

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/cm², 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 ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 300% allung. Kg/cm ²	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 ²	Carico di rottura Kg/cm ²	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/cm², 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

fusione anche quando si misuri la deformazione sotto carico costante.

I polimeri reticolati mostrano infatti rispetto ai polimeri tal quali una minor deformazione a parità di durata della sollecitazione, ed inoltre la velocità di deformazione viene notevolmente ridotta. In fig. 1 sono riportate

le curve di « creep » determinate a 160°C, (sulle ascisse è riportate il tempo in minuti) con un carico costante di 15 Kg/cm², su provini non orientati a diverso grado di reticolazione. Diamo qui sotto la composizione delle miscele da cui sono stati ricavati i provini, per stampaggio a 170°C per 30 minuti

TABELLA III

Prova	Polipropilene isotattico parti in peso	D. V. B. part in peso	D. C. P. parti in peso	Antiossidante (x) parti in peso
I	100	40	2	1
II	100	40	1	1
III	100	20	1	1
IV	100	—	—	1

(x) 2,2-metilen-bis (4-metil-6-terz.butifenolo)

In fig. 2 vengono riportate curve analoghe con provini ottenuti dalle prove sopraindicate (I, II, III), determinate a 190°C, con un carico costante di 7,5 Kg/cm².

Naturalmente il provino IV fonde dopo pochi secondi e scorre velocemente anche sotto la sola azione del peso proprio. La deformazione totale e la pendenza delle curve di « creep » riportate sul diagramma semilogaritmico diminuisce passando dalla III alla I, cioè con l'aumentare della reticolazione. Anche i prodotti orientati e reticolati, sia che l'operazione di orientamento proceda o segua quella di reticolazione, mostrano interessanti proprietà meccaniche, quali elevati carichi di rottura, accoppiati ad una migliorata resistenza alla deformazione sotto carico, sia a temperature elevate come a temperature normali.

Queste proprietà possono risultare particolarmente interessanti quando si richiedano film e fili orientati che presentino una elevata resistenza al creep accoppiata con una tenacità inalterata. In fig. 3 è riportata la curva di « creep » di un polipropilene reticolato e poi prestirato (I) in confronto con quella di un polipropilene non reticolato e prestirato (II), determinate entrambe a 150°C sotto un carico costante di 300 Kg/cm² calcolato sulla sezione dopo stiramento.

La resistenza ai solventi dei polimeri reticolati risulta notevolmente migliorata, e nei prodotti ad alta reticolazione il rigonfiamento è contenuto entro limiti abbastanza modesti. I risultati delle prove di rigonfiamento effettuate in tetralina a 150°C per 90 minuti sono riportati nella tabella IV.

TABELLA IV

Prova (°)	Indice di rigonfiamento q (x)
I	2,99
II	3,10

III 4,70
IV completamente disciolto a 150°C
(°) con riferimento alla tabella III

(x) — Determinato secondo Flory — Principles of Polymer Chemistry — Cornell University Press 1953 — p. 579.

I monomeri che possono essere impiegati per la reticolazione di questi polimeri possono essere convenientemente scelti tra quelli facilmente polimerizzabili con meccanismo radicalico, come stirolo, divinilbenzolo, butadiene e suoi omologhi, acrilati, metacrilati, cloruro di vinile etc.

Usando monomeri che non contengono gruppi fortemente polari (come i monomeri idrocarburi), le caratteristiche elettriche del polimero reticolato restano ottime.

Gli iniziatori radicalici possono essere scelti tra i perossidi, gli idroperossidi, e i peracidi organici, come ad es. perossido di benzoile, terz-butilperbenzoato, dicumilperossido, di-terz-butilperossido etc. che non danno rilevanti azioni di natura ossidativa e si decompongono con meccanismo radicalico a temperature adatte per la formatura degli oggetti.

