

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio  
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
Per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE N. 586446

— classe

C08f1

U 174

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica  
a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Giovanni Crespi,  
Mario Bruzzone

Data di deposito: 1° agosto 1957

Data di concessione: 9 dicembre 1958

Polimeri reticolati delle alfa-olefine aventi migliorata resistenza  
al calore ed ai solventi e procedimento per la loro preparazione

E' noto come i polimeri cristallini ottenuti dalle alfa-olefine con catalizzatori stereospecifici si prestino molto bene per l'ottenimento, con i comuni processi di presso-fusione, presso-iniezione, estrusione, filatura, di manufatti che possiedono caratteristiche meccaniche che si mantengono alevate fino a temperature prossime a quella di fusione dei cristalliti. (Per temperatura di fusione o temperatura di transizione del primo ordine si intende la temperatura alla quale si ha la completa scomparsa della cristallinità rilevabile ai raggi X).

Con l'aumentare della temperatura oltre il punto di fusione, i polimeri tendono a comportarsi come liquidi viscosi e come tali non presentano che una debolissima resistenza allo scorrimento; i manufatti perdono la loro forma e non possono più essere impiegati.

E' noto anche che il polipropilene isotattico ed i polimeri cristallini di alcune alfa-olefine ramificate presentano temperature di fusione più elevate di quelle del polietilene, e possono perciò essere impiegati a temperature più elevate di quest'ultimo.

In alcune applicazioni è tuttavia desiderabile che i manufatti ottenuti da tali polimeri conservino la loro forma, e cioè offrano una resistenza elastica alle deformazioni, anche a temperature notevolmente superiori a quella di fusione.

Il polietilene ottenuto secondo procedimenti noti ad alta pressione, in presenza di iniziatori che agiscono con un meccanismo a radicali liberi, ha una temperatura di fusio-

ne di 110-115°C, al disopra della quale non offre nessuna resistenza alla deformazione. I manufatti di tale polimero, possono essere convenientemente usati soltanto a temperature inferiori ai 100°C, il che costituisce una notevole limitazione. Se i manufatti ottenuti con i soliti metodi di formatura delle materie plastiche vengono però sottoposti a bombardamento con elettroni ad alta energia od alle radiazioni emesse ad es. da una pila atomica, essi possono ancora presentare un carico di rottura di circa 7 Kg/cm<sup>2</sup>, mantenendo così inalterata la loro forma, sino alla temperatura di 150°C (E. Lawton, J. Balwit etc. Ind. Eng. Chem. 46, 1703, 1954).

L'irradiazione dei polimeri però non è conveniente in tutti i casi. Infatti alcuni polimeri (ad es. il poliisobutilene), sottoposti ad irradiazione, subiscono una marcata degradazione, per cui, anche se il prodotto finale è completamente reticolato, può presentare proprietà meccaniche scadenti, a causa della ridotta lunghezza delle catene del polimero. In alcuni casi il prodotto reticolato può risultare fragile a temperatura ambiente. Inoltre è da tener presente che l'apparecchiatura necessaria per l'irradiazione è notevolmente costosa, specie nel caso di manufatti di grandi dimensioni, per cui questo trattamento può essere conveniente solo in alcuni casi o per grandi produzioni.

Oltre a ciò si deve notare che l'irradiazione è veramente efficace soltanto nel caso in cui debbano essere trattati oggetti di spessore abbastanza ridotto, in quanto la pene-

40

45

50

55

60

65

70

trazione delle radiazioni nei polimeri è limitata. La reticolazione mediante irradiazione può essere abbastanza vantaggiosa in quei casi in cui si debba evitare di variare molto alcune caratteristiche fisiche, essenzialmente, legate con la struttura chimica del polimero.

Ad es. nel caso di manufatti da usarsi in apparecchiature elettriche, l'irradiazione del polietilene provoca una reticolazione che non disturba le ottime caratteristiche elettriche del polimero, quali ad es. fattore di perdita, costante dielettrica, rigidità dielettrica etc.

