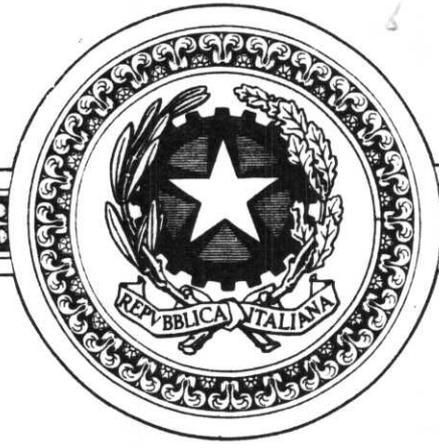


98
N.° 570444

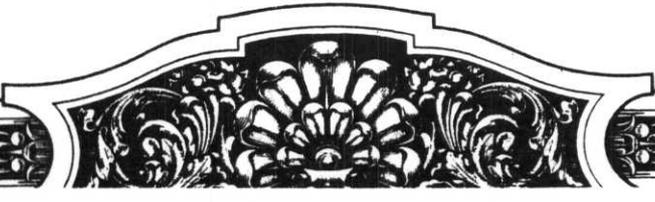


4135

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI		Avviso concessione Brevetto in:		Stato : ITALIA	
Emittente BREV - BREVCO				Ns. rif. : U.135	
Argomento : Articoli da alti polimeri lineari cristallini dello stirolo.				Eventuale riferim. licenziante /sa	
Vi comunichiamo che la suddetta richiesta ha fatto luogo a brevetto, di cui Vi diamo in appresso gli estremi definitivi. Distinti saluti.				BREVETTI & DOC. TECNICA 42	
Titolare SOC. MONTECATINI - MILANO.					
Inventore Prof. Giulio Natta e Dr. Giovanni Crespi					
Titolo "ARTICOLI FORMATI DA ALTI POLIMERI LINEARI CRISTALLINI DELLO STIROLO, E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE"					
Data deposito 8/11/1956		N. di dep. provv. 40.509		N. di classifica	
Priorità					
Data rilascio 12/12/57		Data visione pubblica 12/6/58		N. di rilascio 570.444	
Durata anni 15		dal 8/11/56 al 8/11/71		Termine attuazione 12/12/60	
Termine pagamento tasse 8/11/		con multa 6 mesi dal termine reg.		Messa in opera formale ogni*anni :	
Spett.le SEID/ST - Sede e p.c. Sig. Prof. Giulio Natta " " D O T E C				DESTINATARIO -SEID - SEDE e p.c. -Prof. Natta -SEPS -DOTEC	
8/11/1956				Milano 24/2/58	

COMUNICAZIONE INTERNA

2
1
← d
← II

Inviato avviso dep. e descriz.

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Articoli formati da alti polimeri lineari cristallini dello stirolo, e procedimento per la loro preparazione"

a nome Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica -

ooo

Questo brevetto si riferisce alla produzione di articoli formati da alti polimeri lineari, cristallini delle alfa-olefine, e particolarmente dello stirolo.

In precedenti brevetti della richiedente sono stati descritti procedimenti per la polimerizzazione di alfa-olefine, fra cui lo stirolo, ad alti polimeri lineari, più o meno ricchi in parti aventi struttura isotattica, e quindi almeno parzialmente cristallizzabili, e procedimenti che consentono di isolare dal prodotto grezzo di polimerizzazione i polimeri aventi struttura isotattica, eliminando le parti a struttura atattica.

I manufatti ottenuti per stampaggio o per estrusione dai prodotti ad alto tenore di polimero isotattico, comunque ottenuti, si comportano in modo diverso, a seconda che sono costituiti da polimeri, come il polipropilene ed il polibutene, aventi temperatura di transizione del 2° ordine inferiore alla temperatura ambiente, oppure polimeri, come il polistirolo, la cui temperatura di transizione del 2° ordine è superiore alla temperatura ambiente.

Nel primo caso i manufatti, ottenuti per stampaggio a temperature vicine a quelle di fusione o per estrusione a temperatura superiore, presentano buone caratteristiche meccaniche, con resilienza elevata.

