



Descrizione del trovato avente per titolo :

" Perfezionamento nel procedimento di preparazione di copolimeri a eteroblocchi e copolimeri così ottenuti."

(1° completivo al brevetto principale dep. il 18/4/1958 n° ^{n. 594018 richiesta /} verb. dep. 9816)

a nome MONTECATINI SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E
CHIMICA - Milano.

ooo

Il presente brevetto si riferisce ad un procedimento semplificato per la preparazione di copolimeri a eteroblocchi di idrocarburi insaturi, e particolarmente delle alfa-olefine con etilene, che consente la produzione di copolimeri aventi migliorate proprietà meccaniche a bassa temperatura.

I polimeri a eteroblocchi sono costituiti da sequenze di tratti di catena di lunghezza definita distribuiti non statisticamente, ciascun tratto essendo costituito da unità di uno stesso monomero, diverse da quelle del tratto precedente e da quelle del tratto successivo; uno stesso tratto può essere costituito anche da un copolimero statistico composto da unità monomeriche di diverso tipo.

Copolimeri di questo tipo presentano particolari caratteristiche fisiche e meccaniche che li differenziano dai copolimeri statistici degli stessi monomeri e dagli omeopolimeri dei singoli monomeri.

Nel brevetto principale è stato descritto un procedimento

per preparare questo nuovo tipo di copolimero che consiste nel polimerizzare a temperature moderate, comprese fra -20° e 80°C , e a pressione normale o ridotta, alternativamente i monomeri, o le miscele di monomeri, di cui si desidera ottenere il polimero a eteroblocchi, avendo cura di eliminare, mediante lavaggio dell'apparecchiatura con un gas inerte, ogni singolo monomero o miscela di monomeri, prima di procedere all'immissione nell'apparecchio di polimerizzazione dell'altro monomero o miscela di monomeri, alternando così fasi di polimerizzazione con fasi di lavaggio dell'apparecchiatura.

La polimerizzazione alternata su descritta è possibile usando per la polimerizzazione catalizzatori costituiti da complessi contenenti metalli di transizione e legami metallorganici, i quali possono consentire, specie se impiegati in particolari condizioni, una vita media delle macromolecole in accrescimento notevolmente lunga.

Il procedimento descritto nel brevetto principale richiede però tempi di polimerizzazione relativamente lunghi, per la necessità di degasare l'apparecchiatura tra una fase e l'altra o di eseguire tra una fase e l'altra un lavaggio con gas inerti.

Si è ora trovato che polimeri presentanti caratteristiche analoghe a quelle descritte nel brevetto principale possono essere ottenuti anche effettuando la polimerizzazione in

modi diversi e più semplici, quali :

- 1) Alternando semplicemente un monomero all'altro, senza effettuare l'eliminazione completa di un monomero prima dell'introduzione dell'altro o effettuandola solo in modo parziale.
- 2) Mantenendo costantemente l'alimentazione di un monomero, ad es. quello meno reattivo, quale il propilene, ed alimentando a intervalli quantità regolate dell'altro monomero o miscela di monomeri che si desidera introdurre nella molecola del copolimero a eteroblocchi.
- 3) Diluendo il monomero che presenta maggiore reattività (ad es. etilene nel caso della copolimerizzazione del propilene con l'etilene) o quello di cui si desidera introdurre minori quantità, mediante un gas inerte quale l'azoto.

Operando nei modi sopradescritti si ottengono dei prodotti che possono essere considerati come dei copolimeri ad eteroblocchi, costituiti da successioni di segmenti di composizione diversa, ognuno dei quali è già di per sé un copolimero (che può essere molto povero di un dato monomero). In ognuno di tali segmenti si può avere una distribuzione statistica, sia pure a composizione variabile col tempo, dei diversi monomeri.

Operando per esempio con un catalizzatore a base di tricloruro di titanio e alluminio trietile, che è stereospecifico

nella polimerizzazione del propilene, ed impiegando la coppia di monomeri propilene ed etilene, se si alimenta prima propilene e poi, dopo un intervallo di tempo determinato e dopo riduzione della pressione di propilene, si aggiungono piccole quantità di etilene, si ottiene un prodotto che può essere considerato un copolimero a distribuzione non statistica di segmenti, alcuni dei quali sono costituiti prevalentemente da polipropilene isotattico e sono alternati con segmenti di un copolimero statistico dell'etilene con propilene.

