



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102001900958571
Data Deposito	27/09/2001
Data Pubblicazione	27/03/2003

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		

Titolo

COPOLIMERI VINILAROMATICI MODIFICATI CON MONOMERI DERIVATI DALL'ACIDO (MET)ACRILICO E LORO IMPIEGO IN MISCELA CON COPOLIMERI VINILAROMATICI AGGRAFFATI SU GOMMA.

[Handwritten signature]

Titolo: Copolimeri vinilaromatici modificati con monomeri derivati dall'acido (met)acrilico e loro impiego in miscela con copolimeri vinilaromatici aggraffati su gomma.

A nome: ENICHEM S.p.A. con sede in San Donato Milanese, piazza Boldrini 1.

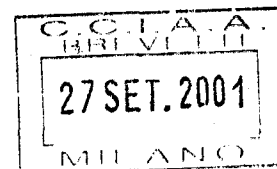
MI 2001A002005

La presente invenzione riguarda copolimeri vinilaromatici modificati con monomeri derivati dall'acido (met)acrilico ed il loro impiego in miscela con copolimeri vinilaromatici aggraffati su gomma.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda copolimeri vinilaromatici a blocchi modificati con (met)acrilonitrile ed il loro impiego in miscela con copolimeri vinilaromatici aggraffati su gomma.

I copolimeri vinilaromatici modificati con monomeri derivati dall'acido (met)acrilico, come i copolimeri random stirene-acrilonitrile, denominati comunemente SAN, sono prodotti noti e preparati industrialmente attraverso polimerizzazione radicalica dei due monomeri mediante processo in emulsione, in sospensione o in massa.

Nel caso del SAN, stirene ed acrilonitrile (AN) formano un sistema azeotropico contenente il 76% in peso di stirene ma nonostante ciò la composizione finale dei copolimeri può essere cambiata variando la composizione dei monomeri nella miscela di alimentazione. Le proprietà dei copolimeri SAN sono strettamente legate alla loro composizione e più precisamente al loro contenuto di AN. La durezza del copolimero e la viscosità del fuso, ad esempio, aumentano asintoticamente all'aumentare del contenuto di acrilonitrile. Anche altre



proprietà, come le proprietà barriera, la resistenza chimica e la resistenza ai raggi UV, aumentano con l'aumentare del contenuto di acrilonitrile. In particolare, è possibile migliorare la resistenza chimica dei copolimeri SAN aumentando il contenuto di acrilonitrile nel copolimero anche fino al 40% ma ciò va a discapito delle proprietà meccaniche del prodotto. Infatti, al fine di ottenere un materiale ancora processabile, vista l'alta percentuale di acrilonitrile, il copolimero deve possedere un peso molecolare piuttosto basso.

E' possibile migliorare le proprietà meccaniche, come la resistenza all'impatto, di copolimeri SAN, sia tradizionali che ad alto contenuto di acrilonitrile. In generale la resistenza all'impatto dei copolimeri SAN è migliorata mediante miscelazione con piccole quantità di elastomeri, ad esempio polibutadiene o gomme butadiene-stirene, in questo modo però viene a mancare una delle principali caratteristiche dei copolimeri SAN e cioè la lucentezza superficiale.

Un sistema per ottenere dei materiali contenenti un monomero vinilaromatico, come lo stirene, ed acrilonitrile con le proprietà tipiche dei SAN, quali lucentezza superficiale e resistenza ai solventi, senza perdere le rimanenti proprietà meccaniche, consiste nel miscelare un copolimero random stirene-acrilonitrile, contenente dal 20 al 40% in peso di acrilonitrile, con un copolimero stirene-acrilonitrile aggraffato su gomma, ad esempio polibutadiene, in cui il contenuto di gomma può arrivare fino al 65% in peso. Il prodotto che si ottiene, comunemente chiamato ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene), presenta caratteristiche morfologiche, chimiche e meccaniche veramente elevate.



