

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Enrico Beati e Febo Severini

Data di deposito: 30 dicembre 1955

Data di concessione: 4 gennaio 1957

**Polimeri dello stirolo aventi elevata resistenza all'urto e procedimento
per la loro produzione**

5 E' noto che la massima parte delle sostanze ad alto peso molecolare, usate per la produzione di materie plastiche, presentano, allo stato non orientato, fragilità, ossia scarsa resistenza all'urto, qualora vengano impiegate a temperature inferiori a quella di transizione di 2° ordine.

10 Tale inconveniente si riscontra in particolare per il polistirolo e per i polimeri degli omologhi dello stirolo e dei suoi derivati (monometilstirol, dimetilstirol, clorostirol, ecc.) se vengono usati al di sotto di 80-90°.

15 La fragilità del polistirolo e degli altri polimeri suaccennati può venire ridotta facendo avvenire la polimerizzazione in presenza di sostanze elastiche che, contenendo gruppi aromatici, presentano analogie strutturali e quindi compatibilità in miscela con il polistirolo, ad esempio copolimeri stirolo-butadiene; tuttavia in tal modo si riduce notevolmente oltre alla fragilità anche la durezza del polimero.

25 Il presente trovato consente di ottenere polimeri dello stirolo o di suoi omologhi, che presentano buone caratteristiche di durezza e di brillantezza, ma che non presentano la fragilità dei comuni polimeri dello stirolo o di altri monome-

ri analoghi. Tale risultato è ottenuto facendo avvenire la polimerizzazione in presenza di un polimero amorfo a struttura lineare di un'alfa-olefina del tipo $CH_2=CHR$ (dove R è diverso dall'idrogeno) avente un peso molecolare superiore a 500 e preferibilmente compreso tra 2.000 e 200.000, o di copolimeri, della stessa struttura, di più alfa-olefine.

40 Poichè tali polimeri non sono solubili nel polistirolo solido, conviene, per impedire lo smistamento delle miscele, legare tali polimeri alle molecole del polistirolo mediante legami chimici. A tale scopo i migliori risultati sono stati ottenuti facendo avvenire la polimerizzazione dello stirolo o dei suoi omologhi in presenza di perossidi o di idroperossidi dei polimeri delle alfa-olefine.

50 La quantità di ossigeno presente nel polimero dell'alfa-olefina, sotto forma perossidica, può variare entro vasti limiti, anche in relazione al peso molecolare medio del polimero stesso. Si può dire in generale che il tenore di ossigeno perossidico può variare fra 0.1 ed 1% in peso; per pesi molecolari medi compresi fra 5.000 e 10.000 il tenore di ossigeno perossidico sarà di preferenza fra 0.3 e 1%, corrispondente cioè, nel caso di un

35

40

45

50

55

60

polimero del propilene, ad un gruppo idroperossidico per macromolecola media. Con l'aumentare del peso molecolare medio del polimero dell'alfa-olefina il tenore in ossigeno attivo potrà essere limitato a 0.1-0.3%.

Il polimero idroperossidato, disciolto nello stirolo monomero o nell'omologo dello stirolo in quantità variabile fra il 5 ed il 20%, tende a decomporsi a temperature superiori a 70° con formazione di radicali liberi, ed agisce pertanto da catalizzatore di polimerizzazione. Le catene del polimero dello stirolo o dei suoi omologhi, che si formano per polimerizzazione dello stirolo monomero o dei suoi omologhi per opera di tali radicali liberi, si innestano in gran parte alla catena del polimero dell'alfa-olefina idroperossidata impiegata (polibutilene, polipropilene, ecc.), ed il prodotto che così si ottiene ha notevoli proprietà di resistenza all'urto. La riduzione della fragilità è dovuta prevalentemente alla formazione di polimeri dello stirolo aggraffati con le catene del polimero delle alfa-olefine.

