

DI BREVETTO N. DI DOMANDA 289
696119 10071 63

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

INVENZIONE INDUSTRIALE

10 OTT. 1964

VANNUCCINI

4461

AA

1007163

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	ATA PRESENTAZIONE INDUSTRIALE							
				G	M	ANNI	H	M			
15 2	MILANO 15		A35039	15	5	6	3	1	0	5	9

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
 INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

POLIMERI AVENTI ELEVATA RESISTEN
 ZA ALL'URTO E PROCEDIMENTO PER
 LA LORO PRODUZIONE

Inventori designati: Natta Giulio, Beati Enrico e Severini Felco

Annotationi speciali

Differimento nome fulltext e stampa -

Data di concessione

5 OTT. 1965

F. lo BRIGANTI

696119

U.461

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Polimeri aventi elevata resistenza all'urto e procedimento per la loro produzione"

a nome MONTECATINI SOCIETA' PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA - MILANO

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la preparazione di composizioni polimere dello stirolo dotate di elevate proprietà meccaniche e in particolare di migliorati valori della resistenza all'urto.

Procedimenti per la preparazione di masse plastiche antiurto dello stirolo sono noti. Secondo uno di questi metodi si ottengono composizioni polimere dello stirolo dotate di elevata resistenza all'urto polimerizzando lo stirolo in presenza di derivati perossidici di polimeri delle alfa-olefine o di copolimeri di queste fra loro e/o con etilene.

La richiedente ha ora sorprendentemente trovato che è possibile ottenere composizioni polimere antiurto dello stirolo, polimerizzando lo stirolo o suoi derivati in presenza di polimeri delle alfa-olefine o di copolimeri di queste fra loro e/o con etilene o di un terpolimero di una alfa-olefina con etilene ed un idrocarburo dienico, mescolando al polistirolo convenzionale detti polimeri copolimeri o terpolimeri reticolati e innestati con catene polimere di un idrocarburo vinaromatico operando o meno in presenza di un monomero acri-

lico o polimerizzando lo stirolo in presenza di dotti polimerici, copolimeri o terpolimeri reticolati o innestati.

Oggetto della presente invenzione sono quindi delle composizioni polimeriche aventi elevata resistenza all'urto, costituite da una miscela di polistirolo con una massa gommosa reticolata ottenuta per polimerizzazione a innesto di stirolo ed eventualmente di un estere acrilico su una sostanza polimerica amorfa scelta tra polimeri di alfa-olefina, copolimeri di etilene con alfa-olefine e terpolimeri etilene-alfa-olefina-ciclodiene, in presenza di un perossido organico agente da iniziatore radicalico e da reticolante, in proporzioni tali che le composizioni polimeriche finali contengano dal 5 al 25% in peso di detta sostanza polimerica amorfa.

Un ulteriore oggetto dell'invenzione è costituito da un processo per la preparazione delle suddette composizioni polimeriche, caratterizzato dal fatto che si polimerizza ad innesto lo stirolo ed eventualmente un estere acrilico su una sostanza polimerica amorfa scelta tra il gruppo costituito da polimeri di alfa-olefine, copolimeri di etilene con alfa-olefine e terpolimeri di etilene, alfa-olefine e ciclodieni il rapporto stirolo/polimero o copolimero olefinico essendo di 1:1 in presenza di perossido organico agente da iniziatore radicalico e da reticolante ad una temperatura compresa tra 100° e 200°C e la massa gommosa reticolata così ottenuta viene miscelata con polistirolo già preformato o con stirolo

monomero che viene successivamente polimerizzato in presenza di detta massa.

Risultati particolarmente interessanti si ottengono impiegando polimeri copolimeri e terpolimeri aventi peso molecolare compreso fra 1000 e 500000 e in particolare impiegando copolimeri etilene-propilene, etilene-butene-1, o terpolimeri di una alfa-olefina con etilene e con un idrocarburo dienico come ad es. il cicloottadiene, il dicitlopentadiene o il butadiene-1 o altre diolefine non coniugate a catena lineare o ciclica.