E' stato ora trovato dalla Richiedente che è possibile sintetizzare copolimeri SAN, anche ad alti tenori di acrilonitrile, aventi migliorata resistenza all'impatto e superiore resistenza chimica rispetto a copolimeri SAN tradizionali con uguale contenuto molare dei due monomeri operando la polimerizzazione dei monomeri in modo tale da avere dei prodotti con una struttura comprendente almeno due blocchi a differente composizione. I copolimeri così ottenuti sono caratterizzati da un alto peso molecolare, presentano fluidità del fuso tale da renderli facilmente processabili e restanti proprietà meccaniche, quali resistenza a trazione e flessione, sostanzialmente uguale a quella degli equivalenti copolimeri prodotti per via tradizionale. Inoltre, pur avendo una migliorata resistenza all'impatto, mantengono la caratteristica lucentezza tipica del SAN non modificato con gomma. Tali prodotti, inoltre, se miscelati con copolimeri vinilaromatici aggraffati su gomma esaltano in modo sorprendente la proprietà di resistenza all'urto di quest'ultimi senza ridurne le rimanenti proprietà meccaniche.

Costituiscono, pertanto, oggetto della presente invenzione i copolimeri vinilaromatici modificati con almeno un monomero derivato dall'acido (met)acrilico aventi una struttura a blocchi che comprende almeno due blocchi, M e N, in ciascuno dei blocchi M e N la concentrazione del monomero derivato dall'acido (met)acrilico è compresa fra 0,5 e 85% in peso, con la clausola che tra due blocchi adiacenti ci sia una differenza di detta concentrazione di almeno 8 punti e che la concentrazione totale di detto monomero derivato dall'acido (met)acrilico nel copolimero a blocchi sia compresa fra 20 e 60% in



peso.

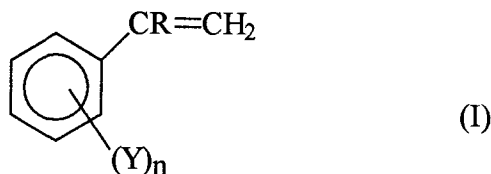
Costituiscono ulteriore oggetto della presente invenzione le composizioni polimeriche comprendenti:

- a) 40-98% in peso, preferibilmente 50-85%, di un copolimero vinilaromatico modificato con almeno un monomero derivato dall'acido (met)acrilico avente una struttura a blocchi che comprende almeno due blocchi, M e N, in ciascuno dei blocchi M e N la concentrazione del monomero derivato dall'acido (met)acrilico è compresa fra 0,5 e 85% in peso, con la clausola che tra due blocchi adiacenti ci sia una differenza di detta concentrazione di almeno 8 punti e che la concentrazione totale di detto monomero derivato dall'acido (met)acrilico nel copolimero a blocchi sia compresa fra 20 e 60% in peso;
- b) 2-60% in peso, preferibilmente 15-50%, di un copolimero vinilaromatico aggraffato su un elastomero.

Secondo la presente invenzione i blocchi del copolimero a blocchi sono limitati generalmente a due ma possono anche essere di numero superiore, ad esempio da 3 a 6, preferibilmente 4 o 5, purché sia mantenuta la clausola che tra due blocchi adiacenti ci sia una differenza di concentrazione del monomero derivato dall'acido (met)acrilico uguale o superiore ad 8 punti percentuali, ad esempio una differenza compresa fra 8 e 95, preferibilmente 8 e 50, punti percentuali. I blocchi del copolimero a blocchi hanno un peso molecolare tale che il peso di due blocchi adiacenti M e N sia tale da dare un rapporto M/N compreso fra 35/65 e 65/35, e preferibilmente sia di 50/50.

/

Con il termine "monomero vinilaromatico", come usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, si intende essenzialmente un prodotto che risponde alla seguente formula generale:



in cui R è idrogeno o un radicale metile, n è zero o un intero compreso fra 1 e 5 e Y è un alogeno, come cloro, o un radicale alchilico o alcossilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio.

Esempi di monomeri vinilaromatici aventi la formula generale identificata sopra sono: stirene, α -metilstirene, metilstirene, etilstirene, butilstirene, dimetilstirene, mono-, di-, tri-, tetra- e penta-clorostirene, bromo-stirene, metossi-stirene, acetossi-stirene, ecc. Monomeri vinilaromatici preferiti sono stirene e α -metilstirene.

