

688/289

N. DI DOTAZIONE

280

3796/33



MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO  
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

INVENZIONE INDUSTRIALE

22 APR. 1964

VANNUCCINI

u456

379663

CANTO COMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	CANTO					N. P.
				G	M	ANNO	H	N	
15	MILANO	A	32222	23	26	31	005		
2	15								

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA  
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

POLIMERO ISOTATTICO ALTO FONDEN  
TE DEL PENTENE 1 E PROCEDIMENTO  
PER LA SUA PREPARAZIONE

Inventori designati: *Matta Giulio, Danusso Ferdinando  
e Giannotti Giuseppe*

Annotazioni speciali

*Difficilmente visione pubblica e stampa*

29 MAR. 1965

Data di concessione

--	--	--	--	--	--



87902

U.456

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Polimero isotattico altofondente del pentene-1 e procedimento per la sua preparazione"

a nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano

688289

La presente invenzione si riferisce ad un nuovo materiale polimerico ad alta temperatura di fusione ottenibile con trattamenti fisici particolari dal poli-pentene-1 isotattico, cioè da un polimero stereocoordinato del pentene-1 preparato con adatti processi di polimerizzazione stereospecifica. La preparazione del poli-pentene-1 costituito essenzialmente da macromolecole isotattiche è già stata oggetto di precedenti brevetti.

Il poli-pentene-1 isotattico è un polimero idrocarburico cristallizzabile appartenente all'ampia classe dei polimeri stereocoordinati delle alfa-olefine normali alifatiche, quali il polipropilene isotattico ed il polibutene-1 isotattico.

Nelle preparazioni finora descritte del poli-pentene-1 isotattico si sapeva che tale polimero, una volta separato dal grezzo di reazione con normali metodi, quali la precipitazione con solventi ed, eventualmente, successiva estrazione con solventi particolari (acetone, etere, ecc.), si presentava come un polimero solido, cristallino a temperatura ambiente.

Polimeri così preparati avevano rivelato una temperatura di fusione di 75-80°C e per quanto noto, una cristallinità ai raggi X del tipo rappresentato dal diagramma di diffrazione della fig. 1, che riproduce una registrazione di Geiger dello spettro ottenuto con la radiazione  $\text{CuK}\alpha$ , dando in ascissa gli angoli  $2\theta$  di riflessione e in ordinata le intensità.

Il grado di cristallinità poteva presentarsi più o meno elevato a seconda della stereospecificità del catalizzatore e delle condizioni di polimerizzazione ed a seconda del valore più o meno elevato della viscosità intrinseca del polimero.

Queste dipendenze del grado di cristallinità si presentavano dello stesso tipo di quelle di analoghi polimeri isotattici. Come in questi, la temperatura di fusione non manifestava sensibili dipendenze dal peso molecolare, (purché superiore ad alcune decine di migliaia), dal grado di cristallinità o dalla temperatura di cristallizzazione, purché il polimero fosse preparato con catalizzatori dotati di buona stereospecificità, cioè purché il polimero fosse sostanzialmente stereocoordinato.

Ora, si è sorprendentemente trovato, che quando questo polimero viene portato ad una temperatura superiore, ma non molto, a 80°C cioè ad una temperatura certamente superiore al suo punto di fusione e viene lasciato soggiornare a tale

temperatura per un tempo sufficientemente lungo, si ottiene nuovamente una cristallizzazione che porta ad un nuovo materiale la cui temperatura di fusione è superiore di decine di gradi rispetto a quella nota precedentemente.

Questo nuovo materiale manifesta ai raggi X un diagramma di diffrazione essenzialmente differente da quello in precedenza rilevato.

Il materiale cristallino ottenuto ad esempio lasciando cristallizzare il poli-pentene-1 isotattico alla temperatura di  $95^{\circ}\text{C}$  ha dato il diagramma di diffrazione ai raggi X della fig. 2 che è manifestamente diverso da quello di fig. 1 per intensità e posizione delle bande. Lo stesso campione aveva un punto di fusione intorno a  $110^{\circ}\text{C}$ .

Diagrammi sostanzialmente identici si ottengono con qualsiasi materiale ottenuto per cristallizzazione del polipentene-1 isotattico a temperature superiori a  $80^{\circ}\text{C}$ .