L'impiego di copolimeri etilene-butene o propilene-etilene o di terpolimeri di una alfa-olefina con etilene e piccole quantità di un idrocarburo dienico è particolarmente interessante perchè la mancanza di insaturazione nei copolimeri olefinici e la presenza solo di piccole percentuali di dieni nei terpolimeri conferisce ai prodotti finali una resistenza all'invecchiamento, anche in assenza di stabilizzanti, più alta di quella caratteristica di prodotti simili ma ottenuti polimerizzando lo stirolo in presenza di sostanze elastiche aventi un alto grado di insaturazione. Come agente reticolante e per favorire la reazione di innesto del monomero, viene usato un perossido come ad es. il di t-butilperossido, il di cumilperossido o il t-butil t-cumilperossido. Come monomero vinilaromatico per l'innesto può essere impiegato lo stirolo o suoi derivati come ad es. metilstirolo, viniltoluolo, etil-

stirolo, clorostirolo, isopropilstirolo o anche miscugli dello stirolo con i suoi derivati. Tra i monomeri acrilici conviene scegliere quelli che come l'acrilato di metile non sono sostituiti nella posizione alfa rispetto al gruppo carbonilico non possono anche essere impiegati prodotti alfa sostituiti ma esserificati con gruppi non saturi come ad es. il metacrilato di allile.

La preparazione di masse plastiche dello stirolo secondo il procedimento oggetto della presente invenzione può essere effettuata operando ad es. nella seguente maniera.

Il polimero, il copolimero o il terpolimero vengono posti a contatto della quantità di stirolo o suoi derivati necessaria per ottenere la composizione finale voluta e la massa viscosa che si ottiene viene riscaldata in presenza di un iniziatore perossidico come ad es. dicumilperossido o t.butil perossido ad una adatta temperatura fino a polimerizzazione praticamente completa del monomero.

Si ottengono masse dure e lucenti, facilmente lavorabili che dopo calandratura e stampaggio forniscono materiali aventi buone proprietà antiurto.

I migliori risultati si ottengono con materiali contenenti quantità di polimero copolimero o terpolimero comprese fra l'8 e il 20%. Composizioni polimero antiurto dello stirolo possono essere ottenute, sempre secondo il procedimento oggetto del presente brevetto preparando miscele omogenee di

polistirolo convenzionale con un polimero, copolimero o terpolimero reticolato e innestato operando ad esempio nella seguente maniera.

Il polimero rigonfiato con stirolo o suoi derivati dopo aggiunta o meno di piccole quantità di monomero acrilico viene scaldato in presenza dell'agente reticolante prescelto ad una temperatura alla quale sia sensibile la velocità di decomposizione del perossido o dell'azocomposto impiegato. Trascorso il tempo necessario ad ottenere il grado voluto di reticolazione si ottiene una massa molto tenace gommosa e flessibile che è costituita da una miscela di polimero reticolato ed innestato con lunghe catene di polistirolo e di polistirolo omopolimero. In genere la quantità di polistirolo innestato è superiore al 10% del monomero iniziale ed è compresa fra il 15 e il 50% del monomero iniziale calcolata in base al polistirolo non estraibile con metiletiletone.

La reticolazione del polimero olefinico impiegato è generalmente tale che risulta estraibile a caldo con toluolo una quantità di polimero compresa fra il 10 e il 50% del prodotto iniziale impiegato.

La miscela polistirolo-polimero innestato e reticolato che dopo omogeneizzazione fornisce masse plastiche dotate di elevata resistenza all'urto può essere preparata operando, semplicemente, in due modi.

1) Il polimero innestato e reticolato e il polistirolo ridotti

in piccoli pezzi per azione meccanica vengono mescolati e la miscela ottenuta viene omogeneizzata a caldo.