Per l'ottenimento di polimeri reticolati si può miscelare intimamente il polimero con l'inziatore radicalico ed il monomero e portare la miscela a temperatura adatta per lo stampaggio. La durata dell'operazione di formatura degli oggetti deve essere scelta in modo che, a seconda dell'inziatore radicalico e del monomero usati, la reticolazione sia la più completa possibile. E' chiaro che se nelle catene di polimero esistono già sufficienti gruppi capaci di decomporsi con meccanismo radicalico quali ad es. gruppi perossidici e idroperossidici basterà l'aggiunta di solo monomero al polimero.

ESEMPIO 1

Si mescolano 100 parti in peso di polipro-

5 pilene isotattico, di viscosità intrinseca (π) - $4,56 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ (in tetralina a 135°C), con 40 parti di una miscela contenente divinilbenzolo 60,5%, etilvinilbenzolo 15,4%, idrocarburi arilalchilici saturi 24,1%, e con due parti di di-alfacumilperossido.

La miscela viene stampata in una pressa verticale a piatti paralleli, alla temperatura di 170°C , per 30 minuti.

10 Dalla foglia ottenuta si ricavano mediante una fustella dei provini tipo D per le prove di trazione secondo le norme ASTM D 412-51-T. Le prove di trazione vengono eseguite con una velocità di allontanamento dei morsetti di 25 mm/min.

15 Le prove meccaniche eseguite a 200°C su questo prodotto reticolato danno i seguenti risultati:

		Kg/cm ²	15
20	Carico di rottura		
	Allungamento a rottura %		380
	Modulo al 300% di allungam.	Kg/cm ²	11
	Deformazione residua a rottura %		3

Alcuni provini vengono fatti rigonfiare in tetralina a 150°C per 90 minuti. Il rapporto volumetrico di rigonfiamento q (vedi Flory - Principles of Polymer Chemistry, Cornell, University Press 1953-p. 579) è 2,99.

La figura 4 riporta la curva sforzo-allungamento (curva A).

80 ESEMPIO 2

Si mescolano 100 parti in peso di polipropilene isotattico di viscosità intrinseca (π) - $4,56 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ (in tetralina a 135°C), con 40 parti di una miscela contenente divinilbenzolo 60,5%, etilvinilbenzolo 15,4%, idrocarburi aril-alchilici saturi 24,1%, e con una parte di alfa-cumil-perossido.

La miscela viene stampata a 170°C per 30 minuti. Le prove di trazione eseguite come indicato nell'es. 1 danno i seguenti risultati:

		Kg/cm ²	28
40	Carico di rottura		
	Allungam. a rottura %		925
	Modulo al 300% di allungam.	Kg/cm ²	7
45	Deformazione residua a rottura %		6

a temperatura ambiente -

Carico di snervamento Kg/cm² 250

Carico di rottura Kg/cm² 380

Allungam. a rottura % 500

50 Alcuni provini vengono fatti rigonfiare in tetralina a 150°C per 90 min.

Il rapporto volumetrico di rigonfiamento q è 3,10.

La fig. 4 riporta la curva sforzo-allungamento (curva B).

55 ESEMPIO 3

Si mescolano 100 parti in peso di polipropilene isotattico, di viscosità intrinseca (π) - $4,56 \times 10^2 \text{ mm}^3/\text{g}$, con 20 parti di una miscela contenente divinilbenzolo 60,6%, etilvinilben-

zolo 15,4%, idrocarburi arilalchilici saturi 21,1%, e con 1 p. di di-alfacumilperossido.

La miscela viene stampata a 170°C per 30 minuti.

Alcuni provini vengono fatti rigonfiare in tetralina a 150°C per 90 minuti.

Il rapporto volumetrico di rigonfiamento q è 4,70.

ESEMPIO 4

Si mescolano 100 q. in peso di poli-e-butene isotattivo di viscosità intrinseca (π) - $3,02 \text{ cm}^3/\text{g}$ (in tetralina a 135°C) con 40 parti di una miscela contenente divinilbenzolo 60,5%, etilvinilbenzolo 15,4%; idrocarburi arilalchilici saturi 24,1%, e con una parte di di-alfacumilperossido. La miscela viene stampata a 170°C , per 30 minuti.