Con il termine "derivato dall'acido (met)acrilico" come usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, si intendono essenzialmente gli esteri, le ammidi ed i nitrili dell'acido (met)acrilico come metilacrilato, etilacrilato, isopropilacrilato butilacrilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, isopropilmetacrilato, butilmetacrilato, acrilammide, metacrilammide, acrilonitrile, metacrilonitrile. Derivati dell'acido (met)acrilico preferiti secondo la presente invenzione sono acrilonitrile e metacrilonitrile.

Qualsiasi metodo di polimerizzazione può essere utilizzato per preparare i copolimeri a blocchi oggetto della presente invenzione anche se preferito è il metodo della cosiddetta polimerizzazione radicalica



vivente di cui è possibile avere un'ampia descrizione in "Macromolecules", 1993, 26, 2987 o in "Journal of American Chemistry Society" 1994, 11185.

Più in particolare, i copolimeri a blocchi oggetto della presente invenzione possono essere preparati a partire dai monomeri vinilaromatico e (met)acrilico e da sistemi iniziatori secondo la seguente procedura generale. Classi di sistemi iniziatori indicati per questo tipo di processo sono scelti fra quelli elencati di seguito dove il termine alchile indica un idrocarburo (iso)alchilico C_1-C_4 : tetraalchiltiouram disolfuri, alchilditiocarbammati, eteri del benzopinacolo, esteri del benzopinacolo, tetrafenil etano diciano sostituito, trifenilmetilazo alchili, derivati benzilnitrossilici, miscele tra nitrossil radicali e composti generatori di radicali come, ad esempio, miscele di nitrossil radicali e perossidi, miscele di nitrossil radicali e idroperossidi, miscele di nitrossil radicali e peresteri, miscele di nitrossil radicali e percarbonati, miscele di nitrossil radicali e azobisdialchildinitrili, miscele di nitrossil radicali e tetraalchiltiouramdisolfuri; alcossiammine descritte nel brevetto USA 4.581.429; alchilnitrossili.

Esempi specifici e particolarmente preferiti di sistemi iniziatori sono i seguenti: 4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi radicale/benzoil perossido in rapporto molare inferiore a 4; 2,2,6,6-tetrametilpirrolidinilossi radicale/dibenzoil perossido in rapporto molare minore di 4, preferibilmente tra 1/1 e 3/1; 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi radicale/dicumil perossido in rapporto molare minore di 4, preferibilmente tra 1/1 e 3/1; 2,2,6,6-

MW

tetrametilpiperidinilossi radicale/N,N'-azobis-(diisobutirronitrile) in rapporto molare minore di 4, preferibilmente tra 1/1 e 3/1; 1-fenil-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi) etano; 2-benzoil-1-fenil-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi) etano, ecc.

Ottenuta la polimerizzazione del primo blocco polimerico, il processo di polimerizzazione del secondo blocco continua alimentando la rispettiva miscela di monomeri in presenza dello stesso sistema iniziatore.

La distribuzione dei monomeri all'interno di ciascun blocco può essere di tipo random,

....AASASASSASSSAASASASSAAAASSAS...

dove "A" rappresenta un'unità (met)acrilica e "S" un'unità vinilaromatica, oppure di tipo alternata,

....ASASASASASASAS....

ovvero a blocchi,

....AAAASSSSSAAAASSSS....

o a gradiente. E' preferibile, tuttavia, la situazione in cui la distribuzione è di tipo random o alternata o un caso intermedio tra queste.

La polimerizzazione dei monomeri può essere realizzata in modo continuo, discontinuo o semicontinuo, a temperatura compresa fra 60 e 160°C, in funzione dell'iniziatore scelto, e a pressione tale da mantenere i monomeri in fase liquida. Inoltre, la polimerizzazione può avvenire in presenza di un solvente organico, quale etilbenzene, in sospensione ovvero in massa.