Come polistirolo da mescolare al prodotto innestato e reticolato si può impiegare quello disponibile nel commercio o quello preparato secondo i metodi descritti nella letteratura; si possono anche impiegare polimeri di viniltolueni o dell'alfa metilstirene o copolimeri di questi con lo stirolo. I migliori risultati si ottengono impiegando polimeri dello stirolo o dei suoi derivati aventi peso molecolare medio viscosimetrico superiore a 50.000 e preferibilmente compreso fra 100.000 e 500.000.

2) Il polimero innestato e reticolato viene rigonfiato con una quantità di stirolo o di suoi derivati sufficiente ad ottenere la composizione finale voluta e contenente piccole quantità di un iniziatore radicalico quindi la miscela viene riscaldata ad una temperatura compresa fra 50 e 160°C fino a polimerizzazione praticamente completa del monomero. Si ottengono masse traslucide molto dure che per semplice macinazione forniscono un materiale sufficientemente omogeneo.

Masse plastiche dello stirolo egualmente dotate di ottime proprietà antiurto sono ottenibili secondo ambedue i metodi indicati ma è evidente che il 2° sistema offre la possibilità di ottenere direttamente un prodotto omogeneizzabile molto più agevolmente che la miscela meccanica polisti-

rolo-polimero innestato e reticolato.

L'omogeneizzazione della miscela del polistirolo con il prodotto innestato e reticolato può essere effettuata a caldo impiegando mescolatori a cilindri o del tipo bambury operando a temperature superiori a 100°C e comprese preferibilmente fra 150 e 200°C per un tempo di 5-10' circa.

Il prodotto finale può contenere quantità variabili di polimero innestato e reticolato ma i più alti valori della resilienza con buoni valori della durezza si ottengono con miscele contenenti quantità di polimero, copolimero o terpolimero comprese fra il 5 e il 20%.

Le masse plastiche ottenute si presentano sotto forma di masse lucide e dure lavorabili e trasformabili in manufatti secondo le tecniche ordinarimente usate per i polimeri dello stirolo.

Per particolari applicazioni per le quali non sono richiesti valori elevati della durezza o della rigidità possono anche essere impiegate miscele contenenti quantità di polimero, copolimero o terpolimero superiori al 20%.

ESEMPIO 1

Si impiega un copolimero etilene-propilene a struttura lineare amorfo non cristallizabile preparato per polimerizzazione di una miscela propilene-etilene operando secondo il brevetto italiano n° 554.803 della richiedente. Il copolimero ha una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di

$2,6 \cdot 10^2$ cc/g e contiene propilene ed etilene nel rapporto molare di circa 1:1.

g 50 di questo copolimero vengono rigonfiati con g 50 di etilene distillato di fresco e contenente disciolti g 2 di dicumilperossido e la miscela ottenuta viene riscaldata a 135°C per 2 ore in assenza di aria. Si ottengono g 100 di un materiale gommoso tenace e di aspetto omogeneo che viene ridotto in piccoli pezzi per azione di un mulino.

g 20 del prodotto reticolato e innestato così preparato vengono miscelati a g 80 di polistirolo commerciale in polvere avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di $0,91 \cdot 100$ cc/g corrispondente a un peso molecolare medio viscosimetrico di 260.000 e valori di resilienza di 1,15 kg cm/cm a 23°C . La miscela ottenuta viene omogeneizzata lavorandola per 5' circa su una calandra alla temperatura di $170-180^\circ\text{C}$. Si ottiene un materiale contenente il 10% di copolimero etilene-propilene facilmente lavorabile.

La resistenza all'urto è di 3,5 kg cm/cm a 23°C e di 2,1 kg cm/cm a 0°C . La resistenza all'urto misurata su provini mantenuti per 16 gg in stufa alla temperatura di 70°C è di 2,6 kg cm/cm a 23°C e di 1,5 kg cm/cm a 0°C . La durezza Rockwell misurata in unità L_0 è di 67 sul materiale iniziale e di 72 sul materiale invecchiato.

