



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101990900149536
Data Deposito	12/11/1990
Data Pubblicazione	12/05/1992

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

Titolo

COMPOSIZIONI TERMOPLASTICHE A BASE DI UNA POLIOLEFINA E DI UN POLIMERO VINIL AROMATICO
--

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

MONTEDIPE S.r.l., di nazionalità italiana, con sede in Milano,

Foro Buonaparte, 31 12 NOV. 1990

22625A/90

* * * * *

La presente invenzione si riferisce a composizioni termoplastiche a base di una poliolefina e di un polimero vinil aromatico.

Più in particolare, la presente invenzione si riferisce a composizioni termoplastiche a base di una poliolefina e di un polimero vinil aromatico aventi una combinazione ottimale di proprietà, comprendente termoformabilità, stampabilità, resistenza termica, modulo, resilienza, resistenza alle sostanze organiche naturali che tendono ad accelerare la degradazione di alcuni polimeri, ecc.

Questa particolare combinazione di proprietà rende le composizioni della presente invenzione particolarmente adatte per la produzione di corpi formati mediante qualsiasi tecnica di formatura nota per le materie termoplastiche, come termoformatura, stampaggio ad iniezione, forgiatura, stampaggio rotazionale, ecc.

Come è noto, i polimeri vinilaromatici sono delle resine termoplastiche adatte ad essere trasformate a caldo in corpi formati mediante stampaggio ad iniezione o estrusione. Detti polimeri vinilaromatici hanno una discreta tenacità, ma non sono adatti per applicazioni in cui è richiesta una elevata tenacità.

(B-814-04)

cità in combinazione con una buona resistenza chimica.

Una via per migliorare questa carenza di proprietà è quella di realizzare delle mescole con altri polimeri che abbiano le proprietà mancanti, allo scopo di ottenere un materiale con la desiderata combinazione di proprietà. Questo approccio ha avuto successo, però, solo in limitati casi; infatti, generalmente, il blendaggio risulta nella combinazione delle caratteristiche peggiori di ciascun componente, con il risultato di ottenere un materiale con proprietà così scadenti da non essere di alcun valore commerciale o pratico.

I motivi di questo inconveniente sono dovuti al fatto che non tutti i polimeri sono compatibili fra loro e quindi non aderiscono perfettamente. Si creano così delle interfacce fra i componenti della miscela che rappresentano i punti deboli e di rottura.

In particolare, le mescole a base di polistirene o in generale di un polimero o copolimero vinilaromatico, sia tal quale sia reso antiurto mediante graffaggio con gomma, e di una poliolefina danno origine a delle mescole aventi una struttura eterogenea e meccanicamente deboli, a causa della incompatibilità fra questi due tipi di polimeri.

Vari tentativi sono stati fatti per cercare di risolvere il problema dell'incompatibilità impiegando specifiche quantità delle due resine e ricorrendo all'uso di un agente compatibilizzante.

Così, per esempio, i brevetti n. USA 4.386.187 e n. 4.386.188 descrivono l'impiego di un copolimero a blocchi stirene-butadiene-stirene come agente compatibilizzante fra le poliolefine e un polimero vinilaromatico.

La domanda di brevetto europeo n. 60524 e il brevetto giapponese (Kokai) n. 49-28637/1974 descrivono l'impiego di copolimeri a blocchi stirene-butadiene per rendere compatibili le mescole di una poliolefina con polistirene antiurto o con resine stireniche.

La domanda di brevetto europeo n. 291.352 descrive composizioni polimeriche comprendenti una poliolefina e un polimero vinil aromatico contenente, come componente elastomerico, piccole quantità di un polimero a blocchi lineare, monomero vinilaromatico-diene coniugato, in cui, come agente compatibilizzante, viene impiegato un polimero radiale a blocchi monomero vinilaromatico-diene coniugato.

Nel brevetto inglese n. 1.363.466 e in quello USA n. 4.020.025, i copolimeri bi-blocchi stirene-butadiene idrogenati sono proposti come agente compatibilizzante per le mescole poliolefina/polimeri stirenici.

Nella domanda di brevetto europeo n. 60525 e nel brevetto USA n. 4.188.432, un copolimero a blocchi idrogenato stirene-butadiene-stirene, come per esempio un copolimero stirene-etilene-butilene-stirene, viene mescolato con i polimeri stirenici e olefinici. In generale, però, questi tentativi non hanno

(B-814-04)

avuto successo industriale in quanto le mescole ottenute, pur essendo omogenee, non hanno una soddisfacente combinazione di proprietà oppure presentano altre proprietà indesiderabili.