Nel secondo caso le proprietà dei manufatti a temperatura ambiente lasciano alquanto a desiderare, e risulta particolarmente bassa la resilienza.

I miglioramenti ottenibili in quest'ultimo caso, mediante successivi trattamenti termici, non sono rilevanti.

La causa principale di tali inconvenienti é da ricercare nel fatto che la parte isotattica e quella atattica del polimero, sebbene tra di loro completamente solubili allo stato fuso o come liquidi sottoraffreddati (vetro), sono invece insolubili allo stato solido, quando uno dei componenti cristallizza.

Perciò per lento raffreddamento della miscela fusa, o per ricottura del solido vetroso, si segrega dalla massa una fase cristallina, costituita soltanto da polimero isotattico, mentre la parte atattica viene a concentrarsi in zone interposte tra i diversi cristalli del polimero isotattico.

Poiché a bassa temperatura il polimero atattico si rapprende in una massa vetroso, il prodotto risultante, costituito da una miscela eterogenea di parti cristalline e di parti vetrose, acquista una fragilità che, in alcuni casi, può risultare maggiore di quella che presenterebbe il solo poli-

mero vetroso.

Ciò è dovuto alla eterogeneità del prodotto ed alla irregolare distribuzione delle sollecitazioni quando è sottoposto a sforzi meccanici.

Tale inconveniente si verifica in generale non soltanto per i polimeri grezzi, ma anche per quelli arricchiti in polimero isotattico.

Con i procedimenti sinora noti non era d'altronde possibile ottenere polimeri delle alfa-olefine, e particolarmente dello stirolo, privi di parti atattiche, o nei quali la proporzione di parti atattiche fosse talmente ridotta da non influire in senso negativo sulle proprietà dei manufatti ottenuti, nel modo sopra indicato.

Infatti i catalizzatori di polimerizzazione impiegati non presentano generalmente una attività così altamente selettiva da permettere la produzione diretta di polimeri praticamente soltanto isotattici, né d'altronde si era raggiunta nei procedimenti di frazionamento con solventi sinora usati una eliminazione sufficientemente spinta delle parti atattiche dai polimeri grezzi.

Si è ora trovato che se i polimeri grezzi dello stirolo, ottenuti p. esempio secondo uno o più dei brevetti italiani 537.425, 526.101, 545.332 e delle domande di brevetto italiane 4080/55, 14.756/55, 2898/56, vengono sottoposti ad esauriente estrazione con particolari solventi, è possibile

ottenere dei prodotti dai quali, con opportuni procedimenti, si possono preparare manufatti aventi proprietà sostanzialmente migliori di quelle dei manufatti ottenibili con polimeri non sottoposti a questa accurata depurazione.

Nei precedenti brevetti era stato indicato l'impiego per questa estrazione di acetone e di altri chetoni, quale il metil etil chetone, a temperature non superiori a quella di ebollizione a pressione atmosferica.

E' stato ora trovato che i polimeri contenenti una notevole proporzione di parti isotattiche, provenienti dall'estrazione con solventi, quali l'acetone e il metil-etil-chetone, presentano generalmente una cristallinità non molto alta (compresa tra 40 e 45%) pur essendo esenti di molecole completamente atattiche.

Si è pure trovato che anche i residui dell'estrazione con metil-etil chetone non sono costituiti da sole molecole isotattiche, ma che una parte delle molecole sono costituite da alternanze più o meno frequenti di blocchi, ciascuno di essi costituito da unità monomeriche aventi la stessa configurazione.

Si è infine trovato che per estrazione con solventi che non rigonfiano il polistirolo isotattico, quali ad esempio i chetoni e gli idrocarburi saturi, ecc., operando a temperature più alte di quella di ebollizione del metil-etil chetone, per esempio comprese tra 100 e 180°C, è possibile

estrarre la massima parte di tali polimeri costituiti da blocchi.

