

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
Per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE N. 582006

— classe

C08f1

D 139

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

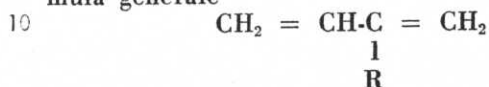
Inventori designati: Natta Giulio, Beati Enrico, e Severini Febo

Data di deposito: 2 agosto 1957

Data di concessione: 15 settembre 1958

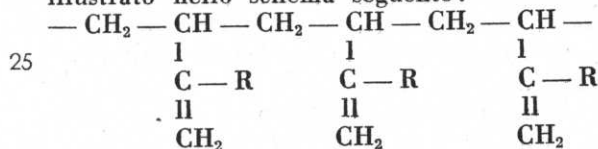
Composizioni polimere a base di stirolo o suoi derivati aventi  
elevata resistenza all'urto, e procedimento per la loro pre-  
parazione

Il presente brevetto si riferisce a copolimeri dello stirolo, e dei suoi derivati sostituiti nel nucleo, aventi minore fragilità del polistirolo e quindi più elevati valori della resilienza, e ad un procedimento per ottenerli mediante combinazione dello stirolo con polimeri a struttura lineare ed a concatenamento 1, 2 del butadiene o di altre diolefine coniugate, della formula generale



dove R può essere idrogeno o un radicale alchilico contenente da uno a tre atomi di carbonio.

In particolare l'invenzione si riferisce a nuove composizioni polimeriche resistenti all'urto e ad un procedimento per ottenerle per polimerizzazione dello stirolo in presenza di polimeri lineari ad alto peso molecolare di dette diolefine, nei quali le unità monomere presentano sostanzialmente il tipo di concatenamento illustrato nello schema seguente:



e ottenibili secondo precedenti brevetti della richiedente.

Era già noto che la fragilità del polistirolo può essere ridotta facendo avvenire la polimerizzazione dello stirolo in presenza di sostanze elastiche, quali ad es gomma naturale

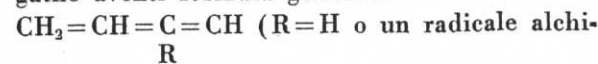
o gomme sintetiche ottenute per polimerizzazione non stereospecifica delle diolefine, copolimeri stirolo-butadiene e butadiene-acrilonitrile.

Tali gomme e tali copolimeri contengono le unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione delle diolefine con concatenamento diverso e solo in parte 1,2.

I prodotti così ottenuti, caratterizzati da una maggiore resistenza all'urto rispetto al polistirolo ordinario, si presentano come masse non trasparenti, di colore bianco opaco.

Composizioni polimeriche dello stirolo aventi pure elevata resistenza all'urto e caratterizzate dal fatto che le loro proprietà non si alterano sensibilmente col tempo, a differenza di quanto avviene nei polistiroli antiurto preparati per polimerizzazione dello stirolo in presenza di gomme, possono essere ottenute secondo i procedimenti descritti in precedenti brevetti della richiedente, facendo polimerizzare lo stirolo in presenza di polimeri di alfa-olefine  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  dove R rappresenta un alchile e di copolimeri delle stesse fra loro e con etilene e in particolare in presenza di derivati idroperossidici di questi polimeri e copolimeri.

E' stato ora sorprendentemente trovato che anche operando in presenza di polibutadieni più o meno cristallini od anche amorfi, quali i polimeri a struttura lineare con concatenamento 1,2 del butadiene e di altre diolefine coniugate aventi formula generale



40

45

50

55

60

56

70

lico inferiore) si ottengono in ogni caso materiali aventi notevole resistenza all'urto. Tali materiali, diversamente da tutti i tipi di composizioni antiurto del polistirolo sin qui conosciuti s presentano traslucidi e, in lamine stam-  
5 pate dello spessore di pochi millimetri, quasi trasparenti. Essi sono perfettamente termoplastici e possono essere lavorati come il polistirolo.

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

Il polimero della diolefina a concatenamento sostanzialmente 1,2, avente un peso moleco-  
15 lare compreso fra 5.000 e 500.000, viene disciolto nello stirolo monomero in quantità comprese fra 1 e 20 %, preferibilmente in atmosfera di azoto. Alla soluzione così ottenuta viene aggiunta una quantità compresa fra 0,05 %  
20 e 1 % in peso di un iniziatore di polimerizzazione, ad es. un composto perossidico, come il perossido di benzoile, il p-clorobenzoilperossido etc. Riscaldando la soluzione, a temperatura  
25 compresa fra 50° e 120°C si ha polimerizzazione con formazione di catene di polistirolo innestate su legami vinilici del polimero usato. La polimerizzazione può essere anche effettuata in sospensione o in emulsione.

