



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

UTBM

DOMANDA NUMERO	101982900001286
Data Deposito	22/12/1982
Data Pubblicazione	22/06/1984

Titolo

POLIMERI O COPOLIMERI OLEFINICI CRISTALLINI FUNZIONALIZZATI E PROCEDIMENTO
PER LA LORO PREPARAZIONE

Stampa

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

POLIMERI O COPOLIMERI OLEFINICI CRISTALLINI FUNZIONALIZZATI
E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE."

a nome: MONTEDISON S.p.A., di nazionalità italiana, con sede
in Milano, Foro Buonaparte, 31

Inventori designati: Cornelio Caldo, Goffredo Valentini,

GIAN Carlo Braca

Depositata il:

22 DIC. 1982

24901A/82

* * * * *

Riassunto

Processo per la preparazione di polimeri o copolimeri olefinici cristallini funzionalizzati a partire da polimeri o copolimeri sotto forma di particelle aventi per almeno l'80% dimensione media superiore a 250 microns caratterizzato dal fatto che il polimero o copolimero olefinico in sospensione acquosa viene sottoposto ad un pretrattamento di perossidazione con perossidi organici in presenza di O_2 a pressioni comprese fra 1 e 20 Kg/cm² e a temperatura comprese fra 40° e 130°C e successivamente alla reazione di innesto con monomeri polimerizzabili effettuata secondo tecniche note.

* * * * *

La presente invenzione si riferisce alla preparazione di polimeri o copolimeri olefinici cristallini funzionalizzati.

Più in particolare, la presente invenzione si riferisce

- 2 -

ad un processo di preparazione di polimeri o copolimeri cristallini funzionalizzati a partire da polimeri o copolimeri olefinici sotto forma di "flakes".

Per polimeri olefinici cristallini funzionalizzati si intendono quei polimeri olefinici che contengono innestati lungo la catena alcuni gruppi funzionali liberi che conferiscono al polimero olefinico proprietà caratteristiche.

Sono noti vari procedimenti di innesto di monomeri insaturi su poliolefine, in particolare di acido acrilico e di stirene su polipropilene, impiegando radiazioni ionizzanti o generatori di radicali quali ossigeno, azoto, perossidi, azocomposti.

La reazione di innesto viene effettuata su poliolefine in polvere o allo stato fuso, o sui loro prodotti di trasformazione come ad esempio fibre, films e oggetti formati in genere.

Nel brevetto italiano 564.711 è descritto l'innesto di monomeri insaturi quali ad esempio acrilati e metacrilati alchilici e stirene su polipropilene sotto forma di fibre o piastre, sottoposte a un pretrattamento di perossidazione con aria o miscele di ossigeno e azoto, a pressione fino a 10 atmosfere, in assenza di solventi, a temperature comprese fra 40° e 100°C, preferibilmente fra 50° e 80°C.

Questo procedimento di innesto presenta lo svantaggio di portare alla formazione di grandi quantità di omopolimero del monomero che si usa per l'innesto con la conseguente diminu-

zione delle proprietà fisico-meccaniche del polimero innestato. Per ovviare a questo inconveniente è pure noto effettuare la reazione di innesto in presenza di complessi ferrosi con ammine usando O_2 come agente perossidante.

Finora la reazione di innesto di monomeri vinilici e vinilidenici non è mai stata effettuata su polimeri olefinici cristallini sotto forma di "flakes", in quanto i prodotti di trasformazione ottenuti da detti polimeri, quali fibre, films ed oggetti formati in generale presentano scadenti proprietà fisico-meccaniche.

Col termine "flakes", come usato nella presente descrizione, si intendono i polimeri o copolimeri sotto forma di particelle aventi per almeno l'80% dimensione media maggiore di 250 microns.

La disponibilità di polimeri o copolimeri cristallini funzionalizzati sotto forma di "flakes" con buone proprietà fisico-meccaniche è altamente desiderata in quanto permette di evitare l'operazione intermedia di granulazione del polimero nelle filature delle fibre, o per le altre applicazioni in genere.