La domanda di brevetto europeo pubblicata n. 195.829 descrive l'impiego di un copolimero alfa-olefinico graffato polimero vinil aromatico come agente compatibilizzante nelle mescole poliolefine-polimeri vinil-aromatici. Le composizioni polimeriche descritte in questa domanda di brevetto europeo comprendono: almeno il 20% in peso (preferibilmente fra 20 e 90%) di una poliolefina; almeno il 5% in peso (preferibilmente fra 5 e 75%) di un polimero vinil-aromatico e dal 2 al 15% in peso del copolimero alfa-olefinico polimero vinil-aromatico.

Anche le composizioni così ottenute, però, non hanno una soddisfacente combinazione di proprietà per tutte le applicazioni a cui tali composizioni sono destinate. In particolare, un accettabile valore di resilienza (IZOD) può essere ottenuto impiegando un eccesso di poliolefina; questo aumento, però, avviene a discapito del modulo. Viceversa, aumentando la quantità del polimero vinil aromatico, il modulo della composizione aumenta ma a discapito della sua resilienza che assume valori di scarso interesse applicativo.

Prove condotte dalla Richiedente hanno evidenziato che composizioni termoplastiche poliolefina/polimeri vinilaromatici aventi una combinazione ottimale di proprietà, e quindi adatte ad essere applicate in tutti i settori in cui sono richieste (B-814-04)

elevate caratteristiche fisico-meccaniche, possono essere ottenute impiegando un particolare tipo di polimero vinil aromatico antiurto e, come agente compatibilizzante, un elastomero olefinico contenente graffato un polimero vinil aromatico avente un ben determinato rapporto in moli fra elastomero e polimero vinil aromatico nella fase graffata.

Forma, pertanto, oggetto della presente invenzione, una composizione termoplastica, avente una combinazione ottimale di proprietà fisico-meccaniche, comprendente:

- dal 40 all'80% in peso di un polimero vinilaromatico (A) contenente, come componente elastomerico, dallo 0,5 al 5% in peso di un polimero a blocchi lineare, monomero vinilaromatico-diene coniugato, e dal 5 al 15% di una gomma dieneica;
- dal 5 al 50% in peso di una poliolefina (B); e
- dal 10 al 50% in peso di un elastomero olefinico contenente graffato un polimero vinilaromatico (C), in cui il rapporto in moli fra il polimero vinil aromatico e l'elastomero olefinico nella fase graffata è superiore a 0,8;

la somma dei componenti (A), (B) e (C) essendo uguale a 100.

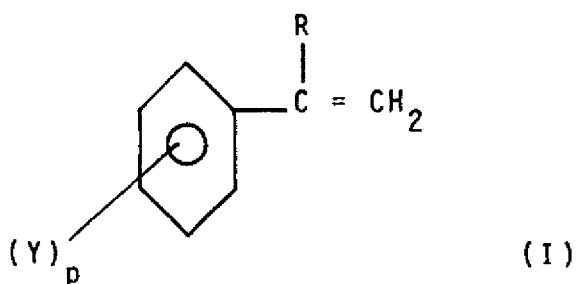
Preferibilmente, la composizione polimerica termoplastica della presente invenzione comprende i su riportati componenti A, B, e C nelle seguenti proporzioni, rispetto alla somma dei tre componenti:

- dal 50 all'70% in peso del polimero vinilaromatico (A);
- dal 10 al 30% in peso di una poliolefina (B); e

- dal 10 al 40% in peso di un elastomero olefinico contenente graffato un polimero vinilaromatico (C);

la somma dei componenti (A), (B) e (C) essendo uguale a 100.

Il polimero vinil aromatico (A), impiegato nelle composizioni termoplastiche della presente invenzione, può essere ottenuto effettuando la polimerizzazione di un monomero vinilaromatico avente formula generale:



in cui R rappresenta idrogeno o un radicale alchile avente da 1 a 4 atomi di carbonio; $\underline{p}$ è zero oppure un numero intero compreso fra 1 e 5 e Y rappresenta un alogeno o un radicale alchile avente da 1 a 4 atomi di carbonio, in presenza di una gomma dienica e di un polimero a blocchi lineare monomero vinilaromatico- diene coniugato, nelle quantità sopra riportate, eventualmente in presenza degli usuali catalizzatori radicalici.

Esempi di monomeri vinil-aromatici aventi la su-riportata formula generale sono: stirene; metil-stirene; mono-, di-, tri-, tetra e penta-clorostirene e i corrispondenti alfa-metil-stireni,; stireni alchilati nel nucleo e i corrispondenti alfa-metil-stireni come orto e para-metil-stireni, orto e para-etil-stireni; orto- e para-metil-alfa-metil-stireni, ecc. Que-

(B-814-04)

sti monomeri possono essere impiegati da soli o in miscela fra loro o con altri comonomeri copolimerizzabili come ad esempio anidride maleica, acrilonitrile, metacrilonitrile, esteri alchilici C_1-C_4 dell'acido acrilico o metacrilico, ecc.

