

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-

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 50 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, 70 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, 75 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. 80

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 85 contenuto in ozono compreso fra 0,001 e 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 90 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. 95

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 100 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 110 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 115

120

che.

Nel caso in cui la perossidazione venga effettuata sul polimero solido non disciolto in un solvente, è preferibile che il polimero si trovi in forma suddivisa come ad esempio trucioli, laminette sottili, scaglie ecc., anzi per realizzare la perossidazione ancor più rapidamente, conviene impiegare il polimero suddiviso e impregnato omogeneamente con un perossido come ad esempio il perossido di benzoino o un idroperossido come l'idroperossido di cumene.

L'impregnazione può essere realizzata umettando il polimero ad esempio con una soluzione eterica del perossido o dell'idroperossido prescelto ed evaporando lo etere. Facendo passare una corrente di aria attraverso la massa costituita da trucioli o scaglie o polveri del polimero così impregnato, a temperature comprese fra 50 e 100°C, dopo alcune ore si ottiene un prodotto perossidato con un contenuto di ossigeno perossidico che dipende dalle condizioni in cui si è compiuta la perossidazione.

Il procedimento di innesto oggetto della presente invenzione può essere realizzato con modalità diverse, ad esempio nel modo seguente.

Il polimero parzialmente cristallino e perossidato, viene disciolto nello stirolo monomero preferibilmente sotto atmosfera di azoto, agevolando eventualmente la dissoluzione, impiegando invece del solo monomero stironico, sue miscele con idrocarburi aromatici che siano buoni solventi del polimero o copolimero impiegato e contemporaneamente siano miscibili con il monomero stirolico prescelto. La soluzione così ottenuta, se riscaldata a temperature comprese fra i 70 e i 125° (temperature a cui i gruppi idroperossidici si decompongono), polimerizza con formazione di macromolecole costituite da una o più catene polistiroliche innestate su ciascuna lunghissima catena di polialfaolefine.

Il tempo di polimerizzazione può durare dalle 5 alle 100 ore a seconda della temperatura, del tenore di gruppi idroperossidici e del peso molecolare che si desidera ottenere. Alla fine può convenire 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 facilmente al tornio, lucente, durissima,

con proprietà antiurto.

Le composizioni polimeriche così ottenute sono stabili e presentano proprietà che non variano sensibilmente nel tempo a differenza di quanto avviene con i polistiroli antiurto, attualmente in commercio, preparati per copolimerizzazione dello stirolo con gomme non sature. Ad esempio misure del comportamento rispetto a vibrazioni meccaniche rilevano che il valore del « damping » ad una determinata temperatura e la temperatura a cui il « damping » raggiunge il valore massimo sono costanti con il tempo, nel caso di un polistirolo innestato su poli-alfa-butene mentre variano col tempo per un polistirolo antiurto, preparato con uso di gomma butadienica.

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

Le polimerizzazioni riportate negli esempi a scopo comparativo, sono state eseguite in blocco, ed in modo discontinuo, per semplicità, poichè si riferiscono a piccole quantità di monomero, ma risultati del tutto simili si ottengono effettuando la polimerizzazione in sospensione od in perle, oppure in modo continuo. Naturalmente tali tipi di polimerizzazione possono risultare convenienti, qualora si operi su grandi quantità.

In genere possiamo dire che le stesse tecnologie ordinariamente usate per la polimerizzazione dello stirolo possono essere applicate per la produzione del polistirolo antiurto.

ESEMPIO 1

Grammi 12 di poli-alfa-butene lineare, testa-coda, costituito dalla frazione non estraibile con etere di un alto polimero lineare del butene-1 parzialmente isotattico, avente una cristallinità, determinata con i raggi X, di circa 55%, e viscosità intrinseca, in toluolo, a 75°, di 3,30, vengono sciolti in g 88 di stirolo. La miscela viene riscaldata per 48 ore a 90°C. Il prodotto ottenuto si presenta come una massa molle di nessun interesse pratico.

ESEMPIO 2

Grammi 12 di poli-alfa-butene lineare, testa-coda, costituito dalla frazione non estraibile con etere di un alto polimero

lineare del butene, parzialmente isotattico, avente una cristallinità, determinata con i raggi X, di circa 55% e una viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 75°, di 3,3, vengono sciolti in g 88 di stirolo. La miscela, riscaldata per 24 ore a 125°, polimerizza in blocco. Il prodotto ottenuto si presenta sotto forma di una massa molto dura, lavorabile al tornio ed avente una resistenza all'urto di 8,5 kg/cm.

La resistenza all'urto indicata in questo esempio e negli esempi successivi è misurata su provini non intagliati di 3 × 12,75 × 125 m/m con una macchina a pendolo di Charpy.

