



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900421345
Data Deposito	16/02/1995
Data Pubblicazione	16/08/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI COPOLIMERI VINILAROMATICI RINFORZATI
CON GOMMA

16 FEB. 1995

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la preparazione di copolimeri vinilaromatici rinforzati con gomma aventi un ottimo bilancio di proprietà fisico-meccaniche ed una elevata lucentezza, ed ai copolimeri così ottenuti.

Più in particolare la presente invenzione si riferisce ad un procedimento continuo in massa-soluzione per la preparazione di copolimeri vinilaromatici rinforzati con una gomma dienica aventi ottime caratteristiche fisico-meccaniche, quali resistenza all'urto, modulo elastico, carico a snervamento e a rottura, combinate con una elevata lucentezza, ed ai copolimeri così ottenuti.

I copolimeri vinilaromatici rinforzati con gomma, in particolare con gomma dienica, rappresentano una ben nota classe di tecnopolimeri noti in commercio e ampiamente descritti in letteratura. Esempi specifici di questi copolimeri sono, ad esempio:

- i copolimeri stirene/acrilonitrile contenenti particelle di gomma, come polibutadiene, disperse nella matrice polimerica, generalmente noti come resine ABS; e
- il polistirene antiurto, generalmente noto come HIPS, comprendente una fase continua di polistirene in cui sono disperse particelle di gomma, per esempio polibutadiene.

Questi copolimeri vinilaromatici rinforzati con gomma

possono essere preparati secondo vari processi di polimerizzazione, che possono essere in continuo o in discontinuo, in emulsione, in massa, in soluzione o secondo un processo combinato di massa/sospensione.

Il processo di polimerizzazione in massa e in continuo è noto e descritto, per esempio, nei brevetti USA 2.694.692, 3.243.481 e 3.658.946 e nella domanda di brevetto europeo pubblicata 400.479.

Tale processo consiste nel disciogliere il materiale gommoso nel monomero vinilaromatico o nella miscela di monomeri, nell'aggiungere eventualmente un iniziatore di polimerizzazione radicalico ed un diluente inerte e, quindi, nel polimerizzare la soluzione risultante. Subito dopo l'inizio della reazione di polimerizzazione, la soluzione del materiale gommoso nel monomero (o miscela di monomeri) si separa in due fasi, di cui una prima fase, costituita da una soluzione della gomma nel monomero, inizialmente forma la fase continua, mentre la seconda fase, costituita da una soluzione del copolimero risultante nel monomero, rimane dispersa sotto forma di gocce in detta fase. Col procedere della polimerizzazione e quindi della conversione, la quantità della seconda fase aumenta a spese della prima. Appena il volume della seconda fase eguaglia quello della prima, si verifica un cambiamento di fase, comunemente detto inversione di fase.

Quando questa inversione di fase si verifica, si formano

1

gocce di soluzione di gomma nella soluzione di polimero. Queste gocce di soluzione di gomma inglobano, a loro volta, piccole gocce di quello che ora è diventato la fase continua polimerica. Durante il processo, si verifica anche un aggraffaggio della gomma da parte delle catene di polimero.



In genere, la polimerizzazione viene condotta in più stadi. Nel primo stadio della polimerizzazione, detto pre-polimerizzazione, la soluzione di gomma in monomero o miscela di monomeri è polimerizzata finché si raggiunge una conversione che consenta l'inversione di fase. Successivamente, la polimerizzazione viene continuata fino alla desiderata conversione.

La polimerizzazione in massa-soluzione permette di ottenere copolimeri vinilaromatici rinforzati con gomma aventi un buon bilancio di proprietà fisico-meccaniche ed una elevata lucentezza. Tuttavia, almeno nei casi dei copolimeri ABS, non si riescono a raggiungere i valori tipici dei prodotti ottenuti con processo di sintesi in emulsione.