Nel processo discontinuo o semicontinuo, l'iniziatore viene

aggiunto ai monomeri puro o sotto forma di soluzione o sospensione in quantità compresa fra lo 0,01 ed il 2% in moli rispetto alle moli totali di monomeri.

Nel processo continuo, i monomeri, l'iniziatore e, eventualmente, il solvente vengono alimentati in continuo ad un reattore di polimerizzazione ad una portata tale da fornire tempi di permanenza adatti a raggiungere conversioni preferibilmente comprese fra 5 e 95% per ogni blocco.

Opzionalmente, ma non necessariamente, l'iniziatore può essere aggiunto lentamente durante tutto l'arco della reazione o parte di essa. Anche uno dei due monomeri, o entrambi, possono essere dosati in porzioni in tempi successivi in modo da formare la microstruttura di ciascun blocco. Al termine il polimero viene isolato dalla miscela di polimerizzazione con uno dei metodi noti nell'arte, ad esempio per precipitazione in un adatto non-solvente, oppure tramite allontanamento dei monomeri non reagiti sotto vuoto e/o ad alta temperatura.

Alla fine della polimerizzazione, il copolimero finale si presenta con un peso molecolare medio numerico compreso fra 20.000 e 500.000, un contenuto di monomero derivato dall'acido (met)acrilico fino al 60% in peso, preferibilmente fra 25 e 55%, un Melt Flow Rate 220°C (MFR) compreso fra 0,1 e 150 ed una proprietà di resistenza all'urto misurata secondo Charpy ISO 179 I e U compresa fra 10 e 40 kJ/m².

Il copolimero a blocchi oggetto della presente invenzione può



essere usato tal quale, per produrre articoli finiti mediante tecnologie di formatura note nell'arte come l'estrusione, il blow-molding, la termoformatura di lastre pre-formate, oppure può essere utilizzato in miscela con altri polimeri e copolimeri termoplastici, quali polistireni, polistireni antiurto, policarbonati, polimetilmetacrilato, polifenileteri, polibutadiene, elastomeri acrilici, elastomeri vinilaromatici, ecc. Più in particolare, è preferita la miscelazione con copolimeri vinilaromatici aggraffati su un "core" elastomerico per produrre materiali antiurto di cui esempi più significativi sono le resine ABS (Acrilonitrile-Butadiene-Stirene).

Nei graft per ABS, la cui preparazione è descritta, ad esempio, nei brevetti USA 2.820.773 o 3.238.275, l'elastomero è presente in quantità compresa fra 20 e 65% in peso, il complemento a 100 essendo costituito da un copolimero vinilaromatico convenzionale aggraffato e ottenuto da uno o più monomeri di formula generale (I) e da acrilonitrile. L'elastomero è costituito generalmente da polibutadiene o da copolimeri del butadiene con altri monomeri quali stirene o isoprene.

I copolimeri a blocchi oggetto della presente invenzione possono essere anche miscelati con altri copolimeri aggraffati su elastomeri come le resine AES (Acrilonitrile-gommaEP(D)M-Stirene). In questi copolimeri aggraffati il contenuto di elastomero è compreso fra 5 e 50% in peso, preferibilmente fra 10 e 35%, il complemento a 100 essendo costituito da un copolimero vinilaromatico tradizionale del tipo sopramenzionato per i graft di ABS. La gomma EP(D)M può essere una gomma etilene-propilene, in cui il rapporto etilene/propilene è compreso fra 90/10 e



20/80, oppure una gomma etilene-propilene-diene non coniugato, con un contenuto di diene non coniugato compreso fra 4 e 50% in peso. Esempi di gomme EPDM da utilizzare nella preparazione di resine AES sono i terpolimeri etilene/propilene/5-metil-tetraidroindene, etilene/propilene/6-etiliden-2-norbornene, etilene/propilene/6-metilen-2-norbornene e etilene/propilene/5-etiliden-2-norbornene.

Le resine AES sono prodotti noti in letteratura scientifica e la loro preparazione è descritta, ad esempio, nei brevetti USA 4.202.948 o 4.166.081 o nel brevetto europeo 286.071.

