



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900398820
Data Deposito	27/10/1994
Data Pubblicazione	27/04/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI POLIMERI ALIFATICI CLORURATI

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI POLIMERI ALIFATICI
CLORURATI"

27 OTT. 1994

a nome CAFFARO S.p.A. Società per l'Industria Chimica ed
Elettrochimica, con sede a Milano

MI 94 A 002194

TESTO DELLA DESCRIZIONE

La presente invenzione concerne un procedimento per la preparazione di polimeri alifatici clorurati per clorurazione di un polimero alifatico in soluzione di un solvente clorurato. Più in particolare l'invenzione riguarda la riduzione del contenuto residuo di solvente clorurato nel polimero a livelli assai bassi cioè inferiori allo 0,2%. Si è infatti verificato che il solvente clorurato rimane tenacemente inglobato nei polimeri clorurati. Ancora più in particolare il solvente clorurato è tetracloruro di carbonio solo od in miscela con altri clorometani e il polimero clorurato è clorocaucciù o cloropolietilene .

E' noto, ad esempio dal brevetto britannico N° 1 515 537, un procedimento per la preparazione di polimeri alifatici clorurati. Tali polimeri sono ottenuti per clorurazione con cloro gassoso di polimeri alifatici quali ad esempio caucciù, poliisoprene, polibutadiene, polietilene, polipropilene ecc. sciolti nel suddetto solvente clorurato. La soluzione viene poi trattata con acqua calda ottenendo la precipitazione del polimero

clorurato; la maggior parte del solvente viene allontanata e il prodotto ottenuto viene essiccato. Tuttavia, nel polimero clorurato rimane inglobata una certa quantità di solvente clorurato (4-8% in peso), particolarmente tetracloruro di carbonio, di difficile allontanamento. La riduzione dei livelli di questo solvente nel polimero clorurato ha luogo con difficoltà con le tecniche usuali e comunque risulta praticamente impossibile scendere sotto il livello del 3%.

D'altra parte la presenza di residui di solventi alogenati, come ad esempio il tetracloruro di carbonio, porta a gravi inconvenienti nel corso dell'impiego del polimero clorurato. Infatti sciogliendo quest'ultimo in appropriati solventi per usi vari, ad esempio per la preparazione di vernici, il tetracloruro di carbonio, o altri solventi alogenati contenuti nel polimero, si liberano creando problemi di tossicità per l'ambiente, contaminando l'atmosfera e danneggiando in particolare lo strato di ozono presente nella stratosfera.

Sono note tecniche per ridurre ulteriormente il solvente clorurato residuo nel polimero clorurato, in particolare è stato descritto un procedimento che non richiede particolari trattamenti, ma si limita all'incorporazione di varie sostanze alla soluzione del polimero clorurato nel solvente alogenato prima della precipitazione con acqua bollente o vapore. Tali sostanze,

denominate nel seguito additivi plastificanti, sono ad esempio miscele di cloroparaffine ed alcoli, descritti nel brevetto europeo N° 0 157 557, plasticizzanti convenzionali, descritti nel brevetto britannico N° 1 442 876, alcoli alifatici etossilati, descritti nel brevetto USA N° 4 172 104, particolari polimeri o copolimeri olefinici o cloroolefinici, descritti nel brevetto britannico N° 1 515 537 ecc.

Questi semplici espedienti permettono di ridurre il tetracloruro di carbonio a valori anche inferiori al 1 % proporzionalmente alla quantità aggiunta di additivo plastificante. Tuttavia si richiedono in modo pressante livelli inferiori di concentrazione del solvente clorurato e nel caso del tetracloruro di carbonio, percentuali residue inferiori allo 0,2% o meglio ancora allo 0,1%.

Per scendere a questi valori risulta necessario incorporare nella soluzione dei polimeri clorurati quantità piuttosto elevate di additivo plastificante per es. nel caso del clorocaucciù superiori al 10% in peso rispetto al polimero clorurato. La presenza di così elevate quantità di tali additivi plastificanti comporta tuttavia vari problemi. In primo luogo si sono riscontrate difficoltà nel procedimento di produzione per l'appiccicosità che il polimero assume specie alle elevate temperature usate nella fasi di precipitazione ed essiccamento. Inoltre risulta

generalmente indesiderabile e talora inaccettabile nelle formulazioni ed applicazioni commerciali del clorocaucciù.