Si è ora sorprendentemente trovato, e questo costituisce l'oggetto dell'invenzione, che per la preparazione di "flakes" poliolefiniche cristalline funzionalizzate adatte all'impiego nella preparazione di fibre tessili, di films, di oggetti

in genere, è necessario sottoporre le "flakes" in sospen-

sione in mezzo acquoso ad un particolare pretrattamento di perossidazione prima di effettuare la reazione di innesto.

Il processo, oggetto della presente invenzione, per la preparazione di polimeri o copolimeri olefinici cristallini a partire da polimeri o copolimeri olefinici cristallini sotto forma di particelle aventi per almeno l'80% dimensione media maggiore di 250 microns ottenute per polimerizzazione di olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in cui R è H o un radicale alchilico C_1-C_6 o di loro miscele in presenza di un catalizzatore di coordinazione, è caratterizzato dal fatto che il polimero o copolimero olefinico in sospensione in mezzo acquoso viene sottoposto ad un pretrattamento di perossidazione con perossidi organici in presenza di pressioni di ossigeno comprese fra 1 e 20 Kg/cm^2 , a temperature comprese fra 40° e 130°C e successivamente alla reazione di innesto con monomeri polimerizzabili effettuata secondo tecniche note.

I monomeri polimerizzabili da innestare sulle "flakes" poliolefiniche sono del tipo vinilico e vinilidenico e sono scelti fra gli idrocarburi insaturi, gli acidi insaturi e loro derivati come ad esempio esteri ed anidridi, e le ammine insature.

Fra gli idrocarburi insaturi si possono citare lo stirene e il divinilbenzene; fra gli acidi insaturi, l'acido acrilico, metacrilico, fumarico, maleico, crotonico.

- 5 -

Fra gli esteri e anidridi derivati dagli acidi insaturi si possono citare gli acrilati e metacrilati alchilici, in cui il radicale alchilico comprende da 1 a 18 atomi di C e l'anidride maleica.

Fra le ammine insature si possono citare le vinilpiridine.

La reazione di innesto viene effettuata secondo tecniche note. Secondo un procedimento preferito l'innesto viene effettuato in presenza di un complesso attivante costituito da un complesso ferroso di ammine.

Le ammine impiegate per formare il complesso attivante sono preferibilmente scelte fra polietilenimina, etilendiamina, e dietilamminopropilamina.

I complessi attivati sono preparati aggiungendo sali ferrosi a soluzioni acquose di ammine a pH inferiore a 6.

Come perossidi organici da usare in combinazione con l'ossigeno sono adatti ad esempio: il perossido di lauroile, il perossido di benzoile, il perossido di p-clorobenzoile, il perossido di decanoile.

La quantità di perossido impiegato varia da 0,1 g a 10 g per 1000 g di polimero.

Il pretrattamento di perossidazione viene effettuato in sospensioni acquose impiegando rapporti in peso acqua/"flakes" poliolefiniche da 10:1 a 1:1 per tempi compresi fra 30 e 240 minuti e preferibilmente in presenza di un tensioattivo.

Il procedimento dell'invenzione si applica a flakes di

- 6 -

polimeri olefinici cristallini scelti in particolare fra polietilene, polipropilene cristallino ad elevato indice di isotatticità, copolimeri cristallini propilene/etilene con contenuto di propilene superiore all'80%, in peso sia del tipo random che a blocchi, come pure a loro miscele ottenute per polimerizzazione con catalizzatori di coordinazione a granulometria controllata.

Per catalizzatori di coordinazione si intendono i prodotti ottenuti per reazione di un composto metallorganico di un metallo del I - III gruppo del sistema periodico con un composto di titanio.

Il catalizzatore può essere ottenuto da $TiCl_3$ sotto forma di particelle a granulometria controllata preparata per riduzione di $TiCl_4$ con composti alluminio-alchilici, preferibilmente alluminio-alchil-alogenuri, oppure può essere ottenuto da componenti catalitici ottenuti supportando un composto di titanio su alogenuri di magnesio in forma attiva sotto forma di particelle a granulometria controllata.

I catalizzatori ottenuti da $TiCl_3$ sono ad esempio quelli descritti nel brevetto americano n° 4.277.371.