Altri esempi di copolimeri vinilaromatici aggraffati su "core" elastomerico sono costituiti dalle resine MBS (metilmetacrilato-butadiene-stirene) la cui preparazione è descritta, ad esempio, nei brevetti USA 2.943.074 o 3.657.391 e dalle resine ASA (acrilonitrile-stirene-acrilato) disponibili in commercio con il marchio TERLURAN della società BASF.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, di seguito si riporta un esempio illustrativo ma non limitativo.

ESEMPIO I

In autoclave di acciaio incamiciata da 100 litri, munita di agitatore Pfaudler e frangiflutti è stato sintetizzato un copolimero SAN (Stirene-Acrilonitrile) con la formulazione e secondo la procedura di seguito descritte (Tabella I).

Tabella I

Stirene	kg	17,5
Acrilonitrile	kg	12,6
Acqua demineralizzata	kg	30
Benzoil perossido (con 25% di acqua)	g	66,9
4OH-TEMPO	g	46,4
Ethapol 1000 (copolimero acido acrilico – 2-etilesil acrilato)	g	10,3
Solfato di sodio	g	61,5

Si sono caricati in autoclave 15,5 kg di stirene con agitazione a 50 giri/minuto in atmosfera di azoto, a temperatura ambiente. Quindi si è aggiunto il benzoil perossido sciolto a temperatura ambiente in 1 kg di stirene ed il 4OH-TEMPO (4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidiniolossi radicale) sciolto a temperatura ambiente in 1 kg di stirene.

Si è chiusa l'autoclave, aggiungendo 5,6 kg di acrilonitrile e pressurizzando a 0,5 bar. Continuando con l'agitazione a 80 giri/minuto, la temperatura è stata innalzata a 125°C in 45' (a 123°C si misura l'ora "0"). Dopo aver raggiunto i 125°C, la pressione è stata portata a 3 bar con azoto.

Dopo 1 ora e 45 minuti da ora "0" si aggiungono 26 litri di acqua restando a 125°C. La pressione finale è di 4,5 bar mentre l'agitazione è di 150 giri/minuto.

Dopo 2 ore e 45 da ora "0" si aggiunge l'acrilonitrile secondo formulazione. Pressione finale 7 bar. Subito dopo l'aggiunta di acrilonitrile si carica l'agente sospendente Ethapol 1000 sciolto a caldo in 1 litro di acqua demineralizzata, lavando il contenitore e la linea di



additivazione con 1 litro di acqua demineralizzata, e di seguito si aggiunge il solfato di sodio sciolto in 1 litro di acqua demineralizzata, lavando anche in questo caso il contenitore e la linea di additivazione con 1 litro di acqua demineralizzata.

Dopo 4 ore e 30 minuti da ora "0" è stata aumentata la temperatura a 135°C in 20 minuti e la pressione a 8,5 bar.

Dopo 11 ore e 30 minuti da ora "0" si raffredda e si scaricare su setaccio. Si lavano le perle sul setaccio fino a che l'acqua esce limpida, quindi si centrifugano le perle e le si asciugano con flusso d'aria a 80°C. Una volta asciutte le perle sono estruse a 220°C sotto vuoto per ridurre il contenuto di monomeri residui. Si ottiene un polimero a blocchi A e B con un contenuto di acrilonitrile nel blocco A del 24 % in peso e nel blocco B del 45% in peso. Dopo caratterizzazione il copolimero AB presentava le caratteristiche chimico – fisiche indicate in Tabella 2.

Tabella 2

Stirene monomero residuo	% in peso	0,024
Acrilonitrile monomero residuo	% in peso	0,35
Acrilonitrile nel polimero	% in peso	35
Peso molecolare medio ponderale	Dalton	86000
Polidispersità (Mw/Mn)	-	1,78
Melt Flow Rate 220°C, 10 kg	g/10'	4,5

Confrontato con un SAN commerciale (LURAN 388S di BASF) di pari contenuto di acrilonitrile medio e di pari fluidità, il copolimero di questo esempio presenta una resistenza all'impatto e resistenza chimica

superiore e proprietà meccaniche a trazione e flessione equivalenti (Tabella 3).