Il prodotto così ottenuto presenta una cristallinità e una densità superiore a quelle dei polimeri contenenti molecole a blocchi. Anche le caratteristiche meccaniche e termiche risultano migliorate. Tale prodotto presenta inoltre un più ristretto intervallo di fusione rispetto al prodotto contenente molecole a blocchi.

Fra i solventi utilizzabili per eliminare i polimeri atattici, nel caso dei polimeri dello stirolo, citiamo particolarmente il metil-etil-chetone; altri solventi selettivi possono essere usati, particolarmente solventi appartenenti alla serie dei chetoni alifatici e ciclo alifatici, e degli esteri. Nel caso che si desideri eliminare anche i polimeri a blocchi occorre operare a temperature più alte, e perciò, nel caso che si usi il metil-etil-chetone, sotto una pressione di qualche atmosfera. È necessario però che i solventi vengano impiegati in ogni caso a temperatura alquanto inferiore a quella di fusione del polimero isotattico, poiché a temperature vicine a quella di fusione dei cristalli l'azione selettiva dei solventi scompare e viene attaccata anche la parte isotattica dei polimeri. I solventi possono essere usati a temperatura non molto lontana da quella di fusione dei polimeri a blocchi, qualora si tratti di cattivi solventi.

Se questi polimeri così depurati vengono sottoposti a normali processi di formatura a temperature superiori al punto di fusione, seguiti da raffreddamento più o meno rapido, gli articoli finiti che si ottengono non posseggono tuttavia proprietà meccaniche soddisfacenti.

Questo fenomeno è da attribuire al fatto che questi polimeri, specie quelli a peso molecolare più elevato, hanno una bassa velocità di cristallizzazione, così che i manufatti ottenuti nel modo anzidetto, anche a partire da polimeri completamente isotattici, cristallizzabili, vengono in realtà a contenere proporzioni notevoli di parti amorfe, che possono influire, sotto certi punti di vista sfavorevolmente, sulle proprietà meccaniche.

Una ricottura degli articoli finiti potrebbe consentire un aumento della cristallinità, ma, a parte il fatto che, specie per i prodotti costituiti da polimeri a più alto peso molecolare, questa operazione richiede tempi molto lunghi, l'aumento della cristallinità è accompagnato sempre da variazioni di densità che possono provocare deformazioni e distorsioni nei manufatti.

Noi abbiamo ora trovato che tali inconvenienti possono essere eliminati se nella preparazione degli articoli si parte, anziché direttamente dal polimero depurato in polvere, da un prodotto addensato, già altamente cristallino, scaldandolo prima della lavorazione ad una temperatura, inferiore

a quella di fusione dei cristalli, ma sufficientemente alta per impartire una certa plasticità che consenta lo stampaggio. Se ad esempio un polistirolo, depurato delle parti non cristallizzabili, avente peso molecolare 600.000, viene stampato od estruso in lastre con i normali procedimenti, esso fornisce un prodotto amorfo o solo debolmente cristallino. Per ricottura prolungata a temperatura di 160-180°C il materiale di tali lastre cristallizza; le lastre ricotte, e perciò ricche in parti cristalline, possono essere utilmente impiegate per l'ottenimento di articoli con procedimenti analoghi a quelli usualmente adoperati per lo stampaggio di oggetti da lamiere metalliche, qualora lo stampaggio venga effettuato a temperatura leggermente inferiore a quella di completa fusione dei cristalli (che è di circa 230°), ad esempio compresa tra 180 e 225°. La temperatura di stampaggio può essere anche abbassata qualora il polistirolo contenga una certa proporzione di polimero a blocchi, avente più bassa temperatura di fusione.

Gli oggetti così ottenuti presentano una elevata durezza, una ottima lucentezza superficiale, una minore fragilità e possono essere adoperati ad esempio in sostituzione di materiali ceramici.

La possibilità di usare manufatti in polistirolo isotattico cristallizzato in sostituzione dei materiali ceramici appare evidente dall'analisi delle proprietà fisiche del

prodotto.

Riportiamo nella seguente tabella alcuni dati sulle proprietà del polistirolo esente da parti atattiche, cristallizzato ed amorfo, in confronto con quelle del polistirolo ottenuto coi soliti metodi di polimerizzazione radicalica.