ESEMPIO 3

a) Grammi 20 di poli-alfa-butene lineare, parzialmente isotattico, avente una cristallinità, determinata con i raggi X, di circa 55%, costituito dalla frazione non estraibile con etere di un alto polimero lineare del butene, avente viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 75°, di 3,3, vengono umettati con 50 cc di una soluzione eterea all'1% in volume di idroperossido di cumene.

Il prodotto così umettato dopo evaporazione dell'etere risulta impregnato di idroperossido di cumene. Lo si porta quindi alla temperatura di 80°C e si fa passare attraverso la massa una corrente di aria avente una portata di 60 l/h, per 16 ore.

Il polimero, lavato più volte con metanolo per eliminare l'idroperossido di cumene o i suoi prodotti di decomposizione, ha un contenuto in ossigeno idroperossidico di 0,24%, una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 75°C di 1,38, e una cristallinità determinata ai raggi X del 55%.

Come ossigeno idroperossidico viene convenzionalmente considerato tutto lo ossigeno presente nei gruppi perossidici, come se questi fossero dei gruppi idroperossidici. Tale ossigeno viene determinato iodometricamente, ammettendo che ad ogni mole di jodio corrisponda un gruppo idroperossidico (-OOH).

b) Grammi 12 di questo polibutene perossidato vengono sciolti in g 88 di stirolo. La miscela riscaldata per 48 ore alla temperatura di 90° polimerizza in blocco. Il prodotto si presenta come una massa bianca molto dura, facilmente lavorabile al tornio, avente una resistenza all'urto di 40 kg/cm² e una durezza Rockwell,

scala L, di 77.

ESEMPIO 4

a) In un autoclave a scosse di acciaio inossidabile della capacità di 12,180 viene introdotta una soluzione contenente in 300 cc di cumene, g 12 di un poli-alfa-butene, costituito dalla frazione non estraibile con etere di un alto polimero lineare del butene-1, parzialmente isotattico, avente una cristallinità, determinata con i raggi X, di circa 55%, e una viscosità intrinseca, determinata in tetralina a 135°C, di 2,98. Alla soluzione vengono aggiunti cc 15 di metanolo.

Si scalda a 75° e si pompa aria nello autoclave fino a 22 atm. lasciando poi procedere l'assorbimento dell'ossigeno fino a che la pressione è scesa a 19 atm. L'agitazione dell'autoclave vien continuata per 9 ore complessive, dopo di che si scarica. Il polimero precipitato dalla soluzione con metanolo e purificato dal solvente ha un contenuto in ossigeno perossidico di 0,4%.

b) Grammi 12 di polibutene perossidato secondo quanto descritto in a) avente una cristallinità rilevabile ai raggi X del 45% circa e una viscosità intrinseca in tetralina a 135° di 0,652 vengono sciolti in 88 g di stirolo. La miscela riscaldata per 48 ore a 90° polimerizza in blocco. Si ottiene una massa bianca molto dura, lavorabile facilmente al tornio avente una resistenza all'urto di 55 kg/cm² e una durezza Rockwell scala M di 48.

ESEMPIO 5

a) Grammi 10 di polibutene lineare parzialmente isotattico, avente una cristallinità, determinata con i raggi X, di circa 55% ed una viscosità intrinseca di 3,3 determinata in toluolo a 75°, vengono umettati con 25 cc di una soluzione eterea all'1% di perossido di benzoile.

Il polimero che, dopo evaporazione dell'etere, risulta impregnato di perossido di benzoile, viene perossidato portandolo prima alla temperatura di 80° e facendo poi passare attraverso la massa una corrente di aria con una portata di 60 l/h per 6 ore.

Dopo ripetuti lavaggi con metanolo, per eliminare il perossido di benzoile o i suoi prodotti di decomposizione, presenta un contenuto in ossigeno idroperossidico di 0,28%, una viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 75°C, di 1,27 e una cristallinità, determinata con i raggi X,

del 50%.

b) grammi 12 di questo polibutene perossidato vengono disciolti in g 88 di stirolo e la soluzione riscaldata per 48 ore a 90°. Si ottiene una massa bianca, lavorabile facilmente al tornio avente una resistenza all'urto di 40Q 7GCM9CM.

ESEMPIO 6

10 Grammi 6 di un copolimero lineare etilene-propilene nel rapporto molare 2 + 1, avente una cristallinità, determinata con i raggi X, del 10%, viene perossidato secondo il procedimento descritto nella domanda di brevetto italiana n° 11524 del 6/8/55 della Richiedente.