Il nuovo materiale mantiene completamente le sue essenziali caratteristiche quando viene portato a temperatura ambiente o anche a temperature più basse, e la sua struttura si presenta perciò stabile.

Il procedimento sopra descritto si è dimostrato completamente riproducibile in numerose prove successivamente effettuate in condizioni diverse ed entro ampi limiti.

Noi chiameremo forma 2, il poli-pentene-1 isotattico ottenute secondo la tecnica nota e corrispondente al diagramma

di fig. 1 mentre chiameremo forma 1 la modificazione polimerica da noi ottenuta col processo secondo il trovato corrispondente al diagramma di fig. 2.

Le due modificazioni sono caratterizzate da una diversa struttura cristallografica che comporta proprietà diverse come per es. diversa densità, dilatabilità termica, temperatura di fusione, diagramma di diffrazione ai raggi X.

Il comportamento del poli-pentene-1 isotattico era tanto più imprevedibile in quanto nessuno dei polimeri ad esso analoghi e preparato con gli stessi metodi di polimerizzazione stereospecifica, quale il polipropilene isotattico e il polibutene isotattico, presenta un comportamento simile.

L'alta temperatura di fusione è una caratteristica molto importante della nuova forma 1 del poli-pentene-1 isotattico in quanto rende questo polimero utilizzabile per un complesso di impieghi pratici che erano preclusi alla forma 2, prima conosciuta, a causa della sua bassa temperatura di fusione. E' ad es. nota l'importanza di superare, con la temperatura di fusione del polimero, la temperatura di ebollizione dell'acqua in manufatti di materiale plastico, specie se di tipo termoplastico, come in questo caso.

La temperatura di fusione del nuovo materiale polimerico, oggetto di questa invenzione, si presenta assai diversa in dipendenza della temperatura a cui è stato effettuato il trattamento termico e ciò contrariamente a quanto avviene



con gli altri polimeri. E' noto infatti che nei polimeri cristallizzabili la temperatura di fusione può dipendere dalla temperatura di cristallizzazione ma che in genere, anche forti variazioni nella temperatura di cristallizzazione comportano modifiche solo di pochi gradi nella temperatura di fusione. Cristallizzando invece polimeri del pentene-1 aventi ad es.  $\eta$  in tetralina a  $100^{\circ}\text{C}$  dell'ordine di  $2-3 (100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})$  a  $80,5^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$ ,  $100^{\circ}$ ,  $105^{\circ}\text{C}$  si ottiene un materiale che fonde rispettivamente intorno a  $102^{\circ}$ ,  $107^{\circ}$ ,  $113^{\circ}$ ,  $115,5^{\circ}\text{C}$  e procedendo a cristallizzazioni a temperature man mano più elevate si può arrivare ad un polimero che fonde intorno a  $130^{\circ}\text{C}$ .

I tempi di cristallizzazione sono tanto più lunghi quanto più elevata è la temperatura del trattamento. Ciò può sembrare limitare le possibilità pratiche di ottenimento di un poli-pentene-1 che fonda in prossimità della temperatura massima sopracitata.

Si è trovato tuttavia che se invece di sottoporre il poli-pentene-1 isotattico direttamente a cristallizzazione dallo stato fuso a temperature comprese ad es. tra  $80^{\circ}$  e  $130^{\circ}\text{C}$ , lo si raffredda, dopo fusione, a temperatura ambiente (a cui si ha eventualmente la cristallizzazione della forma 2) e successivamente lo si porta a cristallizzare, lentamente o rapidamente nel campo di temperature da  $80$  a  $130^{\circ}\text{C}$ , si ha una cristallizzazione più rapida con la quale è possibile

preparare polimeri che fondono oltre 100° in tempi industrialmente accettabili.

Molti altri artifici possono essere impiegati per abbreviare il tempo di formazione da massa fusa del polimero di forma 1 oggetto della presente invenzione.