Ad esempio, come è ben noto agli esperti nell'arte, se si prova ad aumentare il contenuto di gomma nella formulazione per accrescere la resistenza all'urto del prodotto, la massa di reazione diviene, col procedere della polimerizzazione, molto viscosa e difficilmente agitabile. In questo modo si può ridurre grandemente o anche impedire lo scambio termico, con gravi problemi di sicurezza delle operazioni. Inoltre, quando

anche si riesca ad ovviare a ciò, il processo di devolatizzazione di tale massa altamente viscosa richiede tempi di permanenza più lunghi e/o temperature più elevate, con conseguente innesco di processi di decomposizione della matrice o di reticolazione della gomma. Infine, poiché senza un'efficace agitazione non si può regolare la dimensione delle particelle, le stesse proprietà del prodotto ne sono compromesse.

Una possibile soluzione può essere rappresentata dall'utilizzo di gomme polibutadieniche lineari a basso peso molecolare e, quindi, a ridotta viscosità in soluzione. Queste gomme, però, presentano il noto inconveniente del "cold flow", che ne limita fortemente la possibilità di stoccaggio e di movimentazione.

Il brevetto USA 4.421.895 descrive l'impiego di una gomma dienica avente una viscosità in soluzione uguale o inferiore a 80 mPa*s, quando misurata in soluzione al 5% in peso in stirene a 25°C, nella produzione di ABS. In particolare, la gomma dienica proposta da questo brevetto è un polimero a blocchi lineare stirene-butadiene. Questo tipo di gomma a blocchi ha il vantaggio di non presentare il fenomeno del "cold flow" e di favorire la formazione di particelle fini. Infatti, ABS con particelle di dimensione inferiore a 0,7 micrometri sono ottenuti impiegando questo tipo di gomma a blocchi lineare e operando secondo il metodo descritto in questo brevetto. Il

miglioramento della lucentezza superficiale, ottenuta impiegando il polimero lineare a blocchi sopra menzionato, avviene però a scapito delle altre caratteristiche fisico-meccaniche ed in particolare della resistenza all'urto. Pertanto, l'ABS ottenuto non presenta la desiderata combinazione di proprietà.

E' inoltre noto in letteratura che copolimeri vinilaromatici rinforzati con gomma aventi elevate resistenza all'urto e lucentezza superficiale possono essere preparati impiegando come gomma un polimero con struttura radiale o a stella. L'impiego di questi particolari polimeri gommosi nella produzione di copolimeri vinilaromatici rinforzati con gomma è descritto, ad esempio, nei brevetti USA 4.587.294 e 4.639.494, nella domanda di brevetto europeo pubblicata 277.687 e nelle domande di brevetto giapponesi pubblicate 59-232.140 e 59-179.611.

Le gomme con struttura radiale o a stella vengono prodotte mediante tecniche ben conosciute formando prima un polimero lineare con terminali di catena attivi, e successivamente aggiungendo un agente accoppiante, come, ad esempio, il tetracloruro di silicio, capace di reagire con tali terminali e legare più catene polimeriche all'atomo di silicio, come descritto, ad esempio, nei brevetti USA 4.183.877, 4.340.690, 4.340.691, 4.403.074, 4.221.884, 3.688.162, ecc.

Le gomme sopramenzionate permettono di ottenere, rispetto

alle altre gomme a base dienica note, copolimeri con migliorata lucentezza a parità di caratteristiche fisico-meccaniche. Tuttavia, anche in questo caso, l'ABS ottenuto non può essere considerato equivalente ai prodotti da emulsione. Ad esempio, nella domanda di brevetto europeo 277.687, un campione con resilienza Izod di 350 J/m ha una lucentezza massima di 85%, mentre a valori di Izod di 400 J/m corrisponde una lucentezza del 60%. Negli ABS da emulsione con analoghi valori di resilienza, la lucentezza è in genere superiore al 90%.