Infatti, se si impiega un polimero della alfa-olefine che non contiene o contiene solo pochi gruppi perossidici formati spontaneamente per permanenza all'aria, lo si scioglie nello stirolo e lo si fa polimerizzare, si osserva un effetto di minor fragilità del polimero soltanto se la polimerizzazione viene fatta a temperature alte, alle quali si formano radicali liberi per effetto termico, e si hanno rilevanti fenomeni di trasferimento di catena (chain transfer), che legano le molecole degli alti polimeri tra di loro (vedi Es. 1 e 6). Se si polimerizza invece a bassa temperatura con aggiunta di perossido di benzoile o di altri agenti che iniziano una polimerizzazione provocata da radicali liberi, il polistirolo ottenuto non risulta legato al polimero dell'alfa-olefina e si ha un effetto che può risultare opposto a quello desiderato. La resistenza all'urto risulta diminuita. (vedi Esempi 2 e 3).

I migliori risultati si ottengono impiegando un polimero idroperossidato di un'alfa-olefina (polibutilene o polipropilene) a struttura lineare non isotattica, amorfo, non cristallizzabile, ottenuto per esempio secondo quanto descritto nelle domande di brevetto italiane n. 10.037 del 27/7/54 e n. 15.927 del 4/12/54.

Il procedimento oggetto della presente invenzione può essere realizzato con modalità diverse, ad es. nel modo seguente. Il polimero perossidato di un'alfa-olefina

(ottenuto ad esempio secondo il procedimento descritto nella domanda di brevetto italiana della richiedente n. 11.524 del 6/8/55) viene disciolto nello stirolo monomero, preferibilmente sotto atmosfera di azoto. La soluzione così ottenuta, se riscaldata, preferibilmente a temperature comprese fra 50-110°, polimerizza con formazione di catene di polistirolo aggraffate al polimero dell'alfa-olefina impiegato. La polimerizzazione può essere effettuata in blocco o, preferibilmente, in sospensione (polimerizzazione in perle) od in emulsione. Il tempo di polimerizzazione può durare dalla 5 alle 100 ore a seconda della temperatura, del tenore di gruppi idroperossidici e del peso molecolare che si desidera ottenere.

I copolimeri delle alfa-olefine tra di loro si comportano in modo analogo agli omeopolimeri. Ad es. un copolimero propilene-butilene, preparato secondo la domanda di brevetto, n. verbale di Milano 34.598 del 23/12/55 della richiedente, si comporta in modo analogo a quello di un polibutilene dello stesso peso molecolare. I copolimeri etilene-alfa-olefine si comportano in modo analogo agli omeopolimeri se ricchi in unità monomeriche da alfa-olefine; l'effetto è invece minore se il copolimero è ricco in etilene.

Alla fine della polimerizzazione può convenire di aumentare la temperatura per completare la polimerizzazione e distruggere i gruppi idroperossidici residui. Nel caso della polimerizzazione in blocco il prodotto ottenuto si presenta sotto forma di una massa compatta lavorabile al tornio, lucente, durissima, con proprietà antiurto.

Gli esempi seguenti illustrano il procedimento oggetto della presente invenzione in una delle sue forme preferite di esecuzione, ma s'intende che varianti esecutive potranno essere apportate senza uscire dall'ambito di protezione della presente privativa industriale.

ESEMPIO 1

Si polimerizza lo stirolo in presenza di un polimero lineare, testa-coda, amorfo non cristallizzabile, costituito dalla frazione insolubile in acetone, solubile in etere, di un prodotto di polimerizzazione del propilene con $TiCl_4$ ed alluminio trietile. Questo polimero aveva una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°, di 0,43 cm^3/g , corrispondente ad un P.M. di circa 9.000.

65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120

5 a) Gr. 12 di tale polipropilene vengono disciolti in 68 gr. di stirolo. La miscela viene mantenuta per 51 ore alla temperatura di 70°C. La polimerizzazione dello stirolo avviene in queste condizioni solo in piccola parte, e si ottiene un prodotto che si presenta sotto forma di una massa viscosa di nessun interesse pratico.