Un provino, ricavato come indicato nello esempio 1, è stato sottoposto ad un carico costante di 5 Kg/cm^2 alla temperatura di 120°C . Il provino si allunga del 260% entro 1 min., del 25% entro i successivi 90 min. e del 15% entro i successivi 3900 min. (allungamenti % sempre riferiti alla lunghezza iniziale).

Un provino ottenuto per semplice stampaggio della stessa partita di poli-alfa-butene sottoposto allo stesso carico a 120°C si rompe entro pochi secondi.

RIVENDICAZIONI

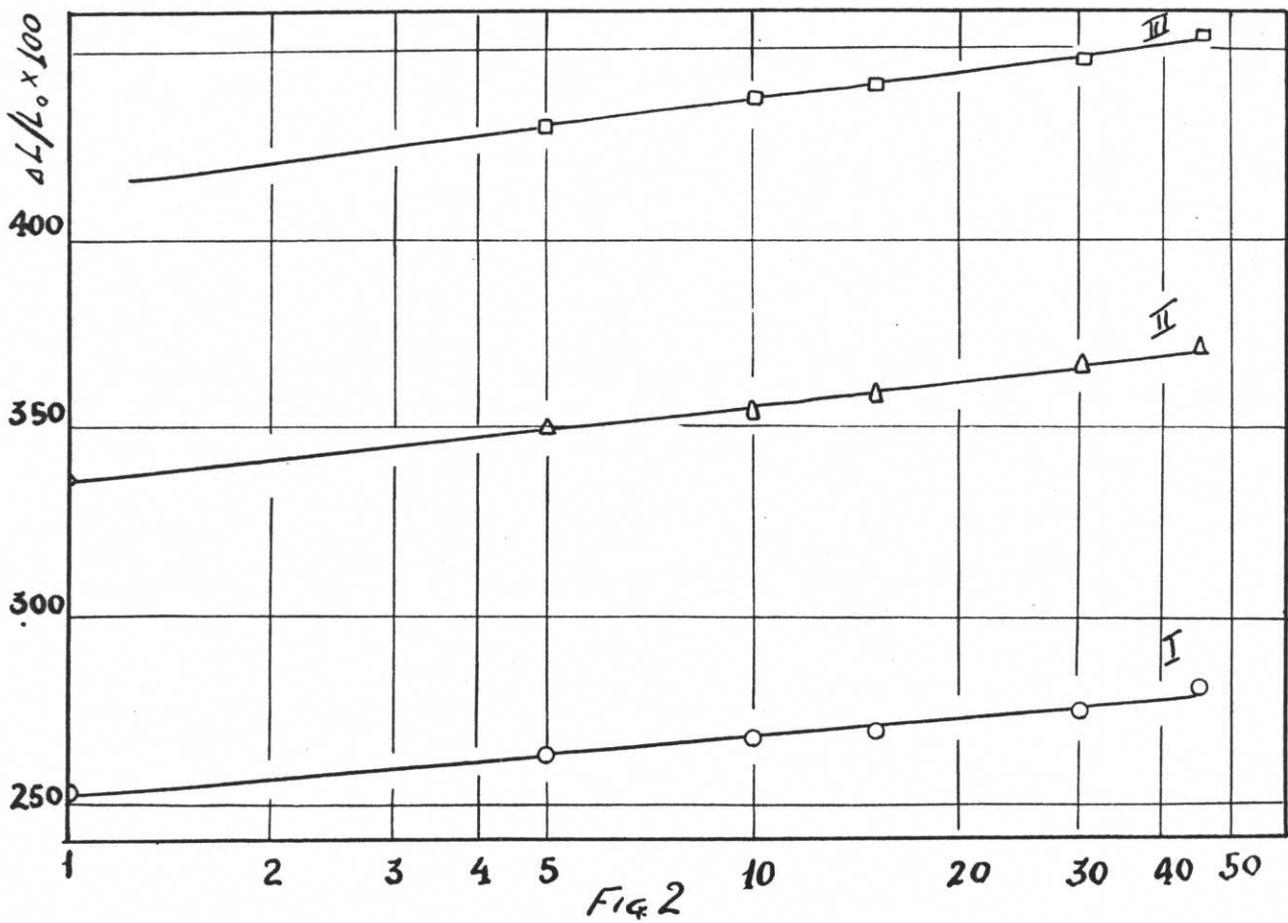
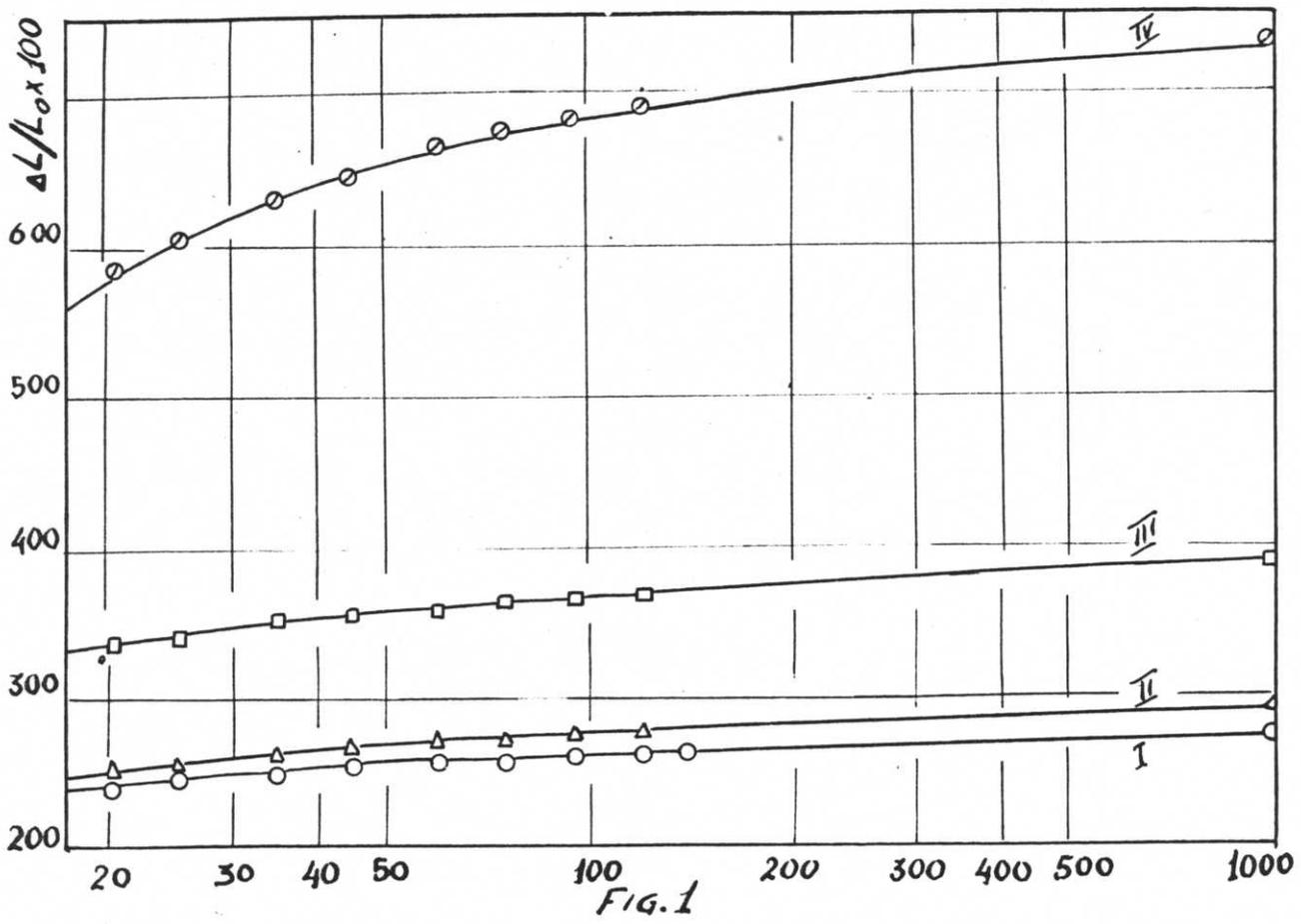
1. Polimeri reticolati, costituiti dalla combinazione di alti polimeri lineari sostanzialmente isotattici delle alfa-olefine alifatiche con monomeri vinilici capaci di reagire con detti polimeri lineari in presenza di un attivatore agente con meccanismo radicalico.