I catalizzatori alta resa a base di Ti supportato su alogenuri di Mg sono ad esempio quelli descritti nel brevetto inglese 1,434,543 e nelle domande di brevetto inglesi pubblicate n° 1,603,724 e 2,029,840.

La polimerizzazione delle olefine può essere condotta in fase liquida in presenza o meno di solventi idrocarburi

inerti, quali ad esempio esano, eptano ecc.

Le "flakes" poliolefiniche ottenute con i procedimenti di polimerizzazione e con i catalizzatori sopraindicati sono particelle aventi per almeno l'80% dimensione media maggiore di 250 microns e sono esenti da fini di dimensioni inferiori a 100 microns.

Esempi di flakes sono quelle ottenute da catalizzatori a base di $TiCl_3$ aventi dimensione media delle particelle comprese tra 250-500 microns, oppure quelle ottenute con catalizzatori alta resa aventi dimensioni medie delle particelle maggiori di 1000 microns, per almeno l'80% delle particelle.

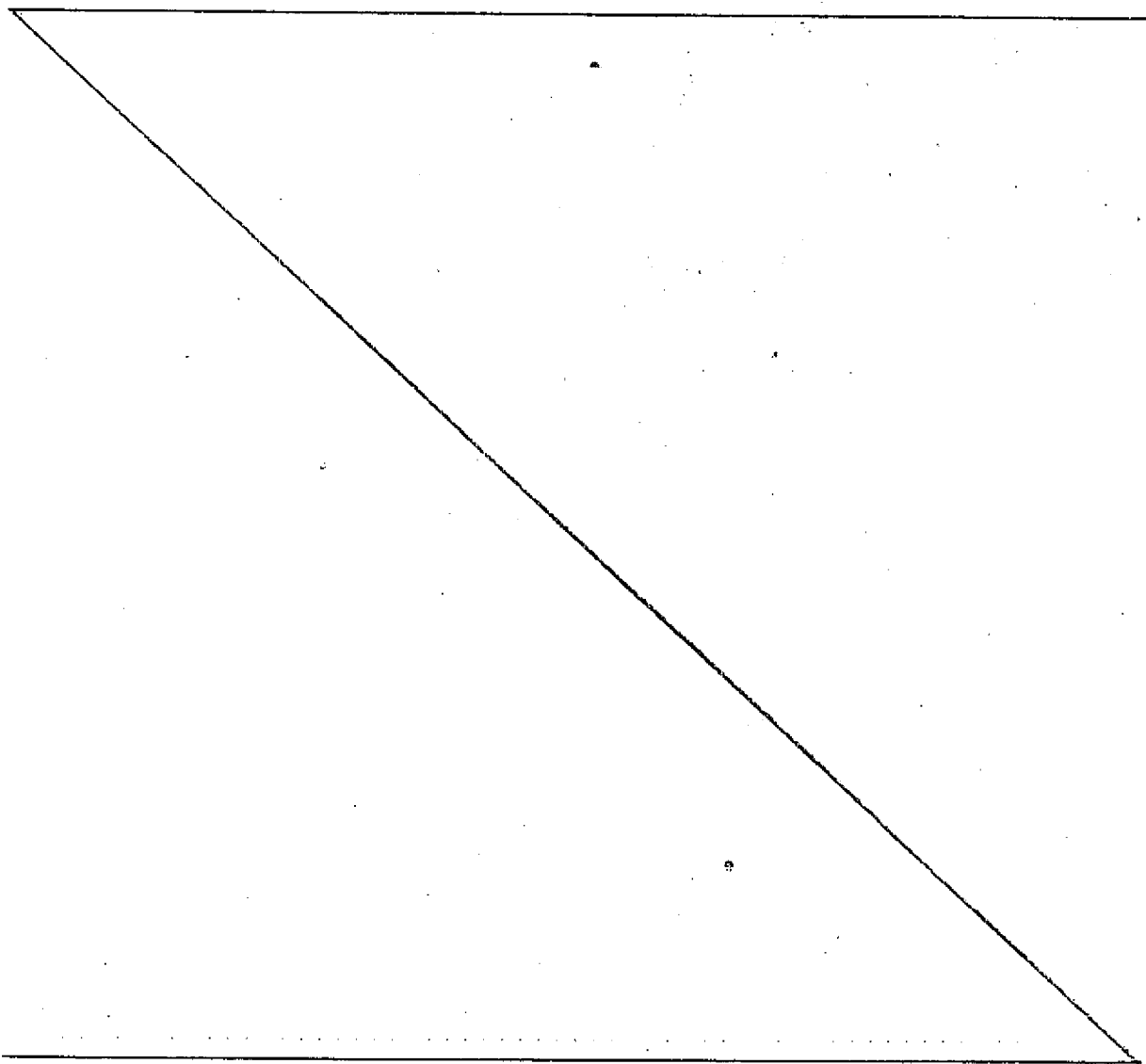
Con il procedimento dell'invenzione si ottengono flakes di polimeri olefinici innestati aventi buone proprietà fisico-meccaniche.