Un prodotto di questo genere, quando contiene piccolissime quantità di etilene, presenta, rispetto al polipropilene isotattico, proprietà meccaniche a bassa temperatura sensibilmente migliori, mentre conserva praticamente inalterate le caratteristiche fisiche e proprietà meccaniche che il polipropilene isotattico presenta a temperatura ambiente o superiore.

Il polipropilene isotattico e le miscele di polipropilene isotattico con polipropilene a stereoblocchi presentano infatti, come è noto, ottime caratteristiche meccaniche a temperatura ambiente o superiore. A temperature inferiori a 5°C tuttavia la loro resistenza all'urto diminuisce notevolmente. Ciò provoca una relativa fragilità dei manufatti ottenuti da questi polimeri, inconveniente non indifferente quando detti manufatti debbano essere impiegati a bassa

MONTecatini
Sec. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

temperatura, in condizioni in cui siano assoggettati a sollecitazioni dinamiche.

Sono stati in precedenza fatti vari tentativi per migliorare le caratteristiche meccaniche a bassa temperatura del polipropilene isotattico. Si sono, per esempio, preparate miscele di polipropilene isotattico con polipropilene amorfo o con altri polimeri aventi bassa temperatura di transizione del 2° ordine, quali il poliisobutilene.

Con ciò si ottiene una migliore resistenza a bassa temperatura, ma questo miglioramento è accompagnato da un certo peggioramento delle proprietà meccaniche a temperature più alte.

Un certo miglioramento nelle caratteristiche di resistenza meccanica a bassa temperatura è presentato anche da copolimeri statistici del propilene con altre olefine, come per esempio etilene e butene; tuttavia in questi copolimeri si nota un sensibile abbassamento della temperatura di fusione e della cristallinità, cosicchè questi prodotti assumono proprietà intermedie fra quelle di una materia plastica e di una gomma.

I copolimeri a eteroblocchi, nei quali almeno uno dei due tipi di segmenti è isotattico, generalmente sono dotati di minor fragilità a bassa temperatura rispetto all'omopolimero isotattico. Essi presentano tale proprietà migliorata se vengono preparati secondo il procedimento che è oggetto

della presente invenzione.

Ciò è dovuto alla presenza nelle catene aventi cristallinità isotattica, di singoli segmenti di copolimeri statistici che hanno una temperatura di transizione del 2° ordine più bassa di quella di un omopolimero isotattico. Se si introducono quantità molto piccole del secondo monomero, resta praticamente inalterata la temperatura di fusione senza che si abbassi notevolmente la cristallinità.

La presenza delle piccole quantità di un monomero diverso, in massima parte presente in uno dei tipi dei segmenti ad eteroblocchi, non impedisce la cristallizzazione dei segmenti isotattici della catena e abbassa di poco la loro temperatura di fusione, poichè in essi tale diverso monomero è presente solo in quantità ancora più piccole.

Cionondimeno si osserva una notevole diminuzione della fragilità a bassa temperatura: ciò porta ad un notevole miglioramento della resistenza all'urto del prodotto a bassa temperatura.

Ad esempio, mentre tubi preparati con polipropilene normale possono fessurarsi se vengono riempiti di acqua e portati a temperature inferiori a 0°C, tubi fabbricati con copolimeri ad eteroblocchi del propilene con etilene secondo il presente ritrovato (come da es. 1 e 2) si deformano per effetto dell'aumento di volume dell'acqua durante il suo congelamento senza però rompersi.

Analogamente, mentre manufatti di polipropilene per uso come contenitori di cibi in frigoriferi possono presentare fragilità considerevole, così da rompersi, se lasciati cadere, freddi, da una certa altezza, analoghi recipienti costruiti con copolimeri ad eteroblocchi (contenenti da 1 a 10% di etilene) non si rompono se sottoposti agli stessi trattamenti.

ESEMPIO 1

In un cilindro di vetro munito di pescante per l'introduzione dell'olefina, di agitatore a palette e di un tubo laterale collegato ad una pompa a vuoto, si introducono in atmosfera di azoto :

g	1,5	$TiCl_3$
cm ³	3	$Al(C_2H_5)_3$
cm ³	200	Toluolo

Si estrae l'azoto dal cilindro e si introduce propilene gassoso fino ad una pressione parziale di 600 mm Hg, che viene mantenuta costante nel corso della polimerizzazione. La temperatura viene mantenuta a 20°C.