Ad esempio si può fare uso di pressione in modo da elevare la temperatura di fusione del polimero e da consentire così una rapida cristallizzazione di questo anche a temperature di molto superiori a 100°C. Se ad esempio si pone un campione in una cella a pressione idraulica, si esercita una lieve sovrappressione (3-4 atm) per evitare l'ebollizione dell'acqua, si scalda la cella a 130°C, si aumenta la pressione a 2000 atm e si fanno permanere queste condizioni per 1 ora, quando si scarica la cella si trova che il polimero è cristallizzato in alto grado esclusivamente nella forma 1. Condizione essenziale per la preparazione della forma 1 pura, esente dalla forma 2 in fasi miscelate, è che la cristallizzazione avvenga ad una temperatura superiore a quella di fusione della forma 2 qualora questa sia sostanzialmente presente nel pretrattamento, oppure anche a temperature comunque inferiori (ad es. 60°C) se nel pretrattamento non si è avuto sostanzialmente formazione di forma 2 e la massa polimerica è in stato di sopraffusione o metastabilità rispetto ad essa.

Così pure possono essere impiegati procedimenti di cristal-

lizzazione della forma 1 contemporanea alla fusione della forma 2, ad esempio per lento riscaldamento del polimero da temperatura ambiente ad una temperatura superiore a quella di fusione della forma 2.

Seguendo questa tecnica già a 60°C si nota la formazione di poli-pentene in forma 1.

Altri procedimenti potranno essere previsti, in base a combinazioni tecniche comuni, per la preparazione del materiale oggetto della presente invenzione.

Si è trovato inoltre che la velocità di cristallizzazione è anche dipendente dal grado d'ordine strutturale delle molecole del polimero. Così se il polimero è preparato con procedimenti di polimerizzazione altamente stereospecifici, il poli-pentene-1 isotattico manifesta una alta tendenza alla cristallizzazione per cui è facile la preparazione di esso nella forma 1; la cristallizzazione si manifesta invece difficoltosa usando polimeri di stereoregolarità limitata.

L'esperienza ha dimostrato anche una rilevante influenza del peso molecolare del poli-pentene-1 isotattico sulla sua velocità di cristallizzazione nella forma 1.

Alcune prove da noi fatte su frazioni di polimeri di ristretta distribuzione di peso molecolare, ottenute con normale tecnica di precipitazione frazionata, hanno dimostrato che, a parità di metodo di cristallizzazione, frazioni di viscosità intrinseca (a 100°C in tetralina) superiore

a 2-5 (in  $100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) dimostrano una certa lentezza a cristallizzare nella forma 1.

La facilità di formazione aumenta invece notevolmente all'abbassarsi del peso molecolare al di sotto di detto valore di viscosità intrinseca.

Per la preparazione di manufatti col materiale oggetto della presente invenzione possono essere di massima impiegate normali tecniche di pressatura, estrusione o stampaggio, adatte ad altri materiali polimerici termoplastici noti, aventi paragonabile temperatura di fusione, quali ad es. il polietilene, il polipropilene e il polibutilene cristallini. Alle più alte temperature di cristallizzazione comportanti quindi condizioni in cui la velocità di cristallizzazione da massa fusa risulta eccessivamente bassa, può essere utilmente impiegata la tecnica della formatura per sintesi, comprendendo una polvere cristallina della forma 1 del polimero ad una temperatura di 3-20 gradi inferiore a quella di fusione, la polvere essendo stata preparata con uno dei modi sostanzialmente descritti nella presente invenzione e suggerite dalle normali cognizioni tecniche.

#### R I V E N D I C A Z I O N I

- 1) Polimero isotattico del pentene-1 caratterizzato da una temperatura di fusione compresa tra  $80^\circ$  e  $130^\circ\text{C}$

e da uno spettro al rag-

di X (CaK-alfa) che presenta riflessioni per cristallini-  
tà con massimi per angoli  $2\theta$  uguali a 8,4; 11,5; 16,3;  
17,7; 18,7-20; 21,0.

- 2) Procedimento per la preparazione di polimero isotattico  
altofondente del pentene-1 secondo la precedente rivendica-  
zione caratterizzato dal fatto che un poli-pentene-1  
isotattico a temperatura di fusione 75-80°C viene sotto-  
posto a trattamento termico a temperature comprese tra  
60° e 130°C.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato  
dal fatto che il trattamento termico viene condotto a  
pressione ordinaria.
- 4) Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato  
dal fatto che il trattamento termico viene condotto sot-  
to pressione.
- 5) Fibre, pellicole e manufatti in genere comunque ottenuti  
per estrusione, pressofusione, stampaggio o sinterizza-  
zione da polimero isotattico ad alto punto di fusione  
del pentene-1 secondo la rivendicazione 1.

