

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **614577**

- classe

u 263

c 08 f.

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Enrico Beati e Febo Severini

Data di deposito: 7 agosto 1959

Data di concessione: 31 dicembre 1960

Composizioni polimeriche trasparenti dello stirolo, aventi elevata resistenza all'urto e procedimento per la loro preparazione

Il presente trovato si riferisce a composizioni polimeriche trasparenti dello stirolo, aventi una elevata resistenza all'urto ed ad un procedimento per la preparazione di detti polimeri:

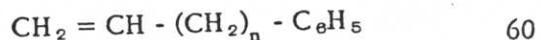
E' noto che la fragilità del polistirolo può essere ridotta polimerizzando lo stirolo in presenza di sostanze elastiche quali ad esempio gomma naturale o gomme sintetiche ottenute per polimerizzazione delle diolefine o loro copolimerizzazione ad esempio con stirolo od acrilonitrile.

Composizioni polimeriche dello stirolo aventi elevata resistenza all'urto, e caratterizzate dal fatto che presentano proprietà che non variano sensibilmente nel tempo, a differenza di quanto avviene nei polistiroli antiurto preparati per polimerizzazione dello stirolo in presenza di gomme, possono essere ottenute facendo polimerizzare lo stirolo in presenza di poli- α -olefine alifatiche lineari, aventi alto peso molecolare, ed in particolare in presenza di derivati perossidici di queste.

Le composizioni polimeriche dello stirolo ottenute secondo detti procedimenti mostrano rispetto al normale polistirolo una scarsa trasparenza e si presentano per lo più sotto forma di masse di colore bianco opaco. E'

anche noto che composizioni polimeriche dello stirolo aventi elevata resistenza all'urto, ottenute facendo polimerizzare lo stirolo in presenza di polimeri a concatenamento 1, 2 del butadiene e di altre diolefine coniugate si presentano, a differenza delle composizioni antiurto del polistirolo, ottenute polimerizzando lo stirolo in presenza delle poli-alfa-olefine, sotto forma di masse traslucide.

E' stato sorprendentemente trovato dalla Richiedente che polimerizzando ed innestando lo stirolo a catene idrocarburiche per azione di derivati perossidici di polimeri o copolimeri amorfi lineari a concatenamento testa-coda aventi alto peso molecolare costituiti prevalentemente da unità monomeriche arilolefiniche aventi la formula generale.

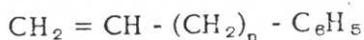


dove n rappresenta un numero intero non superiore a 6, si ottengono materiali che, oltre ad avere elevata resistenza all'urto ed ottima durezza, posseggono anche una maggiore trasparenza in confronto ai prodotti noti ottenuti per polimerizzazione ed innesto per opera di derivati perossidici di idrocarburi alifatici.

Il polimero della arilolefina perossidato, se viene sciolto nello stirolo, tende a decomporsi a temperature superiori a 50° C con formazione di radicali liberi ed agisce come catalizzatore di polimerizzazione. Le catene del polimero dello stirolo che si formano per opera di tali radicali liberi, si innestano in gran parte alla catena del polimero della arilolefina impiegata e il prodotto che così si ottiene ha notevoli proprietà antiurto. La riduzione della fragilità è strettamente collegata alla formazione di catene polimere dello stirolo innestate con le catene del polimero perossidato impiegato.

Oggetto della presente invenzione sono quindi delle composizioni polimere dello stirolo che possiedono un elevato grado di trasparenza ed una resistenza all'urto.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un procedimento per la preparazione di dette composizioni polimere dello stirolo, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione dello stirolo viene effettuata ad una temperatura superiore a 50° C e preferibilmente inferiore a 120° C in presenza di almeno un composto scelto fra i derivati perossidici di polimeri o copolimeri sostanzialmente lineari amorfi non cristallizzabili di olefine arilsostituite del tipo



dove n rappresenta un numero intero non superiore a 6.

La quantità di polimero della arilolefina perossidato sciolto nello stirolo può variare entro ampi limiti. Preferibilmente tale quantità è compresa però tra il 5 ed il 20%.

La quantità di ossigeno presente nel polimero della arilolefina, sotto forma perossidica può variare entro vasti limiti e si può dire in generale che per polimeri aventi viscosità intrinseche, determinate in toluolo a 75° C, comprese fra 0,2 e 1, il tenore di ossigeno perossidico deve essere compreso fra 0,1 e 1%.

Invece del polimero o copolimero detto arilolefine, si può anche u-

sare un copolimero contenente, accanto a unità monomeriche derivate dalla arilolefine anzidette, come minor componente etilene od una diversa alfa-olefina.

Delle altissime trasparenze nei poli stirolo antiurto summenzionati, si possono ottenere impiegando per l'innesto i polimeri dell'allilbenzene; però è preferibile, per migliorare le proprietà antiurto usare polimeri delle arilolefine del tipo precedentemente indicato nelle quali n è un numero compreso tra 2 e 5.

Ad esempio i polistiroli innestati su 3-fenil-propene-1 perossidato sono perfettamente trasparenti, ma presentano proprietà antiurto poco migliorate, mentre l'innesto su polimeri del 5-fenil-pentene-1 fornisce prodotti che oltre ad essere trasparenti presentano buone proprietà antiurto.