Il tempo di polimerizzazione può variare fra le 5 e le 100 ore, a seconda della tempera-  
30 tura, della quantità di perossido aggiunta e del peso molecolare che si desidera ottenere. La polimerizzazione può variare fra le 5 e le 100 ore, a seconda della temperatura, della quantità  
35 di perossido aggiunta e del peso molecolare che si desidera ottenere. La polimerizzazione dello stirolo può essere provocata con iniziatori di tipo diverso da quello suaccennato.

40 Nel caso della polimerizzazione in blocco, il prodotto ottenuto si presenta sotto forma di una massa compatta, lavorabile al tornio, durissima, traslucida e dotata di proprietà antiurto.

45 Le caratteristiche di alta resilienza sono dovute a copolimerizzazione o ad innesto e non ad effetto plastificante del polimero mescolato al polistirolo. Infatti esse non si ottengono mescolando del polistirolo al polimero della dio-  
50 lefine, ma soltanto se lo stirolo viene polimerizzato in presenza del polimero diolefinico a concatenamento 1,2.

La grande reattività dei gruppi laterali vinilici, in confronto con i doppi legami interni  
55 della catena principale, e la loro elevata frequenza nei polimeri delle diolefine a concatenamento sostanzialmente 1, 2, consentono di ottenere un migliore collegamento fra le ca-  
60 tene dei polimeri diolefinici e le catene polistiroliche, rispetto a quanto si verifica nel ca-

so di impiego di gomme stirolo-butadiene oppure di copolimeri del butadiene con altri monomeri, e fanno sì che non rimangano lunghi tratti di catene di polimero diolefinico non le-  
gati al polistirolo. Ciò spiega come bastino quan-  
65 tità molto piccole di polimeri diolefinici a concatenamento 1,2 (4-6 %), per ottenere un notevole aumento della resilienza.

Effettuando la polimerizzazione a temperatu-  
70 ra non molto alta (inferiore a 100°C), in presenza di iniziatori radicalici, non si hanno, malgrado la reattività dei gruppi vinilici, notevoli fenomeni di reticolazione (legami a ponte) che impediscano la lavorabilità dei prodotti otte-  
75 nuti.

#### ESEMPIO 1.

g 4 di un polibutadiene amorfo non cristal-  
lizzabile, a concatenamento 1,2, avente viscosità intrinseca di 1,41, vengono disciolti in g  
96 di stirolo. Alla soluzione si aggiunge una quantità di p-clorobenzoilperossido corrispon-  
dente allo 0,4 % in peso rispetto al peso della  
85 miscela. La miscela viene polimerizzata in blocco, lasciandola per 22 h a 80°C. Il prodotto si presenta sotto forma di una massa lucente e traslucida, facilmente lavorabile secondo le  
90 tecniche usate per il polistirolo comune. Lamine di 3 mm ottenute per stampaggio del materia elpresentano una trasparenza che permette ad esempio di leggere uno scritto posto al  
disotto della lamina stessa. Il valore della resistenza all'urto risulta di 40 kg cm/cm<sup>2</sup>. La re-  
95 sistenza all'urto indicata in questo e negli altri esempi è misurata su provini non ritagliati di 2,5x12,7x125 mm, con una macchina a pendolo di Charpy. (Misure eseguite su campioni di polistirolo comune nelle stesse condizioni danno  
100 valori della resistenza all'urto dell'ordine di 10 kg cm/cm<sup>2</sup>). Il prodotto presenta durezza 80 (Rockwell Scala L).

Se si polimerizza lo stirolo in presenza del-  
lo stesso polibutadiene, ma in assenza di ini-  
105 ziatori di polimerizzazione, i risultati sono scarsamente soddisfacenti, come è dimostrato dalle prove seguenti:

a) g 4 di polibutadiene come quello indicato sopra vengono disciolti in 96 g di stirolo. La  
110 miscela viene mantenuta per 48 ore alla temperatura di 80°C. La polimerizzazione dello stirolo avviene in queste condizioni solo in piccola parte e si ottiene un prodotto che si presenta sotto forma di una massa viscosa di nes-  
115 sun interesse pratico.

b) g 4 dello stesso polibutadiene vengono sciolti in 96 g di stirolo. La miscela viene polime-  
120 rizzata in blocco lasciandola per 24 h a 120°C.