La gomma dienica impiegata è preferibilmente compresa dal 7 al 12% in peso e può essere poli-butadiene, polibutadiene ad alto o medio cis e a bassa viscosità, poliisoprene, i copolimeri del butadiene e/o dell'isoprene con lo stirene o con altri monomeri, ecc.

Il polimero a blocchi lineare monomero vinil aromatico-diene coniugato è preferibilmente compreso fra 2 e 5% in peso. Esso è di tipo noto nella tecnica e disponibile sul mercato. Questi polimeri a blocchi lineari contengono dal 20 al 75% in peso di unità ricorrenti di un monomero vinilaromatico e corrispondentemente dall'80 al 25% in peso di unità ricorrenti di un diene coniugato.

Tali polimeri a blocchi possono essere costituiti solamente da blocchi puri, oppure contenere eventualmente tratti polimerici "random" o "tapered" (B/S) oppure essere costituiti da copolimeri di tipo "random" e/o "tapered".

Questi polimeri a blocchi lineari sono descritti in Allen Noshay & James E. McGrath "Block Copolymers" 1977 pagine 83-92, 186-192, il cui contenuto è incorporato nella presente descrizione come riferimento. Ulteriori particolari sulla proprietà, struttura e caratteristiche di questi polimeri a blocchi lineari (B-814-04)

ri sono riportati in Holden et al. "Thermoplastic Elastomers"
Edito da N.R. Legge et al. 1987.

Polimeri a blocchi lineari di questo tipo sono disponibili sul mercato, come per esempio "SOLPRENE[®] 1205", "SOLPRENE[®] 308" e "SOLPRENE[®] 314" prodotti e commercializzati dalla Phillips Petroleum.

La preparazione del polimero vinilaromatico (A) può essere effettuata secondo un qualsiasi noto processo di polimerizzazione in sospensione, massa-sospensione o in massa continua.

Un metodo di preparazione preferito consiste nell'effettuare una prepolimerizzazione del monomero vinilaromatico in presenza degli usuali catalizzatori radicalici, della gomma dienicica e del polimero a blocchi di tipo su-riportato, in un primo reattore fino al raggiungimento di una conversione inferiore al 50% in peso dei monomeri alimentati. Successivamente, la polimerizzazione è completata in uno o più reattori successivi. Il polimero così ottenuto viene in seguito devolatilizzato e granulato.

Le poliolefine (B) adatte per essere usate nelle composizioni della presente invenzione sono ben note nell'arte. Queste poliolefine comprendono, per esempio, i polimeri dell'etilene, del propilene e del butene, i copolimeri di due o più di questi monomeri come anche i copolimeri di uno o più di questi monomeri con uno o più differenti monomeri con essi polimerizzabili. Tali monomeri differenti polimerizzabili comprendono, per esempio (B-814-04)

pio, i monomeri diolefinici aventi da 5 a 25 atomi di carbonio, gli acidi carbossilici (mono- e bi-funzionali) etilenicamente insaturi come anche i derivati di questi acidi come esteri e anidridi. Esempi di monomeri che possono essere copolimerizzati comprendono acido acrilico, acido metacrilico, vinil acetato, anidride maleica, ecc. I copolimeri olefinici preferiti contengono almeno il 50% in peso di etilene, propilene e/o butene e più preferibilmente almeno il 75% in peso.

La poliolefina particolarmente preferita è polietilene sia quello lineare a bassa densità (LLDPE) sia quello ad alta e media densità. Altre poliolefine come polipropilene e polibutene come anche i copolimeri etilene-propilene e i copolimeri etilene-vinil acetato (EVA), possono anche essere impiegati.

Nel componente (C) della composizione della presente invenzione, l'elastomero olefinico, che costituisce il substrato su cui il polimero vinilaromatico è aggraffato, è un copolimero gommoso, avente una viscosità Mooney compresa fra 10 e 150 ML-4 a 100°C, di almeno due differenti alfa mono-olefine a catena lineare come etilene, propilene, butene-1, octene-1 e simili con almeno un altro monomero copolimerizzabile generalmente un poliene e tipicamente un diene non coniugato. Preferibilmente una delle alfa mono-olefine è etilene insieme con un'altra alfa-mono-olefina a catena più lunga. Il rapporto in peso dell'etilene rispetto all'altra alfa-mono-olefina nel copolimero gommoso è ordinariamente nell'intervallo da 20/80 a 80/20. Co-