E' altresì noto che, negli ABS, il bilancio proprietà meccaniche/lucentezza può essere significativamente migliorato ricorrendo ad una distribuzione bimodale delle particelle di gomma. Anche questi materiali sono facilmente ottenuti mediante polimerizzazione in emulsione. Il prodotto finale, con il desiderato rapporto fra particelle grosse e fini, può a sua volta essere ottenuto per miscelazione in estrusore dei singoli prodotti finiti oppure, preferibilmente, in fase di coagulazione del lattice. Le tecniche per l'ottenimento di questi materiali e le principali correlazioni fra proprietà fisico-meccaniche e struttura sono ben note agli esperti nell'arte e sono descritte diffusamente, ad esempio, in:

- "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", J. Wiley & Sons, 1985, vol. 1, pagina 388;
- "Rubber Toughened Plastics", C. Keith Riew Editor, American Chemical Society, Washington, 1989 e nei



La proporzione fra i due flussi di prepolimero deve essere tale che le particelle di gomma derivate dal primo prepolimero costituiscono dal 50 al 95% in peso del contenuto di gomma del prodotto finale. Questo procedimento è particolarmente vantaggioso per preparare HIPS con particelle piccole da 0,2 a 0,7 micrometri e particelle grandi da 1,5 a 5 micrometri e ABS con particelle piccole da 0,5 a 0,8 micrometri e particelle grandi da 1 a 3 micrometri. I polimeri così preparati

vengono presentati come aventi un bilancio proprietà meccaniche/lucentezza superiore a quello di prodotti ottenuti per miscelazione meccanica in estrusore dei singoli costituenti.

La gomma consigliata per l'ABS è il polibutadiene lineare ad alta viscosità.

Tuttavia, il valore massimo di resilienza ottenuto per l'ABS è pari a 128 J/m con un contenuto di gomma del 7,4%.

Inoltre, operando secondo gli insegnamenti riportati, è necessario introdurre, rispetto all'assetto tradizionale di impianto per gli ABS, almeno un reattore di polimerizzazione in più. Occorrono, poi, controlli di processo sia sulle morfologie formate sia, soprattutto, in fase di miscelazione dei due prepolimeri. Un eventuale disservizio produttivo in questa sezione di impianto pregiudica irreparabilmente la qualità del prodotto.

La Richiedente ha ora trovato che è possibile produrre copolimeri vinilaromatici rinforzati con gomma aventi lucentezza e proprietà meccaniche elevate, utilizzando come materiale gommoso (i) una gomma dienica oppure (ii) un copolimero a blocchi lineare a base di un monomero vinilaromatico ed un diene 1,3 coniugato, in cui detto copolimero a blocchi ha un contenuto di diene superiore al 70% in peso e, rispettivamente, un contenuto di monomero vinilaromatico inferiore al 30% in peso, e conducendo

la polimerizzazione, anziché in un singolo solvente, in una miscela costituita da un solvente apolare, come un idrocarburo aromatico, e da un solvente polare, ad esempio un chetone, un estere, un etere, un nitrile, ecc. La polimerizzazione può essere condotta in un convenzionale impianto di polimerizzazione per HIPS o ABS in massa-soluzione e in continuo, costituito da due o più reattori di tipo plug-flow, sistemati in serie, e da uno o più devolatizzatori, come descritto nei già citati brevetti USA 2.694.692, 3.243.481 e 3.658.946 o nella domanda di brevetto europea pubblicata 400.479.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento per la preparazione di copolimeri vinilaromatici rinforzati con gomma che comprende:

- a) sciogliere una gomma dienica (i) e/o un elastomero a blocchi lineare, monomero vinilaromatico-diene 1,3 coniugato (ii), in una miscela comprendente almeno un monomero vinilaromatico ed una coppia di solventi costituita da un solvente polare e un solvente apolare;
- b) polimerizzare la soluzione così ottenuta, eventualmente in presenza di un iniziatore.

La gomma dienica (i) impiegata nel procedimento oggetto della presente invenzione può essere naturale che sintetica. Gomme dieniche sintetiche particolarmente adatte sono quelle costituite da un polimero di un diene 1,3 coniugato contenente

da 4 a 6 atomi di carbonio. Esempi di tali gomme sono il polibutadiene, il polibutadiene a medio cis e a bassa viscosità, poliisoprene, i copolimeri del butadiene e/o dell'isoprene con lo stirene o con altri monomeri contenenti più del 50% in peso di butadiene o isoprene, ecc.