Milano, 23 FEB. 1963

GG/EG



**MONTECATINI**

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

*Roberto...*

*Antonio Pelli*

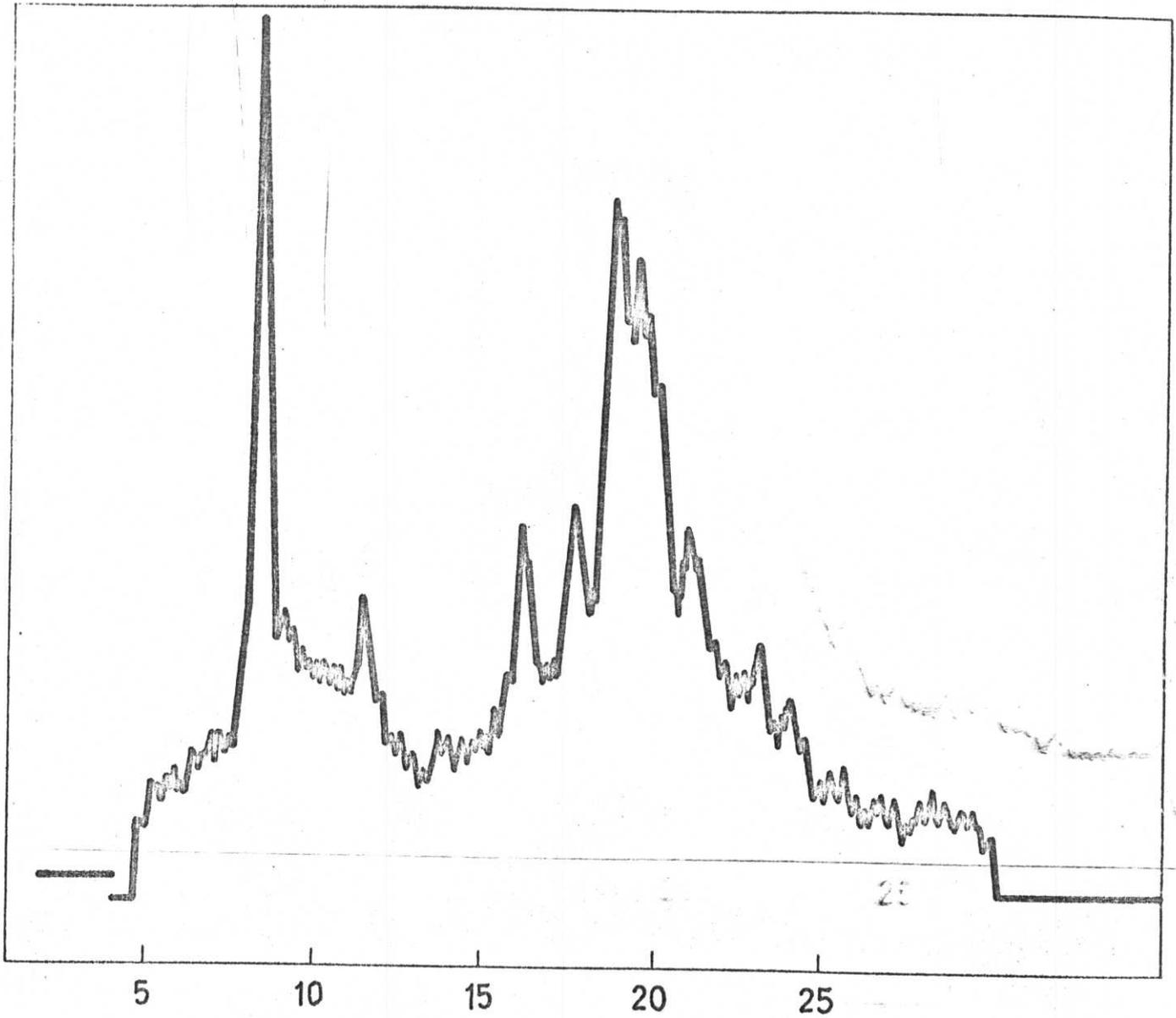


l'Ufficiale Rogante  
(Gato Zamboni)