(B-814-04)

polimeri particolarmente preferiti sono i terpolimeri etilene-propilene-diene non coniugato in cui il diene non coniugato può essere ciclico o aciclico come: 5-metilene-2-norbornene; 5-etilidene-2-norbornene; 5-isopropilene-2-norbornene; pentadiene-1,4; esadiene-1,4; esadiene-1,5; eptadiene-1,5; dodecatriene-1,7,9; metil-eptadiene-1,5; norbornadiene-2,5; ciclo-ottadiene-1,5; diciticlopentadiene; tetraidroindene; 5-metil-tetraidroindene ecc. Il contenuto del diene è compreso fra circa 2 e 20% in peso e preferibilmente fra 8 e 18% in peso di unità monomeriche dieniche nel terpolimero gommoso. Risultati particolarmente interessanti vengono ottenuti impiegando un terpolimero gommoso avente una viscosità Mooney (ML-4), misurata a 100°C, compresa fra 30 e 90 e un numero di iodio superiore a 5, preferibilmente compreso fra 10 e 40.

La fase graffata o superstrato del componente (C) è un polimero vinil-aromatico del tipo sopra definito.

La reazione di graffaggio del polimero vinilaromatico sul substrato elastomerico può essere condotta secondo una qualsiasi tecnica generalmente nota nell'arte. Così, il componente elastomerico olefinico può essere messo in contatto con il monomero o i monomeri vinilaromatici in un sistema di polimerizzazione noto di tipo massa, massa-soluzione, sospensione, massa-sospensione, ecc. In generale, la reazione di graffaggio può essere radicalica, cioè iniziata termicamente o chimicamente o per radiazioni, oppure anionica o Friedel-Crafts.

Le tecniche di graffaggio dei monomeri vinilici su un substrato olefinico sono ben note e descritte, per esempio, nei brevetti USA n. 3,489,822; 3,489,821; 3,642,950; 3,819,765; 3,538,190; 3,538,191; 3,538,192; 3,671,608; 3,683,050; 3,876,727; 4,340,669.

E' sottinteso che nella polimerizzazione per graffaggio non tutto il monomero vinilaromatico è graffato sul substrato gommoso; una parte del monomero forma un polimero libero che è presente in miscela fisica con il polimero graffato. Preferibilmente, il peso molecolare del polimero vinilaromatico graffato è circa uguale a quello del polimero non graffato.

Per ottenere gli scopi della presente invenzione è necessario, come prima detto, che nella fase graffata il rapporto in moli polimero vinilaromatico/elastomero olefinico sia superiore a 0,8 e preferibilmente compreso fra 1 e 2.

Tale rapporto può essere regolato conducendo la polimerizzazione di graffaggio del monomero vinil aromatico sull'elastomero olefinico in presenza di quantità variabili di iniziatore, solvente e/o trasportatore di catene, come descritto nel brevetto italiano n. 1.007.901, in "La Chimica e l'Industria", vol. 47, n. 4, 1965; e vol. 59, n. 7, 9 e 10, 1977.

Il peso molecolare del polimero vinil aromatico graffato sul supporto olefinico può influenzare le proprietà delle composizioni; ottimi risultati vengono ottenuti con polimeri vinil-aromatici aventi un peso molecolare superiore a 50.000 e (B-814-04)

fino a 500.000 e, preferibilmente, un peso molecolare pressochè uguale a quello del componente (A).

In aggiunta ai componenti A, B e C, le composizioni della presente invenzione possono contenere additivi rinforzanti come per esempio fibre di vetro, fibre di carbonio, fibre organiche ed inorganiche ad alto modulo, fibre metalliche, cariche inorganiche ecc. come anche agenti antifiama, coloranti, pigmenti, stabilizzanti, lubrificanti, ecc., ben noti ai tecnici del ramo.

Gli additivi rinforzanti possono essere usati in quantità generalmente non superiore a 50% in peso e preferibilmente non più di 30% in peso rispetto alla composizione totale.

Additivi rinforzanti particolarmente preferiti sono le fibre di vetro che possono essere non trattate o, meglio, trattate con silani o titanati come ben noto ai tecnici e ai produttori di tali fibre.

Adatti stabilizzanti da impiegare nelle composizioni della presente invenzione comprendono molti dei noti stabilizzanti termici e all'ossidazione adatti e generalmente impiegati per i polimeri vinil aromatici e/o per le poliolefine. Per esempio, i fosfiti, fosfoniti e i fenoli stericamente impediti possono essere aggiunti alle composizioni della presente invenzione, in quantità che può variare fra 0,05 e 5% in peso.