Tabella 3

	ESEMPIO	LURAN 388S
MFR 220°, 10 kg (g/10')	4,5	4,5
Charpy ISO I e U (kJ/m ²)	25,1	17,4
Trazione ISO 527		
Sforzo massimo (MPa)	73,6	77,6
Allungamento a rottura (%)	2,59	3,60
Modulo elastico MPa	3770	3610
Flessione ISO 178		
Sforzo massimo (MPa)	120,8	126,6
Freccia a rottura (%)	3,71	3,80
Modulo elastico (MPa)	3800	3715

Un provino da trazione ISO 527 di copolimero dell'esempio immerso in acetone per 10' resta inalterato mentre un provino uguale in LURAN 388S immerso in acetone presenta vistose alterazioni principalmente in corrispondenza di spigoli e zone di tensionamento.

ESEMPIO 2

Il copolimero dell'esempio 1 ed il SAN commerciale sono stati valutati in mescola con un Graft di ABS commerciale prodotto da Enichem S.p.A. denominato KGM 55, ottenuto da processo in emulsione ed avente un contenuto di polibutadiene del 53% in peso circa, con 80% di particelle di polibutadiene di diametro pari a circa 0,18 µm e 20% di diametro pari a circa 0,36 µm.

In un estrusore bivate con due dosatori in continuo sono state preparate delle mescole (1-4) con i materiali già caratterizzati come tali quali, secondo la seguente formulazione (Tabella 4).

Tabella 4

	1	2	3	4
SAN ESEMPIO I (%)	81,2		68,0	
LURAN 388S (%)		81,2		68,0
Graft ABS KGM 55 (%)	18,8	18,8	32,0	32,0
Irganox 1076 (phr)	0,1	0,1	0,1	0,1
Cera etilenbisstearilammide (phr)	1,5	1,5	1,5	1,5

Anche in mescola con ABS il copolimero dell'esempio I mostra eccellenti proprietà di resistenza all'impatto (Tabella 5).

Tabella 5

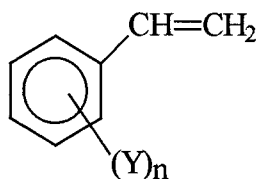
	1	2	3	4
Charpy ISO 179 1e A (kJ/m ²)	8,4	3,7	20,8	17,4
Trazione ISO 527				
Carico a snervamento (MPa)	57,1	60,5	46,9	49,9
Allungamento a snervamento (%)	2,7	2,7	2,6	2,8
Carico a rottura (MPa)	42,1	43,5	34,6	36,0
Allungamento a rottura (%)	14,0	9,0	22,3	14,4
Modulo elastico (MPa)	2930	2920	2390	2430
Flessione ISO 178				
Sforzo massimo (MPa)	87,0	90,3	70,5	73,0
Modulo elastico (MPa)	3000	2990	2430	2450



RIVENDICAZIONI

1. Copolimeri vinilaromatici modificati con almeno un monomero derivato dall'acido (met)acrilico aventi una struttura a blocchi che comprende almeno due blocchi, M e N, in ciascuno dei blocchi M e N la concentrazione del monomero derivato dall'acido (met)acrilico è compresa fra 0,5 e 85% in peso, con la clausola che tra due blocchi adiacenti ci sia una differenza di detta concentrazione di almeno 8 punti e che la concentrazione totale di detto monomero derivato dall'acido (met)acrilico nel copolimero a blocchi sia compresa fra 20 e 60% in peso.
2. Copolimeri a blocchi secondo la rivendicazione 1, in cui i blocchi sono due o in numero compreso tra 3 e 6 con la clausola che tra due blocchi adiacenti ci sia una differenza di concentrazione del monomero derivato dall'acido (met)acrilico uguale o superiore ad 8 punti percentuali.
3. Copolimeri a blocchi secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui la differenza di concentrazione di monomero (met)acrilico tra due blocchi adiacenti è compresa fra 8 e 95, preferibilmente 8 e 50, punti percentuali.
4. Copolimeri a blocchi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i blocchi hanno un peso molecolare tale che il