Nel corso della prova si introducono rapidamente ogni 10', mantenendo in forte agitazione, 50 cc. di etilene (corrispondente al 2% del propilene presente in soluzione nel solvente).

Dopo 2 ore si interrompe la polimerizzazione e si precipita tutto il polimero con un forte eccesso di metanolo. Si fil-

tra, si lava con metanolo ed acido cloridrico e poi ancora con metanolo puro.

Si ottengono g 12,5 di polimero aventi una viscosità intrinseca in tetralina a 135°C di 3,1 ed un punto di fusione di 169°C.

Tre provini di questo polimero condizionati a -5°C e sottoposti alla determinazione della resilienza con il pendolo di Charpy non si rompono.

Un polipropilene ottenuto con lo stesso catalizzatore, alimentando solo propilene, ha invece le seguenti caratteristiche :

$$[\eta] = 3,1$$

$$p.f. = 171^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Resilienza a } -5^{\circ}\text{C} = 9$$

Un copolimero statistico ottenuto a 70° con lo stesso catalizzatore, alimentando in continuo con una miscela gassosa etilene-propilene (2% in volume di etilene), ha le seguenti caratteristiche :

$$[\eta] = 2,5$$

$$p.f. = 164^{\circ}\text{C}$$

Resilienza a -5°C > 100 (il provino non si rompe nelle condizioni di misura col pendolo di Charpy usato).

ESEMPIO 2

Si conduce una prova di polimerizzazione nella stessa apparecchiatura a 20°C e con le stesse quantità di catalizzato--

60

re e solvente,

L'alimentazione delle due olefine viene fatta nel seguente ordine :

1. propilene fino ad una pressione parziale di 600 mm Hg e si lascia polimerizzare per 5';
2. si estrae parte del propilene rimasto inalterato riducendo la pressione del sistema a 50 mm Hg e si introduce etilene fino ad una pressione parziale di 200 mm Hg, lasciandolo polimerizzare per 1';
3. si estrae l'etilene rimasto inalterato, riducendo la pressione del sistema a 50 mm Hg e si introduce propilene proseguendo come in 1, e così di seguito.

Dopo aver eseguito dieci alternanze delle due olefine come sopra descritto, si interrompe la polimerizzazione e si precipita tutto il polimero operando poi come nell'esempio precedente. Si ottengono così g 21,2 di polimero.

Le misure effettuate su di esso sono riportate nella tabella, unitamente a quelle di un polipropilene ottenuto con un identico catalizzatore alimentando solo propilene.

TABELLA

Polimeri ottenuti a 20°C con 1,5 g $TiCl_3$ e 3 cm³ $Al(C_2H_5)_3$

	Estrazione polimero con solventi bollenti			Resilienza kg cm/cm ² determinata su provini condizionati a -5°C	p.f. °C	$[\eta]$ (100 cm ³ /g)
	Stilbene %	n-eptano %	Residuo %			
1	7.8	8.6	83.6	Non si rompe (> 100)	170°	3.38
2 x	12.3	6.7	81.0	9	171°	3.10

x Polipropilene di riferimento

La resilienza è stata determinata con il pendolo di Charpy secondo ASTM - D 256-52T

RIVENDICAZIONI

1) Nel procedimento di preparazione di copolimeri ad eteroblocchi, secondo il brevetto principale, il perfezionamento che consiste nel condurre la polimerizzazione eliminando soltanto parzialmente, fra l'introduzione di un monomero (o miscela di monomeri) e quella dell'altro monomero (o miscela di monomeri), il monomero (o miscela di monomeri) non polimerizzato.

2) Nel procedimento di preparazione di copolimeri ad eteroblocchi secondo il brevetto principale il perfezionamento che consiste nell'effettuare la polimerizzazione mantenendo costante l'alimentazione di un monomero, per es. propilene, ed alimentando ad intervalli quantità regolate dell'altro monomero, per es. etilene, o miscela di monomeri che si desidera introdurre nella macromolecola del copolimero a eteroblocchi.

3) Procedimento come in 1), nel quale il monomero più reattivo è diluito con un gas inerte, quale l'azoto.

4) Copolimeri lineari ad eteroblocchi del propilene con etilene ottenuti secondo il perfezionamento di cui a riv.

1 - 2 - 3 e presentanti migliorate caratteristiche meccaniche a bassa temperatura rispetto al polipropilene isotattico.

RP/gm

Milano, 12.6.58



MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

Montecatini

Alu rep