



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900149737
Data Deposito	13/11/1990
Data Pubblicazione	13/05/1992

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

POLIPROPILENE SINDIOTATTICO AGGRAFFATO.

13 NOV. 1990

22088A/90

HIMONT ITALIA s.r.l.

Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

"POLIPROPILENE SINDIOTATTICO AGGRAFFATO"

a nome HIMONT INCORPORATED di nazionalita' americana, con sede in 2801 Centerville Road New Castle County - Delaware, U.S.A.

La presente invenzione si riferisce a polipropilene sindiotattico aggraffato con monomeri polimerizzabili o suscettibili di altre reazioni.

L'inerzia chimica dei polimeri idrocarburici e' all'origine delle buone caratteristiche di stabilita' e durata. D'altro canto questa stessa assenza di reattivita' limita le possibilita' di impiego di questi materiali. Alcune applicazioni sono favorite da una diversa natura superficiale o da diverse proprieta' fisiche rispetto al polimero idrocarburico tal quale, come puo' accadere nel caso in cui sia richiesta una buona aderenza ad altri materiali, quali cariche o fibre, miscibilita' con altri polimeri, l'impiego in vernici, nonche' varie altre utilizzazioni. Un importante e versatile metodo per conseguire questi risultati, consiste nell'aggraffaggio sui polimeri idrocarburici di monomeri polimerizzabili o comunque di composti che modificano le caratteristiche del materiale e la sua reattivita' chimica. Tali modifiche sono descritte in letteratura in numerose pubblicazioni e brevetti, tra cui in J. Pol. Sci.: Pol Lett. Ed., Vol. 21, 23-30 (1983); Acta Polymerica, Vol. 36, 361-365 (1985); U.S.P. 3.414.551; U.S.P. 3.652.730; U.S.P. 4.506.056.

L'anidride maleica e' tra i monomeri maggiormente impiegati in reazioni di aggraffaggio a poliolefine, consentendo tra l'altro la possibilita' di reazioni in soluzione, a secco, in fuso, in sospensione acquosa e tramite

radiazioni, nonché la possibilità di condurre agevolmente ulteriori reazioni di modifica.

L'aggraffaggio in soluzione presenta vari vantaggi, tra cui la possibilità di effettuare reazioni in modo versatile, la potenziale reattività di ogni parte delle catene polimeriche e la possibilità nel caso del polietilene di eliminare indesiderate reazioni di reticolazione.

In generale questo metodo offre la possibilità di contenere in maniera significativa la degradazione del polimero.

Recentemente mediante l'impiego di nuovi sistemi catalitici che operano in fase omogenea si è reso disponibile un polipropilene sindiotattico ad elevato grado di tatticità (circa 85% di pentadi R,R) e ad elevata resa (J. A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J.D. Ferrara, J. Am. Chem. Soc., Vol. 110, 6255-56, 1988).

È stato inaspettatamente trovato che il polipropilene sindiotattico consente rispetto al polipropilene isotattico e a parità di condizioni, l'aggraffaggio di una maggiore quantità di monomero. Ciò consente di operare in condizioni meno drastiche, a parità di contenuto di monomero aggraffato, nel caso del polipropilene sindiotattico rispetto al polipropilene isotattico, e di avere quindi minore degradazione del materiale polimerico durante la reazione di aggraffaggio. Questo vantaggio assume particolare importanza soprattutto operando allo stato fuso.

Il polipropilene sindiotattico aggraffato dell'invenzione apre interessanti strade applicative al polipropilene sindiotattico, relativamente sia alla modifica delle sue proprietà chimiche e fisiche, sia alla preparazione di copolimeri aggraffati.

HIMONT ITALIA s.r.l.

L'aggraffaggio con monomeri vinilici viene generalmente iniziato mediante un generatore di radicali, e condotto a temperature a cui viene attivata l'autodecomposizione dell'iniziatore stesso.

Il monomero insaturo puo' venire legato in forma di unita' distinte, cosi' come di catene polimeriche piu' o meno lunghe.

Metodi di aggraffaggio adatti alla presente invenzione includono la reazione in soluzione mediante impiego di adatti solventi inerti, oppure la miscelazione allo stato fuso di polimero, monomero da aggraffare, iniziatore ed eventualmente di uno stabilizzante. E' altresì possibile condurre tali reazioni in un sistema a secco mantenendo il polimero ad una temperatura inferiore a quella di fusione ma tale da consentire la decomposizione dell'iniziatore, oppure in sospensione acquosa portando la temperatura al di sopra di 100°C mediante l'impiego di un'autoclave, oppure mediante l'impiego di radiazioni.

L'aggraffaggio in soluzione presenta vari vantaggi, tra cui versatilità ed efficace standardizzazione del metodo, oltre alla potenziale reattività di ogni parte delle catene polimeriche.

Sono adatti a tale scopo solventi inerti che consentano la solubilizzazione del polipropilene impiegato, quali ad esempio benzene, toluene, xilene, tetracloroetano, o-diclorobenzene.

Risultano adatti iniziatori radicalici che includono acilperossidi quali benzoilperossido, dialchil o aralchilperossidi quali di-t-butilperossido, dicumil perossido, cumil butilperossido, 1,1-di-t-butilperossipivalato, t-butilperbenzoato, t-butilperottanoato, t-butildi(perftalato), dialchil-perossimonocarbonati e perossidicarbonati come t-butil idroperossido.

MIMONT ITALIA s.r.l.

Adiuvanti atti a ridurre le reazioni di degradazione del polimero quando queste assumono rilievo, includono vari composti contenenti azoto, fosforo e zolfo. Risultano utili a tale scopo ad esempio N-metilacetammide, N,N-dimetilacetammide, trifenilfosfina, trietilfosfato, dimetilsolfossido.