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

Si parte da un polimero copolimero amorfo tenuto da uno o più monomeri del tipo descritto per polimerizzazione mediante per esempio un catalizzatore costituito da un alogenuro di titanio o vanadio e un composto alluminio alchilico.

Il polimero o copolimero, avente per esempio viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 75° C, compresa tra 0,2 e 1, viene perossidato per trattamento con gas contenente ossigeno secondo procedimenti noti.

Il polimero perossidato viene sciolto nello stirolo monomero preferibilmente sotto battente di azoto e la soluzione limpida così ottenuta, per riscaldamento a temperatura comprese tra 50 e 120° C, polimerizza con formazione di catene di polistirolo innestate su quelle della olefina arilsostituita impiegata. La polimerizzazione può essere effettuata in blocco o anche in emulsione o in sospensione. Il tempo di polimerizzazione può durare dalle cinque alle 100 ore a seconda della temperatura; del tenore di gruppi perossidici e del grado di polimerizzazione che si vuole ottenere.

L'esempio seguente illustra il procedimento oggetto della presente in-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

venzione in una delle sue forme preferite di esecuzione, ma si intende che varianti esecutive potranno essere apportate senza uscire dall'ambito della presente privativa industriale.

Esempio

10 a) In un autoclave a scosse di acciaio inossidabile della capacità di 2 litri viene introdotta una soluzione contenente in 400 cc di cumene g 12 di un polimero testa-coda del
15 5-fenil-pentene-1 avente una viscosità intrinseca, determinata in tetralina a 135° C, di 0,8.

Alla soluzione vengono aggiunti 15 cc di metanolo.

20 Si scalda a 93° C e si pompa aria nell'autoclave sino a 13 at lasciando poi procedere l'assorbimento dell'ossigeno fino a che la pressione è scesa a 12,5 at.

25 Il polimero precipitato dalla soluzione con metanolo e purificato dal solvente, ha un contenuto in ossigeno perossidico di 0,3%.

30 b) Grammi 12 di poli-5-fenil - pentene-1 perossidato secondo quanto descritto in a) avente una viscosità intrinseca, in toluolo a 75° C, di 0,45 vengono sciolti in g 88 di stirolo.

35 La miscela riscaldata per 50 h a 90° C polimerizza in blocco.

40 Si ottiene una massa dura, trasparente, lavorabile facilmente al tornio avente una resistenza all'urto di 16 Kg cm/cm² e una durezza Rockwell scala L di 80.

45 c) Grammi 100 di stirolo distillato di fresco e contenente g 0,2 di perossido di benzoile vengono polimerizzati nelle stesse condizioni in assenza di poli-5-fenil-pentene-1 perossidato, per riscaldamento a 90° C per 50h. Si ottiene una massa dura e trasparente avente una resistenza all'urto di 5 Kg cm/cm² e una durezza Rockwell scala L di 90.

50 Le resistenze all'urto indicate in questo esempio sono misurate su provini non intagliabili di 3 x 12,75 x 55 x 125 m/m con una macchina a pendolo di Charpy.

RIVENDICAZIONI

60 1. Composizioni polimere dello sti-

rolo aventi una elevata resistenza all'urto caratterizzato dal fatto che possiedono un elevato grado di trasparenza.

2. Composizioni polimeri secondo rivendicazione 1, costituite dal prodotto di reazione fra lo stirolo ed un derivato perossidico di polimeri lineari amorfi di almeno un arilolefina del tipo $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$, dove n rappresenta un numero intero non superiore a 6.

3. Composizioni polimere secondo rivendicazione 2, caratterizzate dal fatto che il polimero dell'arilolefina possiede una viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 75° C, compresa fra lo 0,1 e 1.

4. Composizioni polimere secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzate dal fatto che detto composto perossidico dell'arilolefina ha un contenuto di ossigeno compreso fra lo 0,1 e l'1%.

5. Composizioni polimere secondo una delle precedenti rivendicazioni caratterizzate dal fatto che detto composto perossidico è presente in una quantità compresa tra 5 e 20%, preferibilmente tra 10 e 15%.

6. Composizione polimera secondo una delle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che è costituito da polistirolo e poli-5-fenil-pentene-1.

7. Procedimento per la preparazione di composizioni polimere trasparenti dello stirolo, aventi una elevata resistenza all'urto, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione dello stirolo viene effettuata ad una temperatura superiore a 50° C, e preferibilmente inferiore a 120° C, in presenza di almeno un composto scelto fra i derivati perossidici di polimeri o copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, non cristallizzabili di arilolefine del tipo $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5$, dove n rappresenta un numero intero non superiore a 6.

8. Procedimento secondo rivendicazione 7, in cui la polimerizzazione dello stirolo viene condotta in presenza di un derivato perossidico di polimeri lineari amorfi del 5-fenil-pentene-1, sciolto nell'idrocarburo stirolico prima della polimerizzazione in quantità comprese fra

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

il 5 e il 20%.

9. Procedimento secondo rivendica-
zioni 7 e 8 in cui i derivati peros-
sidici dei polimeri impiegati hanno

un contenuto in ossigeno compreso
tra 0,1 e 1% e una viscosità intrinse-
ca, determinata in toluolo a 75° C,
compresa fra 0,2 e 1.