Il prodotto ottenuto si presenta sotto forma di una massa bianca, non trasparente, di durezza 50 (Rockwell Scala L). Il valore della resistenza all'urto risulta di 13 kg cm/cm<sup>2</sup>.

della resistenza all'urto è maggiore di 100 kg cm/cm<sup>2</sup>, la durezza 56.

RIVENDICAZIONI

55

ESEMPIO 2.

g 4 di un polibutadiene a concatenamento 1,2, avente una cristallinità rilevabile ai raggi X del 40 % circa, costituito da un miscuglio delle forme isotattica e sindiotattica al 50 % circa, e avente una viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, di 1,9, vengono sciolti i n96 g di stirolo. Si aggiunge alla soluzione una quantità di p-clorobenzoilperossido corrispondente allo 0,4 % rispetto al peso della miscela. La miscela viene polimerizzata in blocco lasciandola per 48 ore a 80°C. Il prodotto ottenuto si presenta sotto forma di una massa translucida e lucente. Il valore della resistenza all'urto risulta di 40 kg cm/cm<sup>2</sup>.

ESEMPIO 3.

g 6 di poliisoprene a concatenamento 3,4, costituito dalla frazione estraibile in etere di un prodotto di polimerizzazione dell'isoprene ottenuto secondo il procedimento oggetto di precedenti brevetti della richiedente, avente una viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°, di 1,7, vengono sciolti in 94 g di stirolo.

Si aggiunge alla soluzione una quantità di p-clorobenzoil-perossido corrispondente allo 0,4 per cento rispetto al peso della miscela. La miscela viene polimerizzata in blocco lasciandola per 48 h a 80°C. Il prodotto ottenuto si presenta sotto forma di una massa translucida perfettamente lavorabile. Lamine di 2-3 mm di spessore ottenute per stampaggio del materiale sono quasi trasparenti. Il valore della resistenza all'urto è di 40 kg cm/2. La durezza è di 64.

ESEMPIO 4.

g 7 del poliisoprene impiegato nell'esempio 4 vengono sciolti in 93 g di stirolo. Si aggiunge alla soluzione una quantità di p-clorobenzoil perossido corrispondente allo 0,4 % del peso della miscela. La miscela viene polimerizzata in blocco, lasciandola per 48 h a 80°C. Il prodotto ottenuto si presenta sotto forma di una massa translucida perfettamente lavorabile. Il valore

1) Procedimento per la preparazione di composizioni polimere dello stirolo o dei suoi derivati sostituiti nell'anello benzenico, aventi elevata resistenza all'urto e parziale trasparenza, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione dell'idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di un alto polimero idrocarburo sostanzialmente lineare, sostanzialmente privo di insaturazione nella catena principale e avente catene laterali contenenti doppi legami.

2) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione dell'idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di un alto polimero lineare, cristallino, parzialmente cristallino o amorfo, a concatenamento sostanzialmente 1,2 o 3,4, di una diolefina coniugata CH<sub>2</sub> = CH—C R = CH<sub>2</sub>, dove R rappresenta H o un radicale alchilico con 1-3 atomi di carbonio.

3) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione dell'idrocarburo stirolico viene condotta in presenza di un alto polimero lineare del butadiene a concatenamento 1,2 o dell'isoprene a concatenamento 3,4.

4) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si scioglie l'alto polimero idrocarbonico, in proporzioni comprese fra l'1 ed il 20 %, nell'idrocarburo stirolico, e si esegue la polimerizzazione, in presenza di un iniziatore radicalico, come per es. un perossido, a temperatura compresa fra 50 e 120°C.

5) Composizioni polimere dotate di elevata resistenza all'urto e parziale trasparenza, costituite da un polimero dello stirolo o di un suo derivato sostituito nell'anello benzenico combinato con un alto polimero lineare, cristallino, parzialmente cristallino o amorfo, a concatenamento sostanzialmente 1(2 o 3,4, di una diolefina coniugata CH<sub>2</sub> = CH—CR = CH<sub>2</sub>, dove R rappresenta H o un alchile inferiore.

6) Composizioni come da rivendicazione 5, costituite da polistirolo combinato con 1-20 % in peso di un alto polimero lineare delbutadiene a concatenamento sostanzialmente 1,2 o dell'isoprene a concatenamento sostanzialmente 3,4.

60

65

70

75

80

85

90

95

100

Prezzo L. 200