Gomma dienica particolarmente preferita è il polibutadiene avente:

- una viscosità Mooney compresa fra 20 e 70, preferibilmente fra 25 e 65 ML 1+4 a 100°C, misurata secondo la norma ASTM D 1646-80;
- una viscosità in soluzione compresa fra 20 e 200 cps, preferibilmente fra 20 e 140 cps, misurata in una sua soluzione al 5% in peso in stirene a 25°C;
- un contenuto di 1,2 vinile compreso fra 5 e 35, preferibilmente fra 7 e 18% in peso; e
- un contenuto di 1,4-cis superiore al 20% in peso, preferibilmente compreso fra 25 e 45%.

Questo tipo di polibutadiene può essere preparato mediante tecniche di polimerizzazione in soluzione in presenza di litioalchili come catalizzatori, come descritto in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", J. Wiley & Sons, 1985, vol 2, pagina 537.

Il polibutadiene può avere struttura lineare, ramificata o a stella. Quest'ultima struttura può essere facilmente ottenuta usando un iniziatore di polimerizzazione convenzionale e, alla

fine della polimerizzazione, un agente accoppiante polifunzionale, oppure usando un iniziatore di polimerizzazione polifunzionale. Metodi per preparare un polibutadiene a stella con un agente accoppiante polifunzionale sono noti ed illustrati nei brevetti USA 4.183.877, 4.340.690, 4.340.691 o nella domanda di brevetto giapponese pubblicata 59/24.711. Metodi per preparare un polibutadiene a stella con un iniziatore polifunzionale sono illustrati, ad esempio, nei brevetti USA 4.182.818, 4.624.749, 3.668.263 e 3.785.510.

Polibutadieni aventi le proprietà sopra riportate sono disponibili sul mercato con vari nomi commerciali, ad esempio INTENE della società Enichem Elastomeri S.p.A., BUNA CB della società Bayer, ecc.

Gli elastomeri a blocchi lineari (ii) possono essere rappresentati da una delle seguenti formule generali (I), (II) e (III):

$$(I) = S-B;$$

$$(II) = S_1-B-S_2; \text{ e}$$

$$(III) = B_1-S_1-B_2-S_2;$$

in cui S, S₁ e S₂ sono blocchi polimerici non elastomerici di un monomero vinilaromatico aventi uguale o differente peso molecolare mentre B, B₁ e B₂ sono blocchi polimerici elastomerici a base di un diene coniugato aventi uguale o diverso peso molecolare.

In questi elastomeri o copolimeri a blocchi lineari, i



blocchi polimerici non elastomerici hanno un peso molecolare compreso fra 5.000 e 50.000 e quelli elastomerici un peso molecolare compreso fra 2.000 e 250.000. Tra i blocchi polimerici S, S₁, S₂ e B, B₁, B₂ possono essere presenti tratti "random" e/o "tapered". Nel tratto "tapered" il passaggio tra i blocchi B, B₁ e B₂ e i blocchi S, S₁ e S₂ può essere graduale, nel senso che la proporzione di monomero vinilaromatico nel polimero dienico aumenta progressivamente nella direzione del blocco polimerico non elastomerico, mentre concordemente la proporzione del diene coniugato progressivamente diminuisce. Nel "random" i monomeri vinilaromatico e diene coniugato si susseguono in maniera statistica. I pesi molecolari dei tratti "random" e/o "tapered" sono preferibilmente compresi fra 500 e 15.000.

Questi copolimeri a blocchi lineari possono essere preparati secondo tecniche ben note agli esperti nell'arte come, per esempio, formando prima un blocco di polimero vinilaromatico, mediante polimerizzazione per via anionica, in un solvente inerte e in presenza di un catalizzatore organometallico (iniziatore) a base di litio, formando poi il blocco di polimero del diene coniugato mediante aggiunta di tale monomero e, eventualmente, formando un altro blocco di polimero vinilaromatico mediante aggiunta del corrispondente monomero. Tecniche di preparazione dei copolimeri a blocchi (ii) sono descritte, ad esempio, nel brevetto USA 3.265.765.

Ulteriori particolari sulle caratteristiche fisiche e strutturali di questi elastomeri a blocchi sono riportati in B.C. Allport, "Block Copolymers" Applied Science Publishers Ltd, 1973.