10 b) Gr. 10 dello stesso polipropilene vengono sciolti in gr. 90 di stirolo. La miscela viene polimerizzata in blocco lasciandola per 12 ore a 120°C. Il prodotto ottenuto si presenta sotto forma di una massa bianca non trasparente, di scarsa durezza. Il prodotto stampato è ancora fragile e non è lavorabile al tornio.

15 Il valore della resistenza all'urto risulta di 14 kg cm/cm². La resistenza all'urto indicata in questo e negli esempi successivi è misurata su provini non intagliati di 3 x 12.75 x 125 mm, con una macchina a pendolo di Charpy. Misure eseguite su campioni di polistirolo comune, nelle stesse condizioni, danno valori della resistenza all'urto dell'ordine di 10 kg cm/cm².

30 ESEMPIO 2

35 Gr. 12 di polipropilene lineare amorfo, non cristallizzabile avente viscosità intrinseca in tetralina a 135° di 0,436, corrispondente ad un peso molecolare di circa 9.900, vengono sciolti in gr. 88 di stirolo. Si aggiunge alla soluzione una quantità di perossido di benzoile corrispondente all'1% in peso rispetto al peso della miscela. La miscela viene polimerizzata in blocco lasciandola per 22 ore a 80°C. Il prodotto ottenuto si presenta come una massa bianca, non trasparente. Il valore della resistenza all'urto risulta di 7.5 kg cm/cm².

45 ESEMPIO 3

50 Gr. 12 di polibutilene amorfo, non cristallizzabile, avente viscosità intrinseca in tetralina a 135° di 2,8, corrispondente ad un P.M. di 155.000, vengono sciolti in gr. 88 di stirolo. Si aggiunge alla soluzione una quantità di perossido di benzoile corrispondente all'1% in peso rispetto al peso della miscela. La miscela viene polimerizzata in blocco, lasciandola per 22 ore a 80°.

60 Il prodotto ottenuto si presenta sotto

forma di una massa bianca non trasparente.

Il valore della resistenza all'urto risulta di 1.25 kg cm/cm².

ESEMPIO 4

65 Lo stesso polipropilene impiegato nello esempio 1) viene perossidato secondo il metodo indicato nella domanda di brevetto italiano n. 11524 del 6/8/55 della richiedente. Il polipropilene perossidato così ottenuto presenta una viscosità intrinseca in tetralina a 135°C di 0,235, corrispondente ad un P.M. di circa 3.700. e contiene un gruppo idroperossidico ogni 88 unità monomere. Grammi 12 di tale polipropilene perossidato vengono disciolti in 88 gr. di stirolo. La miscela, riscaldata per 51 ore a 70°C, polimerizza in blocco. Il prodotto ottenuto è bianco, lucente, duro e lavorabile al tornio, e può essere, dopo granulazione, lavorato con i metodi normali di stampaggio ad iniezione.

80 La sua resistenza all'urto è di 18 kg cm/cm².

ESEMPIO 5

90 Gr. 12 di polipropilene amorfo perossidato, come indicato nell'Es. 4, avente una viscosità intrinseca in tetralina a 135°C di 0,363, corrispondente a un P.M. di circa 7.100, e contenente un gruppo idroperossidico ogni 165 unità monomere, vengono sciolti in 88 gr. di stirolo. La miscela, riscaldata, per 44 ore alla temperatura di 80°C, polimerizza in blocco. Si ottiene una massa bianca, lucente, molto dura e perfettamente lavorabile al tornio.