*[Signature]*

688289

Fig. 2



MONTECATTINI

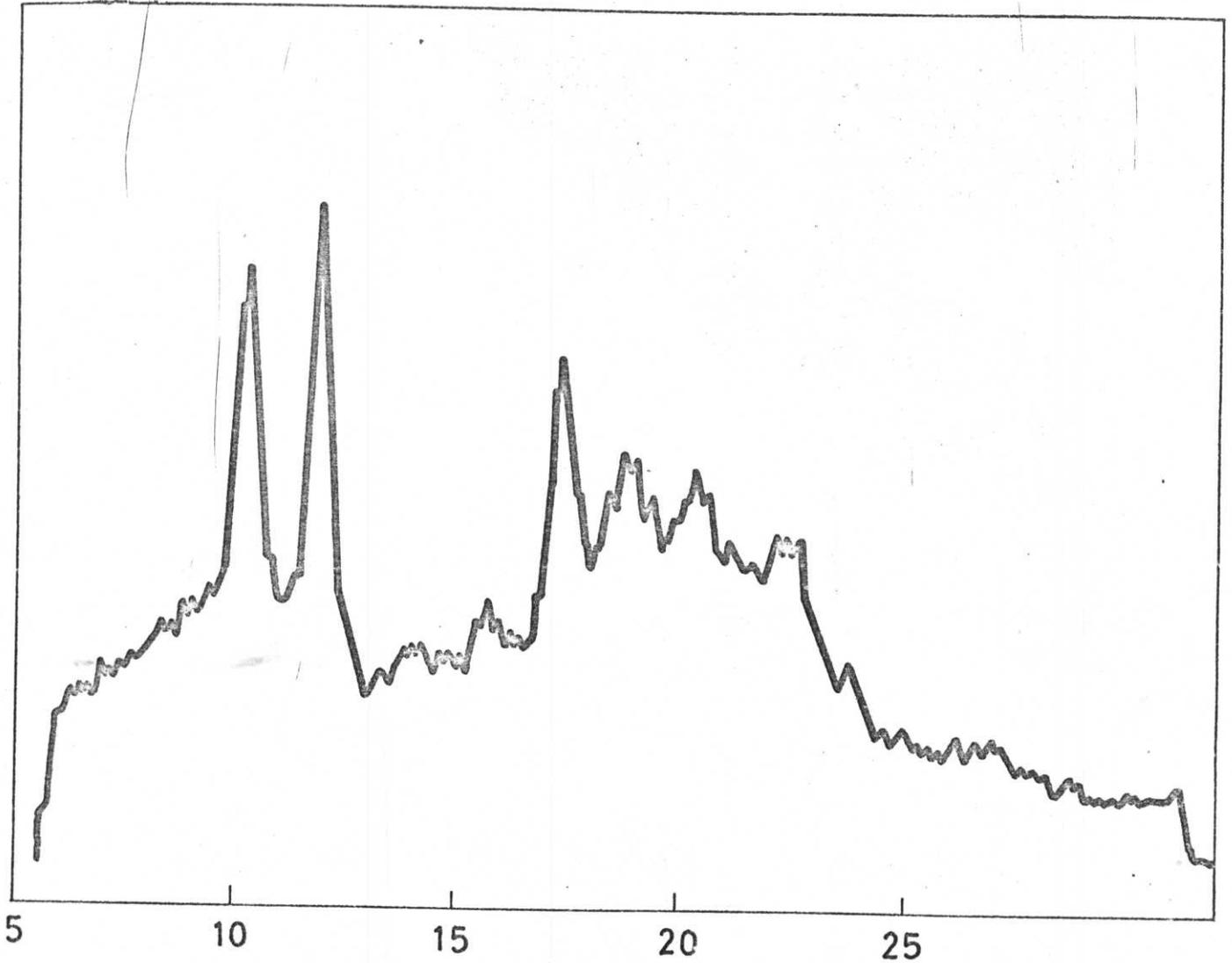
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

*Alberto...*

*Luigi...*

688289

Fig. 1



MONTECATINI  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

*Antonio Salvi* *Antonio Salvi*