La resistenza all'urto indicata in questo e negli esempi successivi è misurata, su provini intagliati, con un pendolo di

Izod operando secondo le indicazioni ASTM D 256.56.

Misure eseguite nelle stesse condizioni su campioni del polistirolo impiegato per la preparazione delle miscele antiurto, danno valori della resilienza a 23°C di 1,15 kg cm/cm di intacco.

ESEMPIO 2

Si opera come nell'esempio precedente ma g 20 del copolimero reticolato e innestato ottenuto vengono rigonfiati con g 80 di stirolo monomero contenente disciolti g 0,4 di perossido di benzoile. La miscela viene scaldata per 48 h a 90°C e per 2 h a 130°C. Si ottengono g 100 di una massa dura e traslucida che dopo omogeneizzazione fornisce un materiale avente una resistenza all'urto di 4,6 kg cm/cm a 23°C e di 3,4 kg cm/cm a 0°C. Il materiale ha una durezza Rockwell (ASTM D 785.54) misurata in unità *L* di 65.

ESEMPIO 3

Si opera come nell'esempio 1 ma si impiega un copolimero butene-1-etilene a struttura lineare amorfo non cristallizzabile preparato per polimerizzazione di una miscela etilene-butene operando secondo il brevetto italiano n° 554.803 della richiedente.

Il copolimero ottenuto ha una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 2,9 ed è costituito da etilene e butene nel rapporto molare 2:1 circa.

La composizione polimerica finale contenente il 10% di copolime

ro etilene-butano-1 ha una resistenza all'urto di 3,5 kg cm/cm a 23°C e di 2,5 kg cm/cm a 0°C.

La resistenza all'urto misurata su provini tenuti per 16 giorni in stufa a 70°C ha il valore di 3,5 kg cm/cm a 23°C e di 1,8 kg cm/cm. La durezza Rockwell misurata in unità L è di 69 sul materiale iniziale e di 72 sul materiale invecchiato.

ESEMPIO 4

Si opera come nell'esempio 1 ma si impiega un terpolimero propilene-etilene-cicloottadiene avente struttura lineare, amorfo non cristallizzabile ottenuto polimerizzando una miscela dei monomeri secondo la domanda di brevetto italiana 18.834/61,

depositata il 18.10.1961 della richiedente. Il terpolimero ha una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 1,47.100 cc/g e ha un contenuto in cicloottadiene del 7%.

La composizione polimerica finale contenente il 10% di terpolimero ha una resistenza all'urto di 3,7 kg cm/cm a 23°C e di 2,6 kg cm/cm a 0°C.

La resistenza all'urto misurata su provini tenuti per 16 giorni in stufa a 70°C ha il valore di 3,4 kg cm/cm a 23°C e di 2,3 kg cm/cm a 0°C. La durezza Rockwell misurata in unità L è di 64 sul materiale iniziale e di 70 sul materiale invecchiato.

ESEMPIO 5

Si impiega un terpolimero propilene-etilene-cicloottadiene avente struttura lineare, amorfo non cristallizzabile ottenu-

to polimerizzando una miscela dei monomeri secondo la domanda di brevetto italiano n° 18.834/61 depositata il 18.10.1961 della richiedente.

Il terpolimero ha una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 1,58.100 cc/g e un contenuto di cicloottadine del 5%.

g 50 di questo terpolimero vengono rigonfiati con g 50 di stirolo distillato di fresco e contenente disciolti g 1 di di t.butil-perossido e la miscela ottenuta viene riscaldata a 150°C per 1 h. Si ottengono g 100 di un materiale gommoso di aspetto omogeneo che viene ridotto in granuli per azione di un mulino.

g 30 del prodotto reticolato e innestato così preparato vengono messi a contatto con 120 g di stirolo contenente disciolti g 0,48 di perossido di benzoile, per un tempo di 16 h a temperatura ambiente. La miscela viene quindi scaldata per 48 h a 90°C e per 2 h a 135°C per polimerizzare lo stirolo.