Il metodo per produrre le composizioni della presente invenzione non è critico e qualsiasi metodo convenzionale può es-

sere applicato.

Generalmente, il mescolamento viene fatto allo stato fuso, previo pre-mescolamento a temperatura ambiente. Il tempo e la temperatura vengono scelti e determinati in base alla composizione. Le temperature sono generalmente comprese fra 180 e 300°C.

Qualsiasi unità nota di mescolamento può essere impiegata. Il metodo può essere in continuo o in discontinuo. Specificatamente, estrusori mono- e bi-vite, mescolatori interni tipo Banbury, rulli di mescolamento, plastografi Brabender e simili possono essere impiegati.

Le composizioni oggetto della presente invenzione sono facilmente lavorabili per iniezione o per estrusione e presentano un insieme di proprietà che le rendono adatte ad essere impiegate per la produzione di articoli formati aventi elevata resistenza all'urto unitamente ad una buona rigidità e resistenza chimica. Per queste proprietà, le composizioni della presente invenzione trovano applicazioni nei settori degli imballaggi alimentari e dei frigoriferi.

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

ESEMPI 1 a 3

In un mescolatore tipo girafusti sono stati mescolati, a
(B-814-04)

temperatura ambiente:

- un polimero antiurto dello stirene (A) contenente disperso nella matrice polimerica 7,75% in peso di gomma polibutadienica e 3% di un polimero a blocchi lineare (SOLPRENE[®] 1205 prodotto e venduto dalla Phillips Petroleum) contenente 25% di stirene e 75% di butadiene ed avente un peso molecolare di 75.000, nelle quantità riportate in Tabella I;
- polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) (B), avente densità di 0,926 g/cm³ e un M.F.I. di 0,7 g/10 min. (190°C - 2,16 Kg), nelle quantità riportate in Tabella I; e
- un elastomero EPDM contenente graffato polistirene (C), avente la seguente composizione: 50% in peso di EPDM (viscosità Mooney 62-72 ML-4 a 100°C e un numero di iodio 18), 42% in peso di polistirene graffato e 8% in peso di polistirene libero avente peso molecolare ponderale (Mw) 273.000, in cui il rapporto molare polistirene/elastomero nella fase graffata è di 1,14; nelle quantità riportate in Tabella I.

Le mescole sono state omogeneizzate in un plastografo Brabender, dotato di una cella di 50 ml riscaldata a 200°C.

La velocità di masticazione del Brabender è stata di 80 giri/min e il tempo di permanenza della miscela nel plastografo è stato di 3 min.

Le mescole così ottenute sono state macinate, stampate a compressione a 180°C e caratterizzate.

Le caratteristiche delle mescole così ottenute sono riportate (B-814-04)

tate nella Tabella I seguente.

Nella Tabella I le caratteristiche misurate e i metodi impiegati sono i seguenti:

Proprietà meccaniche

Sono state determinate: la resilienza IZOD con intaglio a 23°C, secondo la norma ASTM D256, su provette di spessore 3,2mm; il carico massimo e il modulo elastico secondo la norma ASTM D790.

Proprietà termiche

E' stata determinata la temperatura di rammollimento VICAT a 1 Kg e a 5 Kg in olio, secondo la norma ISO 306.

TABELLA I

		ES. 1	ES. 2	ES. 3
COMPONENTE A		75	66,7	58,3
COMPONENTE B		15	13,3	11,7
COMPONENTE C		10	20	30
<u>PROPR. MECCANICHE</u>	<u>UNITA'</u>			
. IZOD	J/m	102	184	400
. Carico massimo	N/mm ²	32,5	32	30
. Modulo elastico	N/mm ²	1600	1550	1350
<u>PROPR. TERMICHE</u>				
. VICAT 1 Kg	°C	102	101.5	101
. VICAT 5 Kg	°C	89	88	83

Il rapporto molare polistirene/elastomero nella fase graf-
(B-814-04)

fata del componente (C) viene determinato in primo luogo allontanando ogni materiale diverso da polistirene (sia graffato sia libero) e dalla gomma EPDM (graffata e non graffata). A questo scopo, 0,5 g del componente (C) è disciolto in 5 ml di toluene e alla soluzione vengono aggiunti 3 ml di acetone. I polimeri sono precipitati mediante lenta aggiunta di 10 ml di 2-propanolo. La miscela viene centrifugata e il solvente chiaro viene decantato dal precipitato e scaricato.