I polimeri innestati presentano valori di melt index più elevati rispetto a quelli del polimero di partenza.

Per esempio partendo da polipropilene avente un melt index di 2 g/10 min, in seguito al trattamento di perossidazione e di innesto secondo il procedimento dell'invenzione di acido acrilico, si ottiene un polimero innestato contenente il 2,1% in peso di acido acrilico e un melt index di 19,1 g/10 min. L'aumento del melt index è attribuitibile all'assenza di fenomeni di reticolazione. Il melt index è misurato secondo le norme ASTM D 1238-L. Le fibre che si ottengono per filatura di flakes poliolefiniche innestate con acidi insaturi, presentano buona ricettivi

tà ai coloranti delle classi basici e dispersi; quelle innesta
te con idrocarburi insaturi e con esteri insaturi presentano
ricettività ai coloranti della classe dispersi; quelle innesta
te con ammine insature presentano ricettività ai coloranti del
le classi acidi e metallizzati.

Inoltre le flakes poliolefiniche funzionalizzate con aci
di insaturi presentano un'elevata adesione ai metalli, con al
ti valori del peeling test, misurato secondo la norma ASTM
D-903/65.



Sui campioni costituiti da lastre metalliche e flakes poliolefiniche funzionalizzate, le misure effettuate di resistenza al distacco dopo immersione in acqua a 25°C per 30 giorni mostrano un valore pressochè inalterato del peeling test.

I film preparati per filmatura e stiro di flakes poliolefiniche funzionalizzate presentano basse temperature di termosaldabilità, dell'ordine di 90-100°C.

I seguenti esempi vengono dati solo a titolo illustrativo e non limitativo dell'invenzione.

ESEMPIO 1

In un autoclave di acciaio inox dalla capacità di 10 litri, vengono introdotti: 2,5 l di H₂O distillata, 1,0 g di tensioattivo non ionico, 1 Kg di polipropilene cristallino in flakes avente indice di isotatticità (II) di 98,1%, e l'80% delle particelle ha dimensione media maggiore di 250 microns, la parte restante è costituita da particelle aventi dimensione media maggiore di 100 microns, 5,0 g di benzoilperossido.

Nell'autoclave viene introdotto ossigeno fino alla pressione di 12 Kg/cm², si scalda a 90°C e si lascia a questa temperatura per due ore.

Si allontana l'ossigeno e si porta la temperatura a 40°C e si introducono nell'autoclave 100 g di acido acrilico e 0,5 g di complesso attivante, costituito da un complesso ferroso di polietilenimina ottenuto da solfato ferroso e polietilenimina usando un rapporto molare 1:1.

- 10 -

Si porta la temperatura a 120° C e si lascia reagire per 4 ore, poi si filtra il polimero funzionalizzato ottenuto, si lava con acetone e si essicca a pressione ridotta a 60°C.

Il polimero presenta all'analisi 2,02% in peso di gruppi -COOH, corrispondenti a 3,23 % in peso di acido acrilico innestato.

Piastrine preparate in pressa a 200°C per 5 minuti con due lastre di alluminio con interposto polimero funzionalizzato, presentano resistenza al distacco (peeling test) di 3,1 Kg/cm $\pm$ 0,2.

Dopo 30 giorni di immersione in acqua a 25°C (test di immersione), il valore del peeling test resta pressochè invariato.