La parte introduttiva e gli esempi della domanda di brevetto europea N° 0 289 132 insegnano che è possibile sia limitare la percentuale dell'additivo plastificante a valori accettabili, sia rimuovere il tetracloruro di carbonio sino ai livelli sovraesposti alzando la temperatura di essiccamento oltre gli usuali valori generalmente compresi tra 60°C e 90°C e spingendosi fino a circa 120 °C, avvicinandosi al limite di stabilità del polimero clorurato, che per il clorocaucciù per es. cade intorno ai 130°C.

Tuttavia tale domanda europea insegna anche che tale procedimento non è in effetti praticabile perchè comporta una scarsa efficienza e una degradazione del prodotto, evidenziata in particolare dal cambiamento di colore. Si verifica infatti l'imbrunimento del polimero clorurato ed i valori di colore delle sue soluzioni letti nella scala Gardner risultano solitamente troppo elevati per gli usi per cui il polimero clorurato è prodotto. Infatti la degradazione del colore è un inconveniente di capitale importanza per un prodotto da destinare principalmente a legante nella produzione di vernici. Perciò la citata domanda di brevetto europea N° 0 289 132 conclude insegnando un trattamento a base di anidride carbonica fluida in stato supercritico o liquido, proprio per evitare l'essiccamento

ad alta temperatura.

Uno scopo della presente invenzione è pertanto quello di superare i suddetti inconvenienti con un procedimento per la preparazione di polimeri alifatici clorurati che consenta di ottenere una percentuale residua di solvente clorurato nel polimero, particolarmente tetracloruro di carbonio inferiore al 0,1-0,2%, pur mantenendo il vantaggio di un livello di additivo plastificante inferiore al 3%.

Un altro scopo dell'invenzione è quello di ottenere un prodotto finale non degradato e perfettamente adatto per tutti gli usi richiesti normalmente.

Un altro scopo è quello di evitare complicazioni nel procedimento evitando in particolare l'uso di altre sostanze o coadiuvanti, come ad esempio l'anidride carbonica liquida.

Un altro scopo è quello di evitare sostanziali modifiche degli impianti tradizionali, mantenendo un tipo di operazioni di per sè standard.

Un altro scopo è quello di fornire un processo economico, industrialmente fattibile che non richieda eccessivi consumi di energia.

E' stato sorprendentemente trovato che questi ed altri scopi sono ottenuti con un procedimento per la preparazione di polimeri alifatici clorurati comprendente le seguenti fasi:

(a) preparazione di una soluzione di un polimero

alifatico in un solvente clorurato, preferibilmente comprendente tetracloruro di carbonio;

(b) clorurazione con cloro gassoso di detto polimero alifatico in soluzione;

(c) trattamento di detta soluzione con acqua, precipitazione e separazione di un polimero alifatico clorurato;

(d) essiccamento di detto polimero alifatico clorurato ad una temperatura compresa tra 100°C e 130°C, preferibilmente sotto vuoto o in corrente di gas inerte;

(e) trattamento di detto polimero alifatico clorurato con cloro gassoso, detto trattamento essendo condotto contemporaneamente o successivamente a detta fase (d), preferibilmente successivamente.

Si è infatti verificato che tale trattamento combinato, pur comprendendo una fase di essiccamento ad alta temperatura, non comporta alcuna degradazione del polimero, lasciando inalterate le proprietà fisiche e meccaniche del polimero e in particolare il colore.

La fase (d) può comprendere un essiccamento preliminare condotto ad una temperatura inferiore a 100 °C, preferibilmente per un periodo di tempo di almeno 6 ore. Alla fine di tale essiccamento preliminare si ottiene una polvere secca, che presenta solitamente un contenuto in solvente oscillante tra 0,5 e 2 % imputabile alla

variabilità delle condizioni operative utilizzate. Tale polvere secca viene sottoposta ad essiccamento ad alta temperatura, preferibilmente ad una temperatura compresa tra 110°C e 120°C, con una durata compresa tra 0,5 e 6 ore, più preferibilmente compresa tra 1 e 2 ore.

Nella fase (e) il polimero clorurato secco in polvere viene trattato con cloro gassoso ad una temperatura compresa tra 20°C e 70°C, preferibilmente a temperatura ambiente, con una durata compresa tra 0,1 e 6 ore, più preferibilmente compresa tra 0,5 e 2 ore. Alla fine della fase (e) la pressione viene preferibilmente ridotta, più preferibilmente mantenendo una temperatura compresa tra 40°C e 70 °C.

Dopo la fase (b) e prima della fase (c), si prevede una fase intermedia in cui alla soluzione viene aggiunto un additivo plastificante atto a favorire il rilascio del solvente nella successiva fase (c), l'additivo plastificante è preferibilmente aggiunto in una quantità inferiore al 5%, più preferibilmente inferiore al 3%. L'additivo plastificante è preferibilmente scelto tra: una cloroparaffina, un alcol, un plasticizzante convenzionale, un alcol alifatico etossilato, un polimero olefinico, un copolimero olefinico, un copolimero cloroolefinico; più preferibilmente è un olio epossidato, particolarmente olio di soia epossidato.

La fase (b) è condotta ad una temperatura

preferibilmente compresa tra 60°C e 90°C, più preferibilmente tra 70°C e 80°C.

La fase (c) comprende preferibilmente l'uso di acqua ad una temperatura maggiore di 50 °C, preferibilmente maggiore di 70 °C, più preferibilmente bollente. Dopo di che il polimero clorurato viene recuperato in forma di polvere bianca, filtrato, eventualmente disidratato per spremitura.

Allo scopo di meglio illustrare il procedimento secondo l'invenzione si riportano alcuni esempi di applicazione da non ritenere tuttavia limitativi. In tali esempi si farà riferimento al clorocaucciù come polimero clorurato ed al tetracloruro di carbonio come solvente clorurato.

Esempio 1

Un campione di clorocaucciù usato come materiale di partenza è stato preparato industrialmente per clorurazione di depolimerizzato 1,4 cis poliisoprene sciolto in tetracloruro di carbonio a 70°C con cloro gas, addizionato del 3% di olio di soia epossidato e coagulato in acqua a 95°C. In seguito filtrato, disidratato per pressatura meccanica, essiccato sotto vuoto a 90°C ed infine polverizzato per macinatura prima della confezionatura.

200 g di questo prodotto in polvere (viscosità 19,6 mPa.s a 25 °C in soluzione toluenica al 20 %, titolo in cloro 62,4%, percentuale residua di tetracloruro di carbonio 0,66%, contenuto in olio di soia epossidato 3%) vengono

caricati nel pallone da 1 litro per polveri di un ROTOVAPOR opportunamente riscaldato per immersione in bagno d'olio. L'esatto rilevamento della temperatura è assicurato da una termocoppia immersa costantemente nel clorocaucciù. Sotto un vuoto di 20/30 mbar si lascia il polimero in agitazione (velocità di rotazione 55 RPM) per due ore alla temperatura di 116/119 °C. Dopo il trattamento termico il contenuto in tetracloruro di carbonio è sceso allo 0,10% per contro il colore misurato sul prodotto in soluzione al 20 % in toluene risulta peggiorato di 6 unità scala Gardner (10 unità contro 4 iniziali).

Si trasferisce poi la sostanza in un pallone munito di agitatore meccanico con paletta a mezzaluna, bocca di ingresso ed uscita per gas. A temperatura ambiente si insuffla cloro avviando contemporaneamente l'agitazione in modo da assicurare un buon contatto dell'alogeno con la polvere. Dopo 0,5 ore si interrompe il trattamento e si spurga, allontanando il cloro prima con corrente di aria e poi per aspirazione sotto vuoto a 50 °C. Infine si ricontra il colore della soluzione al 20 % in toluene che risulta essere ritornato al valore iniziale 4 della scala Gardner fermo restando il contenuto in tetracloruro di carbonio pari allo 0,1 %. Viscosità e titoli in cloro relativi al campione iniziale e finale risultano uguali nel limite della precisione del metodo analitico a conferma

che il clorocaucciù così trattato non ha subito alcuna significativa degradazione, rimanendo pertanto inalterato il comportamento del clorocaucciù nel suo utilizzo principale come binder nel settore delle vernici.

Esempio 2

Utilizzando la stessa apparecchiatura, si ripetono le operazioni descritte nell'es. 1 in condizioni operative più energiche. Così il tempo del trattamento termico viene prolungato a 4 ore e la clorazione viene condotta a 55 °C, per 2 ore. Il risultato finale tuttavia risulta sostanzialmente immutato ($\text{CCl}_4 = 0,09\%$, Colore Gardner 4).

Esempio 3

Si ripete l'esempio 1 con la stessa procedura eccettuata la fase di riscaldamento che viene condotta a pressione ambiente sotto flusso costante di azoto (50 l/h).

La percentuale di tetracloruro di carbonio anche in questo caso risulta decisamente ridotta (0,12%) a fronte del colore superiore a 10 unità Gardner. Col consecutivo trattamento col cloro, effettuato a temperatura ambiente, si ottiene il completo recupero del colore al valore originario (4 Gardner).

Esempio 4

Si ripete l'esempio 1 eccetto che si utilizza un poliisoprene con distribuzione media dei pesi molecolari più bassa ottenendo un clorocaucciù, con un valore di viscosità

inferiore (11,2 mP.s) rispetto all'esempio 1.

Dopo 1 ora di riscaldamento a 112-116 °C il contenuto in CCl_4 risulta essersi ridotto allo 0,05% da un valore iniziale di 0,66% con un peggioramento però del colore dalle iniziali 5 a 9 unità Gardner. Con un trattamento con cloro di 2 ore a 50°C si riporta il colore a 3 unità Gardner, inferiore persino al dato iniziale.

Esempio 5

Si ripete l'esempio 1 eccetto che si utilizza un poliisoprene con distribuzione media dei pesi molecolari più elevata ottenendo un clorocaucciù, con un valore di viscosità superiore (46,6 mP.s), con residuo in CCl_4 più elevato (CCl_4 1,1%) e basso valore di colore (2 unità Gardner), rispetto all'esempio 1.

Il contenuto in CCl_4 dopo il trattamento termico a 117-120°C per 4,5 ore risulta essere pari allo 0,2 %. Il colore nella scala Gardner risulta superiore a 10, ma dopo clorazione (2 ore a 55°C) ritorna al valore iniziale di 2.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di polimeri alifatici clorurati comprendente le seguenti fasi:

(a) preparazione di una soluzione di un polimero alifatico in un solvente clorurato, preferibilmente comprendente tetracloruro di carbonio;

(b) clorurazione con cloro gassoso di detto polimero alifatico in soluzione;

(c) trattamento di detta soluzione con acqua, precipitazione e separazione di detto polimero alifatico clorurato;

(d) essiccamento di detto polimero alifatico clorurato ad una temperatura compresa tra 100°C e 130°C, preferibilmente sotto vuoto o in corrente di gas inerte;

(e) trattamento di detto polimero alifatico clorurato con cloro gassoso, detto trattamento essendo condotto contemporaneamente o successivamente a detta fase (d), preferibilmente successivamente.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui detta fase (d) comprende un essiccamento preliminare condotto ad una temperatura inferiore a 100 °C, preferibilmente per un periodo di tempo di almeno 6 ore.

3. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti in cui detta fase (d) è condotta ad una temperatura compresa tra 110°C e 120°C.

4. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti in cui detta fase (d) è condotta con una durata compresa tra 0,5 e 6 ore, preferibilmente compresa tra 1 e 2 ore.

5. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti in cui detta fase (e) è condotta ad una temperatura compresa tra 20°C e 70°C, preferibilmente a temperatura ambiente.

6. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti in cui detta fase (e) è condotta con una durata compresa tra 0,1 e 6 ore, preferibilmente compresa tra 0,5 e 2 ore.

7. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti in cui alla fine di detta fase (e) la pressione viene ridotta, preferibilmente mantenendo una temperatura compresa tra 40°C e 70 °C.

8. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti comprendente, dopo detta fase (b) e prima di detta fase (c), una fase intermedia in cui a detta soluzione viene aggiunto un additivo plastificante atto a favorire il rilascio di detto solvente nella successiva fase (c), detto additivo plastificante essendo preferibilmente aggiunto in una quantità inferiore al 5%, più preferibilmente inferiore al 3 %.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 8 in cui

detto additivo plastificante è scelto tra: una cloroparaffina, un alcol, un plasticizzante convenzionale, un alcol alifatico etossilato, un polimero olefinico, un copolimero olefinico, un copolimero cloroolefinico.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 9 in cui detto additivo plastificante è un olio epossidato, preferibilmente olio di soia epossidato.

11. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti in cui detta fase (b) è condotta ad una temperatura compresa tra 60°C e 90°C, preferibilmente tra 70°C e 80°C.

12. Procedimento secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti in cui in detta fase (c) detta acqua ha una temperatura maggiore di 50 °C, preferibilmente maggiore di 70 °C.

13. Ogni nuova caratteristica o nuova combinazione di caratteristiche qui descritta.

p. CAFFARO S.p.A. Società per l'Industria Chimica ed
Elettrochimica

INTERNAZIONALE BREVETTI
Ingg. Zini, Marzocci & C. snc