2. Polimeri reticolati come da rivendicazione 1, costituiti dalla combinazione di alti polimeri lineari sostanzialmente isotattici del propilene e del butene-1 con monomeri vinilici capaci di reagire con detti polimeri lineari in presenza di un attivatore agente con meccanismo radicalico.

3. Polimeri reticolati come da rivendicazione 2, in cui il polimero lineare sostanzialmente isotattico del propilene o del buteno-1 combinato con 5-50% in peso di idrocarburi vinilaromatici, e presentati caratteristiche meccaniche a temperature elevate e resistenza ai solventi superiori a quelle del polimero isotattico di partenza.

4. Procedimento per la preparazione di polimeri reticolati consistente nel far reagire alti polimeri lineari sostanzialmente isotattici di alfa-olefine alifatiche con monomeri vinilici, in presenza di un iniziatore radicalico, a temperatura compresa tra 120 e 200°C .

5. Procedimento come da rivendicazione 4,



586446

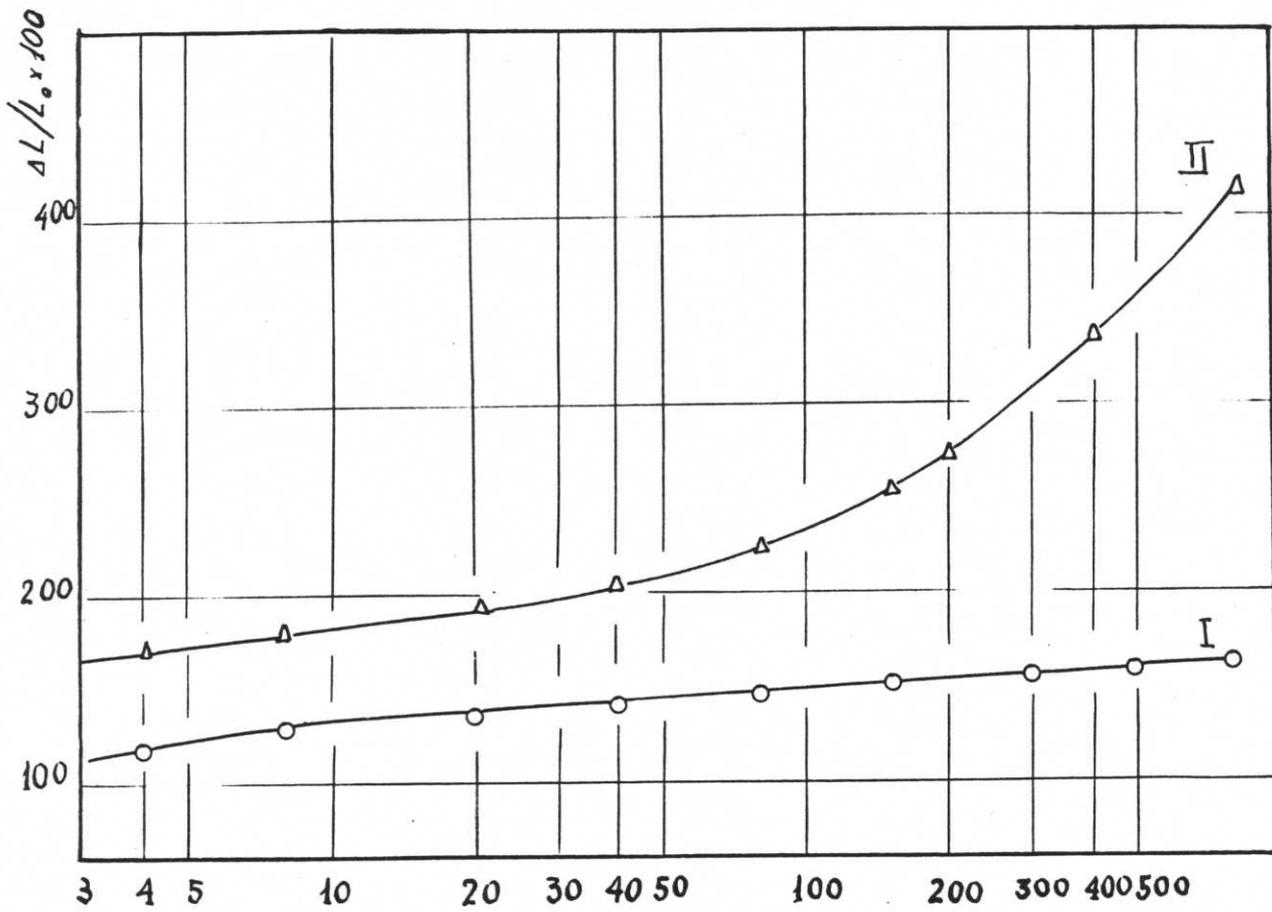


Fig. 3

586446

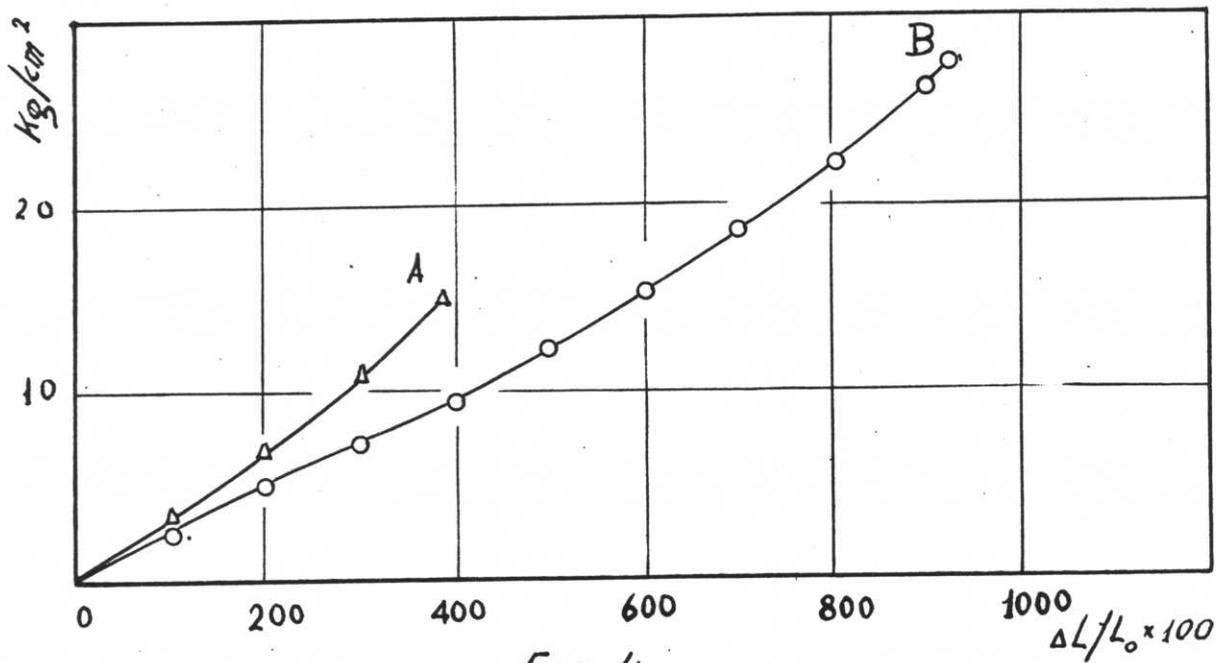


Fig. 4

5 caratterizzato dal fatto che i polimeri lineari sostanzialmente isotattici delle alfa-olefine vengono fatti reagire con idrocarburi vinil-aromatici, in quantità compresa fra il 5% e il 50% in peso, in presenza di 1-10% in peso di un composto organico capace di decom-

porsi termicamente con formazione di radicali liberi.

6. Procedimento come da rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che si parte da polimeri lineari sostanzialmente isotattici del propilene o del butene-1.

10

Allegati 2 fogli di disegni

Prezzo L. 400