Fibre ottenute per filatura del polimero funzionalizzato secondo tecniche note presentano buona ricettività ai coloranti C.I. basic yellow 13, C.I. basic orange 22, C.I. basic green 1.

ESEMPIO 2

Si ripete l'esempio 1 usando 200 g di acido acrilico.

Il polimero presenta all'analisi 2,72 % in peso di gruppi -COOH (pari al 4,35% in peso di acido acrilico innestato).

Piastrine preparate come nell'esempio 1 presentano un valore del peeling test di 3,0 Kg/cm $\pm$ 0,2 e dopo 30 giorni di immersione in acqua a 25°C il valore del peeling test risul-

ta pressochè invariato.

Le fibre ottenute per filatura presentano buona ricettività ai coloranti indicati nell'esempio 1.

ESEMPIO 3

Si ripete l'esempio 1 usando nella reazione di innesto una temperatura di 100°C.

Il polimero presenta all'analisi 1,59% in peso di gruppi -COOH (pari al 2,54% in peso di acido acrilico innestato).

Le piastrine presentano un valore del peeling test di 2,8 Kg/cm $\pm$ 0,2 che resta invariato dopo il test di immersione.

Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti indicati nell'esempio 1.

ESEMPIO 4

Si ripete l'esempio 3 impiegando come perossido 5,0 g di lauroilperossido.

Il polimero presente all'analisi 1,03% in peso di gruppi -COOH (pari al 1,64% in peso di acido acrilico innestato).

Le piastrine presentano un valore del peeling test di 1,7 Kg/cm $\pm$ 0,2 che resta invariato dopo il test di immersione.

Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti indicati nell'esempio 1.

ESEMPIO 5

Si ripete l'esempio 1) usando 0,5 g di complesso attivante ottenuto da solfato ferroso con N,N-dietilamminopropilamina

- 12 -

in rapporti molari 1 : 1, ed effettuando la reazione di innesto a 100°C.

Il polimero mostra 1,61% in peso di gruppi -COOH (pari al 2,57 % in peso di acido acrilico innestato).

Le piastrine mostrano un valore del peeling test di 1,8 Kg/cm $\pm$ 0,2 che resta invariato dopo il test di immersione.

Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti dell'esempio 1.

ESEMPIO 6

Si ripete l'esempio 5 impiegando 0,5 g di complesso attivante ottenuto da solfato ferroso ed etilendiammina in rapporti molari 1:1.

Il polimero presenta 1,03 % in peso di COOH, (pari al 1,64% in peso di acido acrilico innestato).

Le piastrine hanno un valore del peeling test di 1,9 Kg/cm $\pm$ 0,2 che resta pressoché invariato dopo il test di immersione.

Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti dell'esempio 1.

ESEMPIO 7

Si ripete l'esempio 5 eseguendo la reazione di innesto in assenza del complesso attivante.

Il polimero presenta lo 0,51% peso di gruppi -COOH (pari al 0,82% in peso di acido acrilico innestato). Le piastrine hanno un peeling test di 1,5 Kg/cm $\pm$ 0,2 che resta invariato dopo il

test di immersione.

Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti dell'esempio 1.

ESEMPIO 8

Si ripete l'esempio 1 impiegando 1 g di complesso attivante e 200 g di acido acrilico e effettuando la reazione di innesto a 80°C e usando 1 Kg. di flakes di copolimero cristallino propilene/etilene a blocchi, con contenuto di etilene del 6,5 % ⁱⁿ peso e dimensione media delle particelle comprese fra 250 e 500 microns per almeno l'80% delle particelle.

Il polimero presenta lo 0,38% ⁱⁿ peso di acido acrilico (pari al 0,60% in peso di acido acrilico innestato).

Le piastrine presentano un peeling test di 3,5 Kg/cm $\pm$ 0,2 che resta invariato dopo il test di immersione.

Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti dell'esempio 1.

ESEMPIO 9

Si ripete l'esempio 8 impiegando flakes di un copolimero cristallino propilene/etilene del tipo random avente un contenuto di etilene del 4,6 % in peso, e 0,5 g di complesso attivante e 100 g di acido acrilico.