Si ottengono g 150 di una massa dura che dopo omogeneizzazione fornisce un materiale avente una resistenza all'urto di 4,5 kg cm/cm a 23°C e di 3,5 kg cm/cm a 0°C. La durezza Rockwell del materiale misurata in unità L è di 61.

ESEMPIO 6

Si impiega il copolimero etilene-propilene usato nell'esempio 1. g 50 di questo copolimero vengono rigonfiati con una miscela di g 50 di stirolo e g 5 di acrilato di metile in cui

sono disciolti g 1,05 di t.butilperossido e la massa ottenuta viene riscaldata a 135°C per 3 h a 30' in assenza di aria. Si ottengono g 105 di un materiale gommoso e omogeneo che viene ridotto in piccoli pezzi per azione di un mulino.

g 21 del materiale reticolato e innestato così ottenuto vengono miscelati a g 80 di polistirolo commerciale avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 0,91.100 cc/g. La miscela ottenuta viene omogeneizzata lavorandola per 5' circa su una calandra alla temperatura di 150-170°C. Si ottiene un materiale contenente il 10% di copolimero etilene-propilene avente resistenza all'urto di 4,8 kg cm/cm a 23°C e di 3 kg cm/cm a 0°C. La durezza Rockwell del materiale misurata in unità *L* è di 64.

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

1) Composizioni polimeriche aventi elevata resistenza all'urto, costituite da una miscela di polistirolo con una massa gommosa reticolata ottenuta per polimerizzazione a innesto di stirolo ed eventualmente di un estere acrilico su una sostanza polimerica amorfa scelta tra polimeri di alfa-olefine, copolimeri di etilene con alfa-olefine e terpolimeri etilene-alfa-olefina-clodidene, in presenza di un perossido organico agente da iniziatore radicalico e da reticolante, in proporzioni tali che le composizioni polimeriche finali contengano dal 5 al 25 % in peso di detta sostanza polimerica amorfa.

2) Composizioni polimeriche secondo la rivendicazione 1 costi

tuite da una miscela di polistirolo con una massa gommosa reticolata ottenuta per polimerizzazione ad innesto di stirolo su un copolimero etilene-propilene in presenza di un iniziatore radicalico reticolante scelto tra il dicumilperossido, il perossido di benzoile ed il terz.butil perossido.

3) Composizioni polimeriche secondo la rivendicazione 1 costituite da una miscela di polistirolo con una massa gommosa reticolata ottenuta per polimerizzazione ad innesto di stirolo su un terpolimero etilene-propilene-cicloottadiene in presenza di un iniziatore radicalico reticolante scelto tra il dicumil perossido, il perossido di benzoile ed il terz.butilperossido.

4) Composizioni polimeriche secondo le rivendicazioni precedenti, contenenti polistirolo a peso molecolare compreso tra 100.000 e 500.000.

5) Procedimento per la preparazione di composizioni polimeriche aventi elevata resistenza all'urto secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che si polimerizza ad innesto lo stirolo ed eventualmente un estere acrilico su una sostanza polimerica amorfa scelta tra il gruppo costituito da polimeri di alfa-olefina, copolimeri di etilene con alfa-olefine e terpolimeri di etilene, alfa-olefine e ciclodieni, il rapporto stirolo/polimero o copolimero olefinico essendo di 1:1, in presenza di un perossido organico agente da iniziatore radicalico e da reticolante ad una temperatura compresa

tra 100° e 200°C, e la massa gommosa reticolata così ottenuta viene miscelata con polistirolo già preformato o con stirolo monomero che viene successivamente polimerizzato in presenza di detta massa.

6) Articoli formati comunque ottenuti dalle composizioni polimeriche secondo le rivendicazioni 1-4.

Milano, 15 MAG. 1963

RAM/mf

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Stato Lucchini *Antonio Falli*



l'Ufficiale Rogante
(Gale Zamboni)

A large, stylized handwritten signature in black ink, which appears to be "Gale Zamboni".