I monomeri preferiti per la modifica del polimero sono acidi mono e policarbossilici contenenti da 3 a 20 atomi di carbonio e contenenti almeno un'insaturazione olefinica, nonché derivati di tali acidi, quali ad esempio anidridi, esteri, sali ammidi, nitrili, tioacidi. Esempi di tali acidi, anidridi ed altri derivati includono acido maleico, acido acrilico, acido fumarico, acido itaconico, glicidilacrilato, cianoacrilati, idrossialchilmetacrilati contenenti da 3 a 20 atomi di carbonio, polieteri acrilici, anidride acrilica, acido metacrilico, acido crotonico, acido isocrotonico, anidride maleica, anidride itaconica, acrilonitrile, metacrilonitrile, sodio acrilato.

Altri monomeri che possono essere impiegati da soli o in combinazione con acidi carbossilici insaturi o loro derivati includono monomeri vinilici contenenti da 2 a 20 atomi di carbonio. Tra questi risultano ad esempio adatti stirene, clorostireni, bromostireni, vinilpiridine. Altri monomeri ancora che possono essere impiegati sono esteri vinilici, esteri allilici o eteri vinilici, quali ad esempio vinil butirrato, vinil laurato, vinil stearato, vinil adipato, o anche monomeri aventi due o più gruppi vinilici, come divinilbenzene, triallilfosfina e triallilcianurato.

In generale risultano adatti tutti i composti in grado di dare una reazione radicalica di aggraffaggio al polipropilene sindiotattico e suscettibili di altre reazioni.

La quantità di monomero aggraffato sul polipropilene sindiotattico e' in genere compresa tra 0,1 e 10% in peso.

L'iniziatore radicalico e' impiegato in quantità variabili tra 0.01 e 100%, preferibilmente tra 0.1 e 100% ed ancora preferibilmente tra 10 e 100% in peso basate sul polimero. Il monomero da aggraffare e' usato in quantità comprese tra 0.01 e 100%, preferibilmente tra 0.1 e 100% ed ancora preferibilmente tra 10 e 100% in peso basate sul polimero. Ad esempio per il processo in soluzione il monomero e l'iniziatore vengono aggiunti entrambi al polimero, quindi si unisce il solvente e si porta la temperatura al valore desiderato mantenendo il sistema in agitazione. Risultano adatte temperature a cui la miscela di reagenti e solvente e' omogenea ed e' attivata la decomposizione dell'iniziatore.

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

ESEMPIO 1

In un pallone da 100 ml a tre colli si introducono 2.0 g di polipropilene sindiotattico con $M_w = 200000$, 2.0 g di anidride maleica, 1.24 g di benzoin perossido e 25 ml di xilene. Si porta il sistema a 120°C , temperatura a cui si ottiene una soluzione omogenea ed efficacemente agitata e la si mantiene in queste condizioni per un tempo complessivo di tre ore. Si lascia raffreddare, quindi si precipita in 200 ml di metanolo ed agitando a temperatura ambiente per 12 ore. Il polimero viene quindi filtrato, estratto a caldo con acetone per allontanare completamente l'anidride maleica non

aggreffata, ed infine essiccato. La determinazione dei carbossili e quindi dell'anidride maleica aggraffata, e' stata effettuata mediante titolazione di una soluzione del polimero a 130°C con idrossido di sodio 0.1 N in metanolo e fenolftaleina. Si e' calcolata una concentrazione di anidride maleica aggraffata dell'1.38% in peso rispetto al polimero.

Esempio 1 di confronto

Si ripete l'esempio 1, ma utilizzando un campione di polipropilene isotattico con $M_w = 200000$. Da titolazione dei carbossili si e' ricavata una concentrazione di anidride maleica dello 0.62%.

ESEMPIO 2

Si e' eseguita una prova in condizioni di reazione analoghe a quelle descritte nell'esempio 1, utilizzando un campione di polipropilene sindiotattico con $M_w = 150000$. Da titolazione dei carbossili si e' ricavata una concentrazione di anidride maleica aggraffata dell'1.64%.

Esempio 2 di confronto

Si ripete l'esempio 2, ma utilizzando un campione di polipropilene isotattico con $M_w = 150000$. Da titolazione dei carbossili si e' ricavata una concentrazione di anidride maleica dell'1.00%

ESEMPIO 3

Si e' eseguita una prova in condizioni di reazione analoghe a quelle descritte nell'esempio 1, utilizzando un campione di 2.0 g di polipropilene sindiotattico con $M_w = 150000$, 1.47 g di acido acrilico, 1.24 g di benzoin perossido e 25 ml di xilene. Da titolazione dei carbossili si e' ricavata una concentrazione di acido acrilico aggraffato del 3.45%.

Esempio 3 di confronto

Si ripete l'esempio 3, ma utilizzando un campione di polipropilene isotattico con $M_w = 150000$. Da titolazione dei carbossili si e' ricavata una concentrazione dei carbossili del 2.64%.

Rivendicazioni

- 1) Polipropilene sindiotattico aggraffato con monomeri polimerizzabili o suscettibili di altre reazioni.
- 2) Polipropilene sindiotattico aggraffato con acidi alfa-beta insaturi contenenti da 3 a 20 atomi di carbonio e con loro derivati.
- 3) Polipropilene sindiotattico aggraffato con anidride maleica.
- 4) Polipropilene sindiotattico secondo la rivendicazione 3 in cui la quantita' di anidride maleica aggraffata e' compresa tra 0,1 e 10% in peso.

Milano, 13 novembre 1990

p. HIMONT INCORPORATED

Il Mandatario

Dr. Licio Zambon

Licio Zambon

- 9 -