100 La sua resistenza all'urto è di 30 kg cm/cm².

ESEMPIO 6

110 Questo esempio riguarda la polimerizzazione dello stirolo in presenza di polibutileni lineari non perossidati.

115 a) Gr. 12 di polibutilene lineare amorfo, non cristallizzabile, avente viscosità intrinseca in tetralina a 135°C di 2,3, corrispondente a un P.M. di circa 116.000, vengono sciolti in gr. 88 di stirolo. La miscela viene riscaldata per 48 ore a 80°C. Il prodotto ottenuto si presenta come una massa molle.

120 b) Gr. 12 dello stesso polibutene sciolti in gr. 88 di stirolo. La miscela vie-

ne polimerizzata in blocco lasciandola per 24 ore a 120°C. Il prodotto ottenuto si presenta sotto forma di una massa bianca non trasparente, meno fragile del comune polistirolo.

Il valore della resistenza all'urto risulta di 20 kg cm/cm².

ESEMPIO 7

Gr. 12 di polibutylene amorfo, non cristallizzabile, perossidato, avente viscosità intrinseca in tetralina a 135°C di 1,18, corrispondente a un P.M. di circa 41.000, e contenente un gruppo idroperossidico ogni 240 unità monomere, vengono sciolti in gr. 88 di stirolo. La miscela riscaldata per 48 ore alla temperatura di 80°C polimerizza in blocco. Si ottiene una massa bianca, lucente, lavorabile al tornio, avente una resistenza all'urto maggiore di 100 kg cm/cm²; infatti i provini non si rompono con la macchina di prova usata (tipo pendolo di Charpy) applicabile per misure di resilienza sino a 100 kg cm/cm².

Il prodotto ha una durezza Rockwell Scala M di 22.

ESEMPIO 8

Gr. 12 di un polibutene amorfo non cristallizzabile perossidato, avente viscosità intrinseca in tetralina a 135°C di 0,36, corrispondente a un P.M. di circa 7.000, e contenente un gruppo idroperossilico ogni 142 unità monomere, vengono sciolti in gr. 88 di stirolo. La miscela, riscaldata per 48 ore alla temperatura di 80°C, polimerizza in blocco. Il prodotto si presenta come una massa bianca, molto dura, lavorabile al tornio, avente una resistenza all'urto di 34 kg cm/cm², e una durezza Rockwell Scala M di 42.

ESEMPIO 9

Gr. 12 di polibutene amorfo, non cristallizzabile, perossidato, avente una viscosità intrinseca in tetralina a 135°C di 1,18, corrispondente ad un P.M. di circa 41.000, e contenente un gruppo idroperossidico ogni 240 unità monomere, vengono sciolti in gr. 88 di metilstirolo avente il gruppo alchilico legato al nucleo benzenico. La miscela riscaldata per 18 ore alla temperatura di 120° polimerizza in blocco. Il prodotto ottenuto si presenta sotto forma di una massa bianca non fragile, che presenta però minore durezza

dei prodotti ottenuti nelle stesse condizioni, impiegando stirolo anziché metilstirolo.

RIVENDICAZIONI

1. - Procedimento per la preparazione di composizioni polimere, dotate di elevata resistenza all'urto, dello stirolo e dei suoi derivati sostituiti nell'anello benzenico, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione dell'idrocarburo stirolico viene condotta a temperatura compresa fra 50 e 120°C in presenza di una sostanza scelta fra polimeri sostanzialmente lineari aporfi, non cristallizzabili ad alto peso molecolare, delle alfa-olefine CH₂=CHR, dove R è un gruppo alchilico, copolimeri delle stesse fra loro e/o con etilene e derivati perossidici di detti polimeri e copolimeri.

2. - Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la polimerizzazione dello idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di una sostanza scelta fra gli alti polimeri sostanzialmente lineari, amorfi del propilene e del butene-1, e loro copolimeri, fra loro e/o con etilene, a peso molecolare medio compreso fra 2.000 e 500.000, detta sostanza essendo disciolta nell'idrocarburo stirolico prima della polimerizzazione in percentuali in peso comprese fra il 5 ed il 20%.