15 Il prodotto perossidato contenente lo 0,2% di ossigeno perossidico ed avente una leggera cristallinità rilevabile ai raggi X viene disciolto in una miscela costituita da g 44 di stirolo e g 15 di benzolo.

20 La soluzione, riscaldata per 50 ore a 80° C, polimerizza dando, dopo eliminazione del benzolo, un materiale scaglioso bianco, molto duro, avente una resistenza all'urto di 30 kgcm/cm².

30 RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la preparazione di composizioni polimere dello stirolo o dei suoi derivati sostituiti nell'anello benzenico, aventi elevata resistenza all'urto, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione ad innesto dell'idrocarburo stirolico viene condotta a temperatura compresa fra 70 e 130° in presenza di una sostanza polimera comprendente parti cristalline, scelta fra i polimeri sostanzialmente isotattici e i polimeri costituiti da blocchi aventi parti isotattiche delle alfa-olefine CH₂-CHR (dove R è un gruppo alchilico), i copolimeri delle stesse fra loro e/o con etilene, e i derivati perossidici di detti polimeri e copolimeri.

2) Procedimento come da rivendicazione 1 in cui la polimerizzazione ad innesto dell'idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di un polimero sostanzialmente lineare, parzialmente cristallino scelto fra i polimeri delle alfa-olefine aventi formula generale CH₂-CHR (dove R è un radicale alchilico) e i copolimeri di dette alfa-olefine fra loro e/o con etilene, detti polimeri o copolimeri avendo peso molecolare medio compreso tra 2000 e 500.000 ed essendo disciolti nel monomero stirolico, o in sue miscele con idro-

carburi aromatici i quali siano buoni solventi del polimero o del copolimero impiegato, in percentuali in peso rispetto allo idrocarburo stirolico preferibilmente comprese fra il 5 e il 50%.

3) Procedimento come da rivendicazione 1 in cui la polimerizzazione ad innesto dell'idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di una sostanza polimera sostanzialmente lineare, parzialmente cristallina scelta tra i prodotti di perossidazione di polimeri delle alfa-olefine CH₂CHR (dove R è un gruppo alchilico) o di copolimeri di dette olefine fra loro e/o con etilene, aventi peso molecolare medio compreso fra 2.000 e 500.000, detti perossidi essendo disciolti nel monomero stirolico, o in sue miscele con idrocarburi aromatici i quali siano buoni solventi del polimero o copolimero impiegato, in percentuali in peso rispetto alla soluzione, comprese tra il 5% e il 20%, preferibilmente tra il 10 e il 15%.

4) Procedimento come da rivendicazione 3 in cui i perossidi dei polimeri o copolimeri delle alfa-olefine, hanno un contenuto in ossigeno compreso tra 0,1 e 1%.

5) Procedimento come da rivendicazione 3 in cui la polimerizzazione ad innesto dell'idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di perossidi o idroperossidi di polimeri sostanzialmente lineari, parzialmente cristallini, del butene-1.

6) Procedimento come da rivendicazione 3 in cui la polimerizzazione ad innesto dell'idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di idroperossidi di copolimeri etilene-propilene ad alto contenuto di etilene, sostanzialmente lineari e parzialmente cristallini a causa dei tratti di catene lineari polimetileniche in essi contenuti.

7) Procedimento come da rivendicazione 1 in cui la polimerizzazione ad innesto dell'idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di polimeri o copolimeri delle alfa-olefine aventi una temperatura di fusione non superiore di 130° o di loro derivati perossidici.

8) Composizione polimera dotata di elevata resistenza all'urto costituita da un polimero dello stirolo o di suoi derivati sostituiti nell'anello benzenico, innestati ad un polimero olefinico, lineare, parzialmente cristallino, a peso molecolare compreso fra 2.000 e 500.000, scelto fra i polimeri sostanzialmente isotattici o costituiti da blocchi aventi parti isotattiche della alfa-olefine CH₂-CHR (dove R è un gruppo alchilico) e i copolimeri delle

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

stesse fra loro e/o con etilene.

9) Composizione polimera dotata di elevata resistenza all'urto come da rivendicazione 8Q contenente dal 5 al 20%, sul peso del polimero stirolico, di polimero olefinico, lineare, parzialmente cristallino.

10) Composizione polimera dotata d'elevata resistenza all'urto come da rivendi-

cazione 8 in cui il polimero olefinico lineare, parzialmente cristallino è butene-1.

11) Composizione polimera dotata d'elevata resistenza all'urto, come da rivendicazione 8 in cui il polimero olefinico lineare, parzialmente cristallino, è un copolimero etilene-propilene ad alto contenuto di etilene.

Prezzo L. 200