Copolimeri a blocchi (ii) particolarmente preferiti secondo la presente invenzione sono quelli aventi una viscosità in soluzione non inferiore a 10 cps, misurata in soluzione al 5% in peso in stirene a 25°C, preferibilmente compresa fra 20 e 90 cps, ed un contenuto in stirene non superiore al 30% in peso. I copolimeri a blocchi utilizzati nella presente invenzione sono anche disponibili sul mercato con i nomi commerciali STERION 720, della società Firestone, o NIPOL, della società Nippon Zeon.

I dieni coniugati utili per la preparazione dei copolimeri a blocchi lineari (ii) sono quelli aventi da 4 a 8 atomi di carbonio nella molecola come, ad esempio, 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, piperilene, ecc, o loro miscele. L'1,3-butadiene è particolarmente preferito.

Se desiderato, si può anche utilizzare nel presente procedimento, come componente gommoso, una miscela della gomma dienica (i) e del copolimero a blocchi lineare (ii). In tal caso, la miscela può comprendere dall'1 al 99% in peso di gomma dienica (i), preferibilmente dal 3 al 40%, e, corrispondentemente dal 99 all'1% in peso, preferibilmente dal 97 al 60%, di copolimero a blocchi lineare (ii).

M

solì, in miscela fra loro o con altri monomeri copolimerizzabili quali l'anidride maleica o i monomeri acrilici o metacrilici.

Come monomero acrilico si intende in primo luogo e preferibilmente l'acrilonitrile. Altri monomeri acrilici o metacrilici sono metacrilonitrile, acido acrilico o metacrilico ed i loro alchilesteri contenenti da 1 a 8 atomi di carbonio nel radicale alchilico.

Le quantità di monomero vinilaromatico e di monomero copolimerizzabile impiegate nel procedimento oggetto della presente invenzione variano in funzione delle proprietà fisico-meccaniche desiderate nel prodotto finale. Generalmente, la quantità di monomero copolimerizzabile varia dal 5 al 45% in peso, preferibilmente dal 15 al 35%, sul totale della miscela di monomeri.

La polimerizzazione viene condotta in un diluente inerte costituito da una miscela di un componente apolare con un componente polare. Come diluente apolare si preferisce un idrocarburo liquido alla temperatura di polimerizzazione, ad esempio un idrocarburo aromatico come toluene, etilbenzene xileni o miscele di questi solventi in qualsiasi rapporto fra loro.

Come diluente polare si intende un composto organico liquido alla temperatura di polimerizzazione costituito da carbonio ed idrogeno e contenente nella molecola uno o più

eteroatomi, tipo ossigeno o azoto. Questo composto è, inoltre, di tipo alifatico saturo o aromatico ed è caratterizzato, quando la sua molecola non sia simmetrica, da un valore del momento di dipolo superiore a $3 \cdot 10^{-30}$ C*m. Esempi di diluenti polari sono: acetone, cicloesano, metiletilchetone, dietilchetone, acetonitrile, propionitrile, butirronitrile, etile acetato, butile acetato, tetraidrofurano, diossano, ecc. Di questi, preferiti sono l'acetonitrile e l'acetone.

Il contenuto di componente polare nella miscela solvente può andare dall'1 al 95% in peso e, preferibilmente dal 3 al 50%.

La polimerizzazione viene condotta secondo tecniche convenzionali in massa soluzione ed in continuo. Secondo questa tecnica di polimerizzazione, la gomma viene disciolta nel monomero, o nei monomeri, in presenza della coppia di solventi a sua volta presente in quantità che può variare da 5 a 100% in peso, rispetto al totale monomeri più gomma, e la soluzione risultante è sottoposta a polimerizzazione utilizzando eventualmente un iniziatore. Generalmente, la polimerizzazione viene condotta in due o più reattori verticali, tubolari, agitati, con flusso a pistone (plug flow reactor) disposti in serie. Reattori tubolari verticali aventi un rapporto lunghezza/diametro superiore a 2 e, preferibilmente, compreso fra 3 e 10 sono favoriti.