Tabella I

	<u>Polistirolo esente da parti atattiche ricotto (cristallino)</u>	<u>Polistirolo esente da parti atattiche temprato</u>	<u>Polistirolo radicalico</u>
Punto di rammollimento Vicat (5 kg di carico) °C	148-150	115-120	90-95
Durezza Rockwell scala M	97-98	87-88	70-80
Resilienza Izod kg cm/cmq	10	15	11

Caratteristiche ancora migliori si ottengono qualora il polimero venga depurato in modo da eliminare o ridurre la quantità di polimeri a blocchi presenti.

Qualora il polistirolo impiegato contenga, accanto alla parte isotattica, notevoli percentuali di prodotto atattico, le sue proprietà risultano in genere più scadenti. Per esempio un polistirolo che contiene il 40% circa di molecole atattiche, dopo essere stato sottoposto ad una ricottura a 160°C per 2 ore per cristallizzare la parte isotattica, presenta i seguenti valori :

punto di rammollimento Vicat (5 kg di carico)	120-125°C
durezza Rockwell scala M	non determinabile perché il provino si rompe
Resilienza Izod kg cm/cmq	5

Il polistirolo completamente isotattico ha invece caratteristiche tali da poter sostituire, in molti casi vantaggiosamente, i materiali ceramici, rispetto ai quali ha anche il vantaggio di possedere un peso specifico più basso.

Rispetto alla massima parte delle materie plastiche note presenta il vantaggio di una maggior durezza, accompagnata da una stabilità dimensionale ottima, anche alla temperatura dell'acqua bollente e superiore. Ciò consente, per esempio, la possibilità di sterilizzare i manufatti con vapore a 120-130°C ed anche al di sopra (150°), diminuendo così in modo considerevole i tempi di sterilizzazione.

Esempio 1

Un polistirolo lineare in polvere, ottenuto per esempio secondo il brevetto italiano 545.532, viene depurato dalla parte atattica, per estrazione esauriente con metil-etilchetone alla temperatura di ebollizione normale.

Il residuo all'estrazione, avente P.M. 600.000, viene stampato in una pressa verticale a piatti, a 260°C, ed a 30 kg/cmq in lastre di 100 mm di diametro e circa 1 mm di

spessore. Le lastre vengono poste per circa 2-3 ore in una stufa a circolazione d'aria, tenuta alla temperatura di 160-170°C. Durante questa ricottura le lastre subiscono delle deformazioni, essenzialmente dovute al ritiro conseguente alla cristallizzazione del polimero.

Dopo ricottura le lastre vengono impiegate come materia prima per ottenere oggetti sagomati per stampaggio in pressa, operando a 190-200°C con pressioni inferiori a 10 kg/cmq. Lamine di 10 cm di lunghezza ottenute per pressatura così effettuata, se vengono immerse in acqua bollente per circa 1 h e 30' e poi raffreddate, non mostrano variazioni di dimensioni od al massimo variazioni comprese entro qualche decimo di millimetro.

Esempio 2

Per stampaggio a 260°C in una pressa a piatti di un polistirolo uguale a quello dell'esempio 1, si ottengono delle lastre di circa 0,5 mm di spessore. Dopo ricottura in stufa a 160-170°C, in modo da cristallizzare il polimero, le lastre vengono imbutite a forma di bicchieri a temperature di 180-190°C, a mezzo di un punzone a forma tronco-conica. Se i bicchieri vengono immersi in acqua bollente per circa un'ora, non si notano deformazioni misurabili di forma e di dimensione.

Esempio 3

Lastre di polistirolo cristallino vengono ricotte per 3 ore

a 170°C nel modo indicato nell'esempio 1. Da tali lastre vengono ottenuti, per imbutitura sotto vuoto a temperature di 195-210°, oggetti sagomati come piatti e bicchieri.

Tali oggetti presentano una elevata lucentezza ed una durezza superficiale superiore a 95° gradi Rockwell scala M.