Successivamente, il polistirene libero è separato dalla gomma EPDM e dal copolimero graffato mediante precipitazione selettiva. A questo scopo, il precipitato di cui sopra viene disciolto in 5 ml di toluene. Sotto agitazione, 7 ml di una soluzione metil-etil-chetone/acetone (rapporto 1:1 in volume) sono aggiunti lentamente con formazione di una dispersione molto fine. Approssimativamente, 15 ml di una soluzione metanolo/metil-etil-chetone/acetone (rapporto 1:2:2 in volume) sono aggiunti lentamente, sotto agitazione, fino a che non inizia una coagulazione di un precipitato bianco. La miscela viene centrifugata e il supernatante limpido viene decantato dal precipitato. Il supernatante liquido contiene il polistirene libero che può essere caratterizzato mediante "gel permeation chromatography". Il precipitato contiene la gomma EPDM libera e il copolimero graffato EPDM-polistirene. Il rapporto graffato/gomma di questo campione può essere determinato mediante spettroscopia infrarossa. La percentuale di gomma che è graffata con il poli-

(B-814-04)

stirene viene quindi calcolata via un metodo statistico usando il rapporto graffato/gomma, il peso molecolare della gomma EPDM e il peso molecolare del polistirene, assumendo che il polistirene libero e quello graffato abbiano lo stesso peso molecolare.

Questo metodo statistico è descritto da L. H. Tung e R. M. Wiley in Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, Vol. 11, pagina 1413 e seg., 1973.

ESEMPI 4-6

Le modalità operative dell'esempio 1 sono state ripetute per preparare delle mescole con gli stessi componenti dell'esempio 1 ad eccezione che l'elastomero EPDM contenente graffato polistirene (componenete C_1) aveva la seguente composizione: 50% in peso di EPDM (viscosità Mooney 62-72 ML-4 a 100C e un numero di iodio 18), 43% in peso di polistirene graffato e 7% in peso di polistirene libero avente un peso molecolare ponderale (M_w) di 360.000, in cui il rapporto molare polistirene/elastomero nella fase graffata è di 1,2.

Le caratteristiche delle mescole così ottenute sono le seguenti:

TABELLA II

		ES. 4	ES. 5	ES. 6
COMPONENTE A		75	66,7	58,3
COMPONENTE B		15	13,3	11,7
COMPONENTE C ₁		10	20	30
<u>PROPR. MECCANICHE</u>	<u>UNITA'</u>			
. IZOD	J/m	84	170	310
. Carico massimo	N/mm ²	34	31	32,5
. Modulo elastico	N/mm ²	1550	1500	1350
<u>PROPR. TERMICHE</u>				
. VICAT 1 Kg	°C	103	102	101
. VICAT 5 Kg	°C	90	86	80

ESEMPIO 7

Le modalità operative dell'esempio 1 sono state ripetute per preparare una miscela costituita da:

- 66,7% in peso di un polimero vinil aromatico antiurto dell'esempio 1;
- 13,3% in peso di polietilene dell'esempio 1, e
- 20% in peso di un elastomero EPDM contenente graffato polistirene (componente C₂) avente la seguente composizione: 50% in peso di EPDM (viscosità Mooney 62-72 ML-4 a 100°C e un numero di iodio 18), 28% in peso di polistirene graffato e 22% di polistirene libero avente un peso molecolare ponderale (Mw) di 207.000, in cui il rapporto molare polistirene/ela-

stomero nella fase graffata è di 1.1.

Le proprietà della miscela sono:

Proprietà meccaniche

. IZOD	149 J/m
. Carico Massimo	31,5 N/mm ²
. Modulo Elastico	1500 N/mm ²

Proprietà termiche

. Vicat a 1 Kg	102°C
. Vicat a 5 Kg	86°C

ESEMPI 10-11 (di confronto)

Operando secondo le modalità dell'Esempio 1, sono state preparate delle mescole costituite da:

- 66,7% in peso del polimero antiurto (A) del tipo riportato nell'esempio 1;
- 13,3% in peso di polietilene lineare (B) del tipo riportato nell'esempio 1; e
- 20% in peso di un elastomero EPDM contenente graffato polistirene scelto fra un graffato (C₃) avente la seguente composizione: 50% in peso di EPDM (viscosità Mooney 62-72 ML-4 a 100°C e un numero di iodio 18), 47,4% in peso di polistirene graffato e 2,6% di polistirene libero avente peso molecolare ponderale (Mw) di 1.320.000 e in cui il rapporto molare polistirene/elastomero nella fase graffata è di 0.35; e un graffato (C₄) avente la seguente composizione: 50% in peso di EPDM (viscosità Mooney 62-72 M-4 a 100°C e un numero di iodio

18), 41,8% in peso di polistirene graffato e 8,2% in peso di polistirene libero avente peso molecolare ponderale (Mw) 1.746.000 e in cui il rapporto molare polistirene/elastomero nella fase graffata è di 0.18.