Ciascun reattore è mantenuto ad una pressione superiore a



quella alla quale si ha l'evaporazione dei componenti alimentati. Di solito la pressione è compresa fra 0,5 e 5 bar mentre la temperatura è compresa fra 70 e 160°C, distribuita lungo ciascun reattore in modo da dare due o più zone riscaldate a temperature differenziate. Si preferisce ottenere all'uscita del primo reattore una conversione di polimerizzazione di 20-60%, preferibilmente di 25-50%, in peso rispetto ai monomeri, e completare successivamente la polimerizzazione nei reattori successivi. Si preferisce, inoltre, che il tempo di permanenza dei monomeri nella prima zona del primo reattore sia almeno uguale a quello necessario per ottenere il dimezzamento della concentrazione dell'iniziatore alla temperatura di polimerizzazione. In questo modo si ottiene un più elevato contenuto di gomma graffata alla matrice polimerica.

Quest'ultimo parametro può essere valutato tramite il rapporto fra la quantità di prodotto polimerico finale insolubile (gel) in acetone, alla temperatura ambiente, e la quantità di gomma caricata. Questo rapporto è detto rapporto di innesto e nel processo sopra descritto può variare da 1,4 a 3.

Raggiunto il grado di conversione desiderato (65-95%), si effettua la rimozione sotto vuoto e ad alta temperatura (200-260°C) dei solventi presenti e dei monomeri non convertiti e il polimero risultante viene estruso attraverso una filiera, raffreddato e tagliato in granuli delle dimensioni desiderate.

I prodotti gassosi, rimossi sotto vuoto, vengono condensati e, eventualmente, riciclati al primo reattore.

La dissoluzione della gomma e dell'iniziatore nella miscela monomeri/solventi può essere effettuata in un singolo miscelatore oppure in due miscelatori separati in cui nel primo, mantenuto a temperatura non superiore a 100°C, vengono introdotti il monomero vinilaromatico, la gomma e la miscela di solventi mentre nel secondo, non riscaldato, vengono aggiunti l'iniziatore, gli eventuali comonomeri e, opzionalmente, un'aliquota addizionale di solventi.

Gli iniziatori impiegati sono quelli convenzionali utilizzati nella polimerizzazione dello stirene come, per esempio, gli iniziatori radicalici perossidici organici. Esempi di tali iniziatori sono: dibenzoil perossido, ter-butil perotato, ter-butilperbenzoato, di-ter-butil perossido, 1,1'-di-ter-butilperossi-3,3,5-trimetilcicloesano, ecc. Questi iniziatori vengono aggiunti in quantità comprese fra 0,005 e 0,5% in peso rispetto ai monomeri.

I copolimeri rinforzati con gomma ottenuti con il procedimento oggetto della presente invenzione comprendono particelle di gomma aventi un diametro medio variabile da 0,1 a 5 micrometri, preferibilmente da 0,1 a 1,5. Dette particelle presentano la tipica morfologia cellulare con occlusioni di copolimero graffato e non graffato. La struttura morfologica dei materiali può essere evidenziata e misurata mediante le

consuete tecniche di microscopia elettronica in trasmissione.

I copolimeri della presente invenzione presentano un eccellente bilancio di proprietà fisico-meccaniche, come resistenza all'urto, a temperature ambiente o inferiore a 0°C, allungamento a rottura, carico a snervamento e a rottura, modulo elastico a trazione, ecc. ed un'elevata lucentezza. Per queste caratteristiche detti copolimeri sono adatti ad essere impiegati in tutte le applicazioni di pregio, tipiche degli ABS ottenuti con processo da emulsione.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, vengono riportati di seguito alcuni esempi illustrativi che non rivestono in alcun caso carattere limitativo.

Negli esempi, per la determinazione delle caratteristiche dei copolimeri ottenuti, sono stati impiegati i seguenti metodi.

Proprietà meccaniche

Sono stati determinati la resilienza Izod con intaglio a 23°C secondo la norma ASTM D256 su provini di spessore di 3,2 mm e 12,7 mm. Il carico a snervamento, il carico a rottura, l'allungamento a rottura e il modulo elastico a trazione sono stati misurati secondo la norma ASTM D 638.

Proprietà termiche

E' stata determinata la temperatura di rammollimento Vicat a 5 Kg in olio secondo la norma ISO 306.

Proprietà reologiche

E' stato determinato il Melt Flow Index (M.F.I.) secondo la norma ASTM D1238, a 220°C e 10 Kg.

Proprietà ottiche

E' stata determinata la lucentezza (Gloss) misurata secondo il metodo ASTM D523-80 con un angolo di incidenza di 60° su un campione avente dimensioni 10 cm x 10 cm x 3 mm. Il campione è stato stampato a iniezione a 215°C con uno stampo mantenuto a 35°C, avente una superficie liscia con un fattore di rugosità superficiale di 0,02. La misura è stata effettuata a 3,5 cm dal lato del campione opposto al punto di iniezione.

ESEMPIO 1 (di confronto)

In un reattore miscelatore del tipo CFSTR, avente un volume di 1 litro sono stati caricati:

- 37,2 parti in peso di stirene;
- 12,8 parti in peso di acrilonitrile;
- 40,0 parti in peso di etilbenzene;
- 0,15 parti in peso di un antiossidante fenolico (IRGANOX 1076);
- 0,045 parti in peso di 1,1'-di-ter-butilperossi-3,3,5-trimetilcicloesano;
- 0,04 parti in peso di ter-dodecilmercaptano;
- 10,0 parti in peso di un copolimero diblocco lineare polistirene-polibutadiene avente un contenuto di polistirene pari al 10% in peso e di polibutadiene pari al

90% in peso; un peso molecolare medio ponderale di 135.000 misurato mediante Gel Permeation Chromatography (GPC) utilizzando la taratura del polibutadiene (costanti di Mark-Houwink $K = 3,9 \times 10^{-4}$ e $\alpha = 0,713$) ed un peso molecolare medio ponderale del blocco polistirenico di 20.000, misurato mediante GPC utilizzando la taratura del polistirene (costanti di Mark-Houwink $K = 1,5 \times 10^{-4}$ e $\alpha = 0,7$).

La miscela risultante è stata alimentata alla temperatura di circa 100°C e alla portata di 0,43 Kg/h alla testa di un primo reattore tubolare, verticale del tipo pieno, a flusso a pistone, avente un volume di 2 litri ed un rapporto lunghezza/diametro di 7,4.

Il reattore era diviso in due zone di reazione, ciascuna termostata in modo da mantenere la miscela di reazione secondo il seguente profilo di temperatura:

- prima zona: 100°C;
- seconda zona: 105°C.

Il reattore era provvisto di un agitatore costituito da 20 bracci orizzontali e rotante a 100 rpm. La pressione del reattore è stata mantenuta a 4 bar.

Il tempo di permanenza della miscela di reazione nella prima zona del primo reattore è stato di circa 120 minuti mentre il tempo di permanenza totale è stato di circa 4 ore.

La miscela di reazione scaricata in continuo dal reattore

ed avente un contenuto di solidi di circa il 28% in peso, è stata addizionata di 0,04 parti in peso di n-dodecilmercaptano e alimentato ad un secondo reattore tubolare, verticale uguale al primo reattore e termostato in modo da mantenere la miscela di reazione secondo il seguente profilo di temperatura:

- prima zona: 120°C;
- seconda zona: 150°C.

Il tempo di permanenza della miscela di reazione nel secondo reattore è stato di 4 ore circa.

La massa di reazione all'uscita del secondo reattore aveva un contenuto di solidi del 50% in peso circa, corrispondente ad una conversione dell'80% in peso circa.

La massa di reazione è stata quindi riscaldata a 250°C in un preriscaldatore e devolatilizzata del solvente e dei monomeri non reagiti in un evaporatore sotto vuoto a 20 mmHg.

Il copolimero scaricato dall'evaporatore presentava un contenuto di volatili totali di 0,3% in peso circa e le sue proprietà sono riportate in tabella 1.

ESEMPIO 2 (di confronto)

L'esempio 1 è stato ripetuto, sostituendo le 10 parti in peso di copolimero diblocco con 11,3 parti di una miscela costituita da polibutadiene Buna CB HX 565 e dallo stesso copolimero diblocco in rapporto in peso 9,5/90,5. Inoltre, la quantità di etilbenzene è stata portata da 40 a 46,2 parti in

peso.

Le proprietà del copolimero risultante sono riportate in tabella 1.

ESEMPIO 3 (di confronto)

L'esempio 1 è stato ripetuto sostituendo le 40 parti in peso di etilbenzene con altrettante parti in peso di acetonitrile.

La prova è stata interrotta dopo circa 10 ore, una volta constatata l'impossibilità di estrarre il prodotto attraverso il devolatizzatore anche a pressione e temperature elevate. I reattori sono stati aperti e ispezionati ed è stato verificato che la gomma si era smiscelata nell'ambiente di reazione e parzialmente reticolata. Questo risultato dimostra l'impossibilità di sintetizzare il prodotto desiderato in presenza del solo solvente polare.

ESEMPIO 4

L'esempio 1 è stato ripetuto sostituendo 5 parti in peso di etilbenzene con altrettante parti in peso di acetonitrile. Le proprietà del copolimero risultante sono riportate in tabella 1.

ESEMPIO 5

L'esempio 2 è stato ripetuto sostituendo 7.5 parti in peso di etilbenzene con altrettante parti in peso di acetonitrile. Le proprietà del copolimero risultante sono riportate in tabella.

TABELLA

Esempi	1	2	4	5
% gomma sul prodotto finale (*)	17,4	18,9	17,0	18,1
Buna CB HX 565 (%)	—	9,5	—	9,5
Copol a blocchi (%)	100	90,5	100	90,5
Etilbenzene (%)	100	100	87,5	83,8
Acetonitrile (%)	—	—	12,5	16,2
Caratteristiche prodotto				
MFI (g/10')	4,4	6,0	6,0	4,8
Vicat (°C)	95,0	93,5	98,0	94,5
Modulo elastico (MPa)	1650	1520	1850	1660
Carico a snervam. (MPa)	28,5	28,0	36,5	32,0
Carico a rottura (MPa)	28,0	25,0	29,0	24,0
Allung. a rottura (%)	85,0	90,0	99,0	80,0
Resistenza Izod (J/m)				
provino 3,2 mm	380	410	400	450
provino 12,7 mm	270	300	300	330
Gloss (%) [60°]	48	57	80	80
(*) espressa come polibutadiene				

RIVENDICAZIONI

- 1) Procedimento per la preparazione di copolimeri vinilaromatici rinforzati con gomma che comprende:
 - a) sciogliere una gomma dienica (i) e/o un elastomero a blocchi lineare, monomero vinilaromatico-diene 1,3 coniugato (ii), in una miscela comprendente almeno un monomero vinilaromatico ed una coppia di solventi costituita da un solvente polare e un solvente apolare;
 - b) polimerizzare la soluzione così ottenuta, eventualmente in presenza di un iniziatore.
- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui come solvente apolare si utilizza un idrocarburo liquido alla temperatura di polimerizzazione.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui il solvente apolare è scelto fra gli idrocarburi aromatici.
- 4) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui come solvente polare si utilizza un composto organico liquido alla temperatura di polimerizzazione costituito da carbonio ed idrogeno e contenente nella molecola uno o più eteroatomi.
- 4) Procedimento secondo la rivendicazione 3, in cui il solvente polare è di tipo alifatico saturo o aromatico ed è caratterizzato, quando la sua molecola non sia simmetrica, da un valore del momento di dipolo superiore a

3*10⁻³⁰ C*m.

- 5) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il contenuto di componente polare nella miscela di solventi è compreso fra l'1 e il 95% in peso.
- 6) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la coppia solvente è presente nella miscela di reazione in quantità comprese tra 5 e 100% in peso, rispetto al totale monomeri più gomma.
- 7) Copolimeri vinilaromatici rinforzati con gomma ottenuti con un procedimento che comprende:
 - a) sciogliere una gomma dienica (i) e/o un elastomero a blocchi lineare, monomero vinilaromatico-diene 1,3 coniugato (ii), in una miscela comprendente almeno un monomero vinilaromatico ed una coppia di solventi costituita da un solvente polare e un solvente apolare;
 - b) polimerizzare la soluzione così ottenuta, eventualmente in presenza di un iniziatore.

Milano, **16 FEB. 1995**

GBC
GBC

Il Mandatario Dr. *Marco Gennari* MARCO GENNARI