Essi non si deformano in modo apprezzabile se portati, anche ripetutamente e per lungo tempo, a temperature di 100° e più.

Ad esempio un bicchiere così ottenuto è stato mantenuto in una soluzione acquosa di cloruro di calcio ad una temperatura di 110-115°C per circa $\frac{1}{2}$ ora. Dopo raffreddamento non si è osservata variazione apprezzabile di dimensione o di forma.

Esempio 4

Polvere di polistirolo avente una cristallinità del 35-40% viene depurata per estrazione ripetuta con metil-isopropilchetone a 100°C.

Il residuo dell'estrazione viene usato per alimentare una pressa ad iniezione, dalla quale vengono ottenuti, a temperature non superiori a 300°C, degli oggetti sagomati (come piastrelle, piatti, bicchieri).

Tali oggetti risultano dopo raffreddamento praticamente amorfi. Per ricottura a temperature di 160-180° cristallizzano, ma subiscono forti deformazioni e distorsioni.

Tali oggetti se dopo ricottura e completa ricristallizzazione vengono ristampati in stampi accoppiati, a tempera-

ture di 180-200°, forniscono oggetti finiti che presentano notevole lucentezza e durezza superiore a 95 gradi Rockwell scala M.

Gli oggetti finiti non subiscono apprezzabili deformazioni permanenti per riscaldamento anche ripetuto alla temperatura dell'acqua bollente.

R I V E N D I C A Z I O N I

1) Procedimento per la preparazione di articoli formati da alti polimeri lineari cristallini dello stirolo, caratterizzato dal fatto che un polimero lineare, ottenuto per polimerizzazione dello stirolo con catalizzatori preparati da composti metallorganici e da derivati di metalli di transizione, viene depurato dalle parti atattiche e dalle parti costituite da alternanze di blocchi, ciascuno di essi formato da unità monomeriche aventi la stessa configurazione, per estrazione esauriente con adatto solvente, condotta a temperatura inferiore a quella di fusione della parte cristallina del polimero, che il polimero così depurato viene trasformato in semilavorati altamente cristallini, come lastre, nastri ecc., per estrusione, stampaggio a temperatura superiore a quella di fusione e successiva prolungata ricottura a temperatura inferiore a quella di fusione, e che da tali semilavorati vengono ottenuti i manufatti desiderati per pressatura, imbutitura o altri procedimenti meccanici di formatura, condotti a temperatura inferiore a quella

di fusione del polimero cristallino.

- 2) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che la depurazione del polimero viene eseguita per estrazione con chetoni a temperatura superiore a quella di ebollizione del metil-etil-chetone ed inferiore a 180°C .
- 3) Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il polimero dello stirolo viene depurato dalle parti atattiche usando come solvente il metil-etil-chetone a temperatura vicina a quella di ebollizione normale.
- 4) Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che i semilavorati vengono ottenuti per stampaggio del polimero depurato a temperatura superiore a 230°C .
- 5) Procedimento come da rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che i semilavorati vengono ottenuti sotto forma di lastra piana.
- 6) Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che i semilavorati vengono ricotti alla temperatura di $160-190^{\circ}\text{C}$ per tempi di alcune ore.
- 7) Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che i semilavorati ricotti vengono sottoposti a lavorazione meccanica di formatura a temperature comprese tra $160-230^{\circ}\text{C}$.
- 8) Procedimento come da rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che i semilavorati vengono formati per presso-iniezione in forma poco diversa da quella dei manufatti finiti e

che dopo ricottura essi vengono portati alla forma definitiva per ristampaggio a temperature comprese fra 160 e 230°C.

9) Manufatti piani, come lastre, nastri ecc. costituiti da alti polimeri dello stirolo, privi di polimeri non cristallizzabili.

10) Articoli formati da alti polimeri cristallini dello stirolo, aventi un punto di rammollimento Vicat (5 kg di carico) superiore a 148°C, una durezza Rockwell scala M superiore a 96 ed una resilienza Izod di almeno 10 kg cm/cmq, che, per riscaldamento a 100-120°C non subiscono deformazioni permanenti.

MILANO,