Il polimero presenta 0,88% in peso di gruppi -COOH (pari al 1,41% in peso di acido acrilico innestato).

Le piastrine mostrano un valore del peeling test di 2,5 Kg/cm $\pm$ 0,2 che resta pressochè invariato dopo il test di im-

mersione. Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti dell'esempio 1.

ESEMPIO 10

Si ripete l'esempio 1, impiegando come monomero di innesto 50 g di divinilbenzene (miscela di isomeri meta e para).

Il polimero presenta all'analisi 2,2% in peso di monomero innestato.

I film preparati per filmatura e stiro, secondo tecniche note, del polimero funzionalizzato ottenuto, presentano temperature di termosaldabilità di 95°C.

ESEMPIO 11

Si ripete l'esempio 1, impiegando come monomero 100 g di butilmetacrilato.

Il polimero presenta 9,7% di monomero innestato. Le fibre ottenute secondo tecniche note mostrano buona ricettività ai coloranti:

C.I. disperse Yellow 23;

C.I. disperse red 54;

C.I. disperse bleu 56.

ESEMPIO 12

Si ripete l'esempio 11 impiegando come monomero 100 g di vinilacetato.

Il polimero presenta all'analisi 15,2% in peso di monomero innestato.

Le fibre presentano buona ricettività ai coloranti dell'esempio 11.

ESEMPIO 13

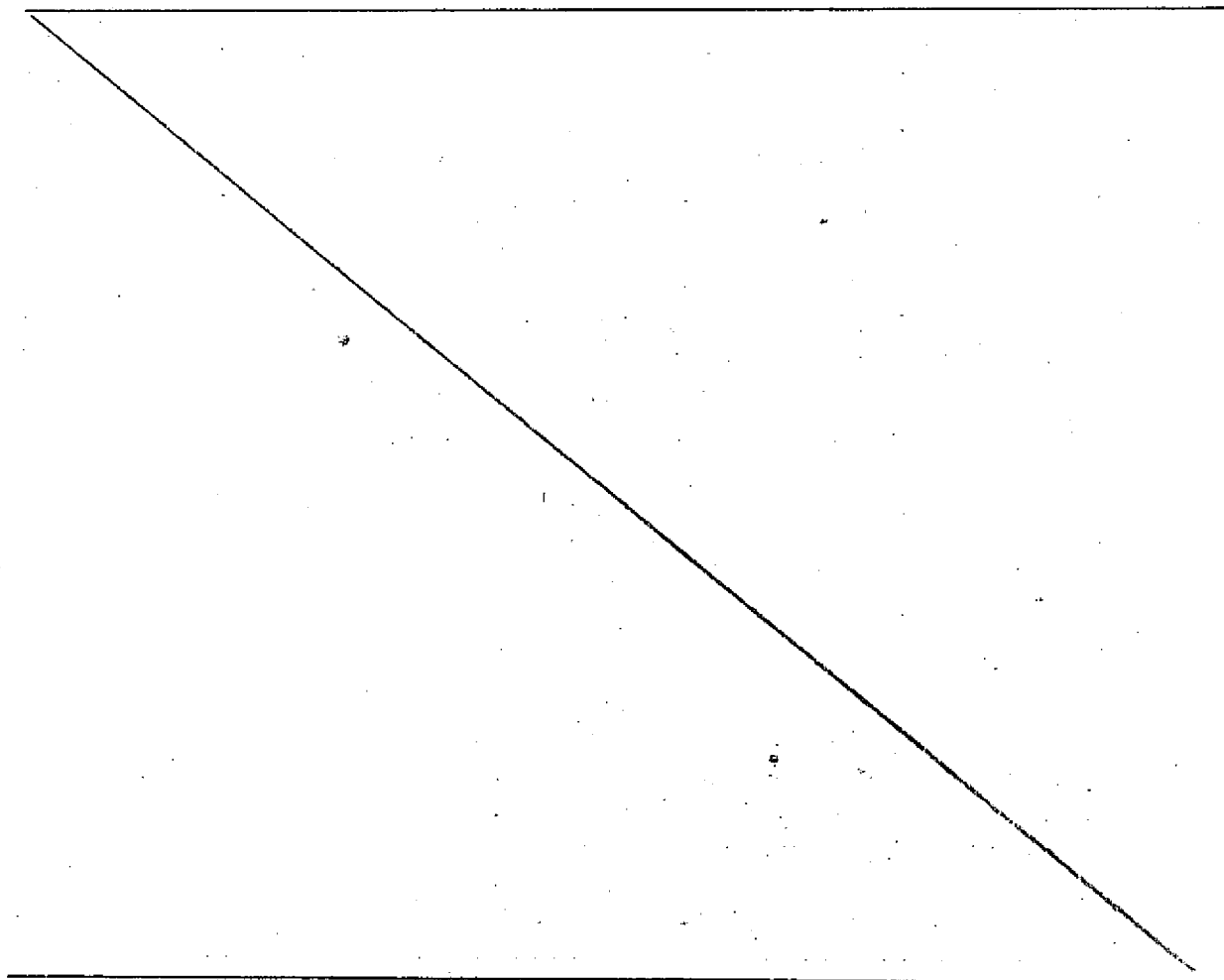
Si ripete l'esempio 3 usando 50 g di acido acrilico ed effettuando l'innesto per una durata di due ore ed impiegando polipropilene cristallino avente un melt index di 2 g/10 min.