Le caratteristiche delle mescole così ottenute sono:

TABELLA III

		ESEMPIO 8	ESEMPIO 9
COMPONENTE A		66,7	66,7
COMPONENTE B		13,3	13,3
COMPONENTE C ₃		20	-
COMPONENTE C ₄		-	20
<u>PROPR. MECCANICHE</u>	<u>UNITA'</u>		
. IZOD	J/m	80	61
. Carico Massimo	N/mm ²	32	33
. Modulo Elastico	N/mm ²	1550	1600
<u>PROPR. TERMICHE</u>			
. VICAT 1 Kg	°C	101	102
. VICAT 5 Kg	°C	86	87

ESEMPI 10-11 (di confronto)

Operando secondo le modalità dell'esempio 1, sono state preparate delle mescole costituite da:

- 58,3% in peso di un polimero dello stirene (A) scelto fra un omopolimero cristallo dello stirene (A₁) e un polimero anti-urto dello stirene (A₂) contenente il 7,75% di gomma polibu-

tadienica;

- 11,3% in peso di polietilene (B) dell'esempio 1; e
- 30% in peso dell'elastomero EPDM contenente graffato polistirene (C) dell'esempio 1.

Le proprietà delle mescole così ottenute sono:

TABELLA IV

		ESEMPIO 10	ESEMPIO 11
COMPONENTE A ₁		58,3	-
COMPONENTE A ₂		-	58,3
COMPONENTE B		11,3	11,3
COMPONENTE C		30	30
<u>PROPR. MECCANICHE</u>	<u>UNITA'</u>		
. IZOD	J/m	78	172
. Carico Massimo	N/mm ²	35	26
. Modulo Elastico	N/mm ²	1600	1250
<u>PROPR. TERMICHE</u>			
. VICAT 1 Kg	°C	100	99
. VICAT 5 Kg	°C	82	78

RIVENDICAZIONI

1. Composizione termoplastica a base di una poliolefina e di un polimero vinil aromatico, avente una combinazione ottimale di proprietà fisico, meccaniche e termiche, caratterizzata dal fatto che essa comprende:

- dal 40 all'80% in peso di un polimero vinilaromatico (A)

tadienica;

- 11,3% in peso di polietilene (B) dell'esempio 1; e
- 30% in peso dell'elastomero EPDM contenente graffato polistirene (C) dell'esempio 1.

Le proprietà delle mescole così ottenute sono:

TABELLA IV

		ESEMPIO 10	ESEMPIO 11
COMPONENTE A ₁		58,3	-
COMPONENTE A ₂		-	58,3
COMPONENTE B		11,3	11,3
COMPONENTE C		30	30
<u>PROPR. MECCANICHE</u>	<u>UNITA'</u>		
. IZOD	J/m	78	172
. Carico Massimo	N/mm ²	35	26
. Modulo Elastico	N/mm ²	1600	1250
<u>PROPR. TERMICHE</u>			
. VICAT 1 Kg	°C	100	99
. VICAT 5 Kg	°C	82	78

RIVENDICAZIONI

1. Composizione termoplastica a base di una poliolefina e di un polimero vinil aromatico, avente una combinazione ottimale di proprietà fisico, meccaniche e termiche, caratterizzata dal fatto che essa comprende:

- dal 40 all'80% in peso di un polimero vinilaromatico (A)

contenente, come componente elastomerico, dallo 0,5 al 5% in peso di un polimero a blocchi lineare, monomero vinilaromatico-diene coniugato, e dal 5 al 15% di una gomma dienica;

- dal 5 al 50% in peso di una poliolefina (B); e
- dal 10 al 50% in peso di un elastomero olefinico (C) contenente graffato un polimero vinilaromatico, in cui il rapporto in moli fra il polimero vinil aromatico e l'elastomero olefinico nella fase graffata è superiore a 0,8;

la somma dei componenti (A), (B) e (C) essendo uguale a 100.

2. Composizione termoplastica secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che essa comprende:

- dal 50 al 70% in peso del polimero vinilaromatico (A);
- dal 10 al 30% in peso di una poliolefina (B); e
- dal 10 al 40% in peso di un elastomero olefinico contenente graffato un polimero vinilaromatico (C);

la somma dei componenti (A), (B) e (C) essendo uguale a 100.

3. Composizione termoplastica secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui il contenuto di gomma dienica nel polimero vinil aromatico (A) è compresa fra 7 e 12% in peso.

