

REPUBBLICA ITALIANA
MINISTERO
DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 600409

— classe

C 08 f

D104/A

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

Data di deposito: 9 aprile 1957
Data di concessione: 2 dicembre 1959

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

Il presente brevetto si riferisce ad un procedimento che consente di ottenere polimeri dello stirolo, o di suoi derivati sostituiti nel nucleo, aventi minore fragilità e più elevati valori di resilienza mediante polimerizzazione dello stirolo in presenza di polimeri o copolimeri delle alfa-olefine parzialmente cristallini, perossidati o no. Nel brevetto principale (brevetto it. N° 553905 dep. il 30/12/55) è stato descritto come si ottengono risultati del genere, conducendo la polimerizzazione dello stirolo in presenza di polimeri e copolimeri lineari amorfi, ad alto peso molecolare, perossidati o no della alfa-olefine ed il processo era stato interpretato ammettendo una formazione di copolimeri innestati dello stirolo con questi polimeri amorfi, che, quando hanno altissimo peso molecolare, presentano delle proprietà fisiche simili a quelle delle gomme non vulcanizzate.

Si poteva però pensare che fosse da escludere « a priori » la possibilità di raggiungere risultati analoghi, usando, anziché i polimeri amorfi suddetti, dei polimeri cristallini delle alfa-olefine.

Si è ora sorprendentemente trovato che anche se si polimerizza per innesto lo stirolo su un polimero preformato di alfa-

olefine, molto cristallino per essere costituito essenzialmente da catene isotattiche o debolmente cristallino perchè la catena è costituita da blocchi isotattici e da blocchi atattici, e che sia solubile, almeno a caldo, nello stirolo monomero od in sue soluzioni, si ottiene per innesto di quest'ultimo sul polimero olefinico, un prodotto che presenta elevate proprietà antiurto.

Uno dei metodi più semplici per ottenere l'innesto dello stirolo sui polimeri sostanzialmente isotattici delle alfaolefine è quello di far avvenire la polimerizzazione dello stirolo per azione di gruppi perossidici legati alla catena della poliolefina, meglio se la quantità di tali gruppi perossidici non è inferiore ad almeno un gruppo per ogni macromolecola della poliolefina.

Poichè è facile ottenere polimeri sostanzialmente isotattici o polimeri a blocchi isotattici delle alfa-olefine aventi peso molecolare molto alto (in generale più alto dei corrispondenti polimeri atattici) è possibile ottenere ottimi prodotti, nei quali sono contenute macromolecole costituite da una o più catene polistiroliche innestate su di una lunghissima catena di poli-olefina, anche impiegando polime-

5
10
15
20
25
30

35
40
45
50
55
60

ri olefinici che contengono meno di un gruppo perossidico ogni 100 unità monomeriche, ossia praticamente non più dello 0,2% di ossigeno perossidico totale.

5 E' tuttavia sempre conveniente, per ridurre il tempo di polimerizzazione dello stirolo, avere poli-alfa-olefine perossidate sino ad un contenuto maggiore di ossigeno (ad esempio tra 0,2 e 1%), anche 10 nel caso che si impieghino poli-alfapolefine ad alto peso molecolare, ad esempio compreso tra 10.000 e 500.000.

Oltre alle poli-alfa-olefine isotattiche, 15 altri polimeri saturi presentanti una certa cristallinità possono essere usati.

Così ad esempio ottimi risultati hanno dato i copolimeri lineari delle alfa-olefine con etilene contenenti un sufficientemente alto tenore di etilene e ottenuti ad 20 esempio con i procedimenti descritti nel brevetto italiano n° 554803 del 23/12/55. Ci si riferisce a copolimeri contenenti un sufficientemente alto tenore di etilene perchè solo nel caso che tale tenore sia superiore od eguale al 60% in peso, le catene contengono tratti sufficientemente lunghi costituiti da sole unità monomeriche di etilene, che presentano la tendenza a riunirsi parallelamente in regioni cristalline, rilevabili all'esame con i raggi X; 30 anche però con quantità inferiori di etilene (40-60%) è ancora possibile rilevare all'esame infrarosso una debole cristallinità. La presenza nelle catene polimere di unità monomeriche contenenti atomi di carbonio terziario, provenienti dalla alfa-olefina copolimerizzata con etilene, rende facile la preparazione di prodotti perossidati, che possono venire usati per 40 la polimerizzazione ad innesto dello stirolo. Anche in questo caso i prodotti innestati presentano una minore fragilità e buone proprietà antiurto.

Come polimeri di alfa-olefina isotattici 45 ci o contenenti parti isotattiche è preferibile impiegare il polibutene-1 o il polipentene o in genere polimeri di alfa-olefine che presentino temperature di fusione non superiori ai 130° come sono ad esempio i polimeri a blocchi, a cristallinità non molto alta (ad esempio 40%) che presentano maggiore solubilità nello stirolo monomero di quelli più cristallini e più ricchi in parti isotattiche.

55 Nel caso che si voglia impiegare il polipropilene, conviene usare il polimero a blocchi di parti isotattiche e parti atattiche, avente cristallinità inferiore al 40%, che si separa dai polimeri greggi 60 perchè insolubile in etere e solubile in

eptano, bollente (vedi brevetto it. numero 557911 del 21/2/1957).

I procedimenti da seguire per la perossidazione di detti polimeri o copolimeri delle alfa-olefine, aventi una certa cristallinità, possono essere quelli descritti nel 65 brevetto italiano n° 556.509 del 6x2/57 e nella domanda di brevetto it. numero 3773 del 14/3/56.

Buoni risultati si sono ottenuti però anche facendo gorgogliare ossigeno o miscele gassose che lo contengono attraverso una soluzione ottenuta sciogliendo il polimero in un solvente adatto; quale può essere ad esempio benzolo, toluolo, 75 eptano od altro idrocarburo alifatico o aromatico o arilalchilico. La reazione di perossidazione in queste condizioni viene favorita dalla presenza di un perossido, quale ad esempio il diterziariobutilperossido, il perossido di cumile ecc. o da un idroperossido, come l'idroperossido di cumene ecc. aggiunti inizialmente alla soluzione in proporzioni comprese fra 0,09% e 1% rispetto al peso del polimero disciolto. 85

Anzichè impiegare per la perossidazione correnti gassose costituite da, o contenenti ossigeno è possibile adoperare miscele gassose contenenti ossigeno che siano state previamente ozonizzate fino a un contenuto in ozono compreso fra 0,001 e 90 2%. In tal caso è preferibile usare, come solventi del polimero, delle sostanze che non siano troppo facilmente aggredite dall'ozono evitando ad esempio sostanze contenenti doppi legami o atomi di carbonio terziario. La perossidazione può inoltre essere realizzata facendo gorgogliare una corrente di ossigeno o di gas che lo contengono attraverso la soluzione del polimero irradiata con luce ultravioletta. 100

Tutte le reazioni di perossidazione di polimeri ora descritte devono essere eseguite mantenendo la soluzione del polimero da perossidare a temperature comprese fra 10 e 100°C e facendovi gorgogliare la miscela gassosa ossidante per tempi compresi fra 3 e 30 ore, a seconda del tenore in ossigeno ed ozono e delle condizioni prescelte per realizzare la perossidazione. 105

E' comunque accertato che ai fini del processo oggetto del presente trovato può essere utilmente seguito qualsiasi metodo 115 di perossidazione che permetta di introdurre da 0,1 a 1% di ossigeno perossidico nei polimeri e nei copolimeri lineari di alfa-olefine prevalentemente costituiti da o contenenti blocchi di parti isotattiche 120