Il polimero presenta all'analisi il 2,1 % in peso di acido acrilico innestato ed un melt index di 19,1 g/10 min.

ESEMPIO DI CONFRONTO

Si ripete l'esempio 13 aggiungendo però il perossido organico direttamente nella fase di innesto in assenza di ossigeno.

Il polimero presenta all'analisi il 2,89% in fase di acido acrilico innestato e melt index di 0,04.



RIVENDICAZIONI

- 1) Processo per la preparazione di polimeri o copolimeri olefinici cristallini funzionalizzati a partire da polimeri o copolimeri olefinici cristallini sotto forma di particelle aventi per almeno l'80% dimensione media maggiore di 250 microns, ottenuti per polimerizzazione di olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in cui R è H o un radicale alchilico C_1-C_6 o di loro miscele in presenza di un catalizzatore di coordinazione, caratterizzato dal fatto che il polimero o copolimero olefinico in sospensione in mezzo acquoso viene sottoposto ad un pretrattamento di perossidazione con perossidi organici in presenza di pressioni di ossigeno comprese tra 1 e 20 Kg/cm^2 , a temperature comprese fra 40° e 130°C e successivamente alla reazione di innesto con monomeri polimerizzabili effettuata secondo tecniche note.
- 2) Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la reazione di innesto viene effettuata in presenza di un complesso attivante costituito da un complesso ferroso con ammine a temperature comprese fra 40° e 130°C.
- 3) Processo di cui alla rivendicazione 1, in cui il pretrattamento di perossidazione è effettuato su una sospensione acquosa di polimero o copolimero olefinico in cui il rapporto in peso acqua/flakes di polimero è compresa fra 10:1 e 1:1.
- 4) Processo secondo la rivendicazione 1) in cui i perossidi organici sono scelti fra perossidi di benzoile, di p-cloro

benzoile, di decanoile, di lauroile.

- 5) Processo secondo la rivendicazione 1, in cui le particelle di polimero sono scelte tra polietilene, polipropilene ad elevato indice di isotatticità, copolimeri cristallini propilene/etilene con un contenuto di propilene superiore all'80% in peso.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui i monomeri utilizzabili per l'innesto sono scelti fra gli idrocarburi insaturi, gli acidi insaturi, le anidridi e gli esteri alchilici di acidi insaturi in cui l'alchile comprende da 1 a 18 atomi di C, le ammine insature.
- 7) Processo secondo la rivendicazione 6, in cui i monomeri da innestare sono scelti fra stirene, divinilbenzene, acido acrilico e metacrilico, vinilpiridine.
- 8) Polimeri e copolimeri olefinici funzionalizzati ottenuti con il procedimento delle rivendicazioni precedenti.

Milano, 22 DIC. 1982

DS/sg

MONTEDISON S.p.A.



L'Ufficiale Regante
(Idilia Russo)

[Handwritten signature]