E' stato ora trovato che è possibile reticolare i polimeri ed i copolimeri cristallini delle alfa-olefine ed in particolare quelli contenenti atomi di carbonio terziario, prodotti secondo precedenti brevetti della richiedente, ottenendo prodotti aventi buone caratteristiche meccaniche anche a temperature notevolmente superiori a quella di completa fusione dei cristalli, senza ricorrere all'irradiazione.

Se infatti si mescola uno dei polimeri sopracitati con una certa quantità di un monomero capace di polimerizzare con meccanismo radicalico, in presenza di piccole quantità di sostanze capaci di fornire radicali liberi, le quali possono anche essere preesistenti nel polimero, sotto forma di perossidi o di idroperossidi, e si riscalda la miscela a

temperatura sufficientemente elevata per un certo tempo, si ottiene una completa reticolazione del prodotto. Le sostanze che provocano la reticolazione non alterano in modo sensibile le proprietà fisiche del polimero iniziale alla temperatura di impiego normale (ad es. densità, caratteristiche meccaniche, durezza, flessibilità, temperatura di infragilimento, fattore di potenza, resistività di volume, costante dielettrica etc.), ma ne migliorano considerevolmente le caratteristiche meccaniche a temperature superiori a quella di fusione del materiale non reticolato.

Le caratteristiche meccaniche, ed in particolare, la curva sforzo-allungamento, dei polimeri reticolati secondo il procedimento oggetto del presente ritrovato, determinate a temperatura superiore a quella di fusione dei cristalli, sono analoghe a quelle di un elastomero vulcanizzato. Essi presentano infatti elevati allungamenti a rottura, valori discreti dei carichi di rottura, ed una deformazione residua dopo rottura dell'ordine del 3-10%. Riportiamo nella tabella I i principali dati rilevati dalle curve sforzo-allungamento determinate a 200°C per un polipropilene altamente isotattico (punto di fusione 170-175°C) trattato con varie percentuali di iniziatore radicalico (dicumil-perossido) e di monomero (divinil-benzolo).

TABELLA I

Prova n.	DCP (1) parti per 100 parti di polime-	DVB (2) parti per 100 parti di polime-	Carico di rottura Kg/cm <sup>2</sup>	Allungamento a rottura %	Modulo al 300% allung. Kg/cm <sup>2</sup>	Deformazione residua a rottura %
I	—	—	il polimero è completamente fuso			
II	1	40	28	925	7	6
III	2	40	15	380	11	3

(1) DCP di-alfa-comulperossido

(2) DVB miscela contenente 60,5% divinil benzolo, 15,4% etilvinilbenzolo, 24,1% idrocarburi arilalchilici saturi.

La reticolazione è stata effettuata stampando i provini I, II, III a 170°C per 30 minuti.

Le caratteristiche meccaniche dei polimeri reticolati così ottenuti, misurate a temperatura ambiente, non sono molto dissimili da quelle dei materiali non trattati. Nella tabella II vengono riportate le principali caratteristiche derivate dalle curve sforzo-allungamento, relative alle prove I e II della tabella I, determinate a 25°C.

TABELLA II

Prova	Carico di snervamento Kg/cm <sup>2</sup>	Carico di rottura Kg/cm <sup>2</sup>	Allungamento a rottura %
I	260	420	700
II	250	380	500

Il carico di rottura dei polimeri reticolati

sopra descritti, a temperature superiori a quella di fusione dei cristalliti del polimero, diminuisce poco coll'aumentare della temperatura. Se il polimero viene adeguatamente protetto dall'ossidazione con opportuni anti-ossidanti, le sue caratteristiche meccaniche si mantengono entro certi limiti anche a temperature dell'ordine di 250°C. Il provino II della tabella I ha a 250°C un carico di rottura superiore a 15 Kg/cm<sup>2</sup>, allungamento a rottura del 730% ed una deformazione residua a rottura del 4%.

I polimeri reticolati, sia nel caso di prodotti non orientati come di prodotti prestirati dopo reticolazione, mostrano migliorate proprietà a temperature inferiori a quella di

