterizzati dal fatto che le loro estremità idrofobe sono gruppi



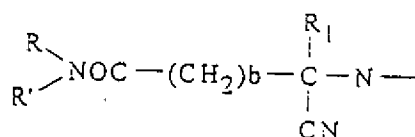
nei quali R ha lo stesso significato che nella rivendicazione 4, X rappresenta sia un legame diretto, sia un gruppo bivalente come per esempio CO, COO, OCO, SO₂, un atomo di ossigeno o un atomo di zolfo; b è un numero intero che va da 0 a 11; R₁ rappresenta un gruppo alchile contenente da 1 a 4 atomi di carbonio.

8. Polimeri associativi a blocchi secondo la rivendicazione 1, caratterizzati dal fatto che le loro estremità idrofobe sono gruppi



nei quali X, b.e. R₁ hanno lo stesso significato che nella rivendicazione 7.

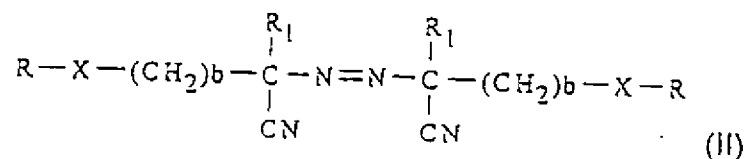
9. Polimeri associativi a tre blocchi secondo la rivendicazione 1, caratterizzati dal fatto che le loro estremità idrofobe sono gruppi

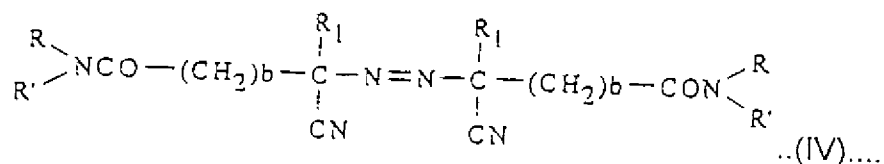
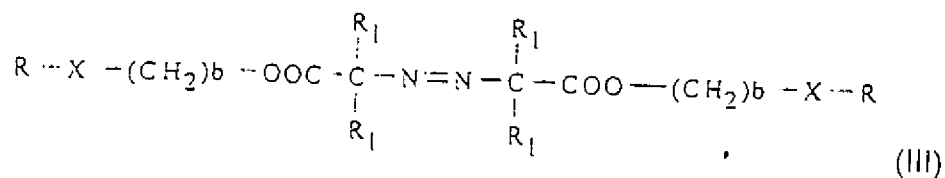


nei quali X, b, R e R₁ hanno lo stesso significato che nella rivendicazione 7, e dove R' è R o un atomo di idrogeno.

10. Procedimento di preparazione di polimeri idrosolubili associativi mediante polimerizzazione di monomeri presi nel gruppo costituito dalla acrilamide, l'acido 2-acrilamido-2-metilpropansolfonico (AMPS), l'N-(dimetilammino)-metilacrilamide, il cloruro di N-(trimetilammonio)-metilacrilamide, l'acido acrilico, suoi sali e suoi amminoalchilesteri come l'acrilato di N,N-dimetilamminoetile, il 2-N-vinilpirroli-done, in presenza di un innescante, caratterizzato dal fatto che l'innescante è un innescante decomponibile in due radicali primari a catena idrofoba.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che l'innescante è un azoico corrispondente a una o l'altra delle formule generali seguenti,

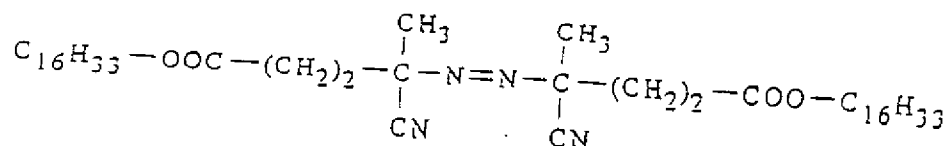




nelle quali i sostituenti R e R₁ hanno il significato che è dato loro nella rivendicazione 7.

12. Procedimento per ottenere polimeri idrosolubili associativi mediante polimerizzazione di acetato di vinile in presenza di un innescante decomponibile in due radicali primari con catena idrofoba, seguita dall'idrolisi della catena poliacetato di vinile e polivinilalcol.

13. Innescante azoico corrispondente alla formula



PER INCARICO

Dott. Francesco SERRA
N. Iscriz. ALBO 90
(in proprio e per gli altri)

[Handwritten signature]