3. - Procedimento come da rivendicazione 1, in cui la polimerizzazione dello idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di una sostanza scelta fra i derivati perossidici di polimeri sostanzialmente lineari, amorfi delle alfa-olefine CH₂=CHR, dove R è un gruppo alchilico, e derivati perossidici di copolimeri lineari, amorfi di dette olefine fra loro e/o con etilene, detti polimeri e copolimeri avendo peso molecolare medio compreso fra 2.000 e 500.0000.

4. - Procedimento come da rivendicazione precedente, in cui la polimerizzazione dell'idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di una sostanza scelta fra i derivati perossidici di polimeri sostanzialmente lineari, amorfi del propilene, del butene-1 e dei loro copolimeri lineari, amorfi, fra loro e/o con etilene, detta sostanza essendo sciolta nell'idrocarburo stirolico prima della polimerizzazione in quantità comprese fra il 5 ed

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

il 20% in peso, preferibilmente fra il 10 ed il 15%.

5 5. - Procedimento come da rivendicazione 4, in cui la polimerizzazione dello idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di una sostanza scelta fra gli idroperossidi di polimeri sostanzialmente lineari amorfi del propilene, del butene-1
10 e dei copolimeri di questi idrocarburi fra loro e/o con etilene.

15 6. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, in cui i derivati perossidici dei polimeri delle alfa-olefine hanno un contenuto di ossigeno compreso fra 0.1 e 1%.

20 7. - Composizione polimera dotata di elevata resistenza all'urto, costituita del prodotto di reazione tra un idrocarburo stirolico, scelto fra lo stirolo ed i suoi derivati sostituiti nell'anello benzenico, ed una sostanza scelta fra i polimeri lineari,
25 amorf delle alfa-olefine $CH_2=CHR$, dove R è un gruppo alchilico, i copolimeri lineari amorfi delle stesse, fra loro e/o con etilene, e i derivati perossidici di detti polimeri e copolimeri, contenenti fra lo 0.1
30 e l'1% di ossigeno in peso.

35 8. - Composizione polimera dotata di elevata resistenza all'urto, costituita dal prodotto di reazione fra lo stirolo ed un idroperossido di una sostanza scelta fra i polimeri lineari amorfi, a peso molecolare medio compreso fra 2.000 e 500.000 del propilene e del butene-1 ed i copoli-

meri lineari amorfi di dette olefine fra loro e/o con etilene, detto idroperossido
40 avendo un contenuto di ossigeno compreso fra 0.1 e 1% in peso.

9. - Composizione polimera dotata di elevata resistenza all'urto- costituita da
45 una combinazione di un polimero di un idrocarburo stirolico, scelta fra lo stirolo ed i suoi derivati sostituiti nell'anello benzenico, e di una sostanza scelta fra i polimeri lineari, amorfi, a peso molecolare
50 medio compreso fra 2.000 e 500.000 delle alfa-olefine $CH_2=CHR$, dove R è un gruppo alchilico, ed i copolimeri lineari amorfi delle stesse, fra loro e/o con etilene.
55

10. - Composizione polimera dotata di elevata resistenza all'urto, costituita da un polimero di un idrocarburo stirolico,
60 scelto fra lo stirolo ed i suoi derivati sostituiti nell'anello benzenico, aggraffato ad una catena polimera di una poliolefina scelta fra i polimeri lineari amorfi, a peso molecolare medio compreso fra
65 2.000 e 500.000, delle alfa-olefine $CH_2=CHR$, dove R è un gruppo alchilico, ed i copolimeri lineari amorfi delle stesse, fra loro e/o con etilene.

11. - Composizione polimera come da
70 rivendicazioni precedenti, in cui l'idrocarburo stirolico è scelto fra lo stirolo ed i metilstiroli, e l'alfa-olefina è scelta fra propilene e butene-1, ed in cui la percentuale di polimeri delle alfa-olefine è compresa fra 5 e 20%.
75