4. Composizione termoplastica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui il contenuto di polimero

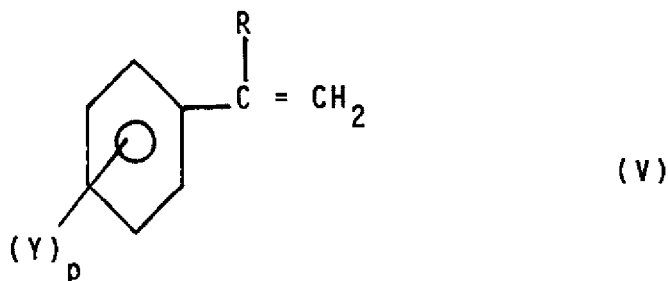
a blocchi lineare monomero vinil aromatico-diene coniugato, nel polimero vinil aromatico (A), è compreso fra 2 e 5% in peso.

5. Composizione termoplastica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui il polimero a blocchi lineare monomero vinil aromatico-diene coniugato contiene dal 20 al 75% in peso di unità ricorrenti di un monomero vinil aromatico e corrispondentemente dall'80% al 25% in peso di unità ricorrenti di un diene coniugato.
6. Composizione termoplastica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui il polimero a blocchi lineare è costituito da blocchi polimerici puri di monomero vinilaromatico e di diene coniugato.
7. Composizione termoplastica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 5, in cui il polimero a blocchi lineare contiene tratti polimerici "random" e/o "tapered" (B/S) del monomero vinil aromatico e del diene coniugato.
8. Composizione termoplastica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 5, in cui il polimero a blocchi lineare è costituito da copolimeri "random" e/o "tapered" (B/S) di monomero vinilaromatico e di diene coniugato.
9. Composizione termoplastica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la poliolefina è un po-

limerò dell'etilene, del propilene o del butene.

10. Composizione termoplastica secondo la rivendicazione 9, in cui la poliolefina è polietilene sia quello lineare a bassa densità sia quello ad alta e media densità.
11. Composizione termoplastica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui l'elastomero olefinico è un copolimero gommoso, avente una viscosità Mooney compresa fra 10 e 150 ML-4 a 100°C, di almeno due differenti alfa mono-olefine a catena lineare con almeno un altro monomero poliene copolimerizzabile, preferibilmente un diene non coniugato.
12. Composizione termoplastica secondo la rivendicazione 11, in cui un'alfa mono-olefina è etilene e l'altra mono-olefina è a catena più lunga, e il rapporto in peso dell'etilene rispetto all'altra alfa-mono-olefina è compreso nell'intervallo da 20/80 a 80/20.
13. Composizione termoplastica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui l'elastomero olefinico è un terpolimero etilene-propilene-diene non coniugato in cui il contenuto del diene è compreso fra circa 2 e 20% in peso e preferibilmente fra 8 e 18% in peso, rispetto al terpolimero, detto terpolimero avendo una viscosità Mooney (ML-4), misurata a 100°C, compresa fra 30 e 90 e un numero di iodio superiore a 5 e preferibilmente compreso fra 10 e 40.

14. Composizione termoplastica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui il monomero vinil aromatico ha formula generale:



in cui:

- R rappresenta idrogeno o un radicale alchile avente da 1 a 4 atomi di carbonio;
- Y rappresenta idrogeno, un alogeno o un radicale alchile avente da 1 a 4 atomi di carbonio e
- p è 0 oppure un numero intero compreso fra 1 e 5.
15. Composizione termoplastica secondo la rivendicazione 14, in cui il peso molecolare del polimero vinilaromatico è compreso fra 50.000 e 500.000.
16. Composizione termoplastica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui il rapporto in moli polimero vinil aromatico/elastomero olefinico nella fase graffata è compreso fra 1 e 2.
17. Composizione termoplastica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, contenente in aggiunta additivi rinforzanti, agenti antifiamma, coloranti, pigmenti, stabilizzanti e/o lubrificanti.
18. Composizione termoplastica secondo la rivendicazione 17,

in cui lo stabilizzante è del tipo impiegato per i polimeri vinil aromatici e/o per le poliolefine e viene aggiunto in quantità compresa fra 0,05 e 5% in peso, rispetto alla composizione totale.

19. Composizione termoplastica secondo la rivendicazione 17, in cui l'additivo rinforzante è scelto fra fibre di vetro, fibre di carbonio, fibre organiche o inorganiche ad alto modulo e fibre metalliche in quantità non superiore a 50% in peso e, preferibilmente non superiore di 30% in peso, rispetto alla composizione totale.

Milano, 12 NOV. 1980

Gio.Lyl

p.MONTEDIPE S.r.l.

ISTITUTO GUIDO DONEGANI S.p.A.

Dott. Daniele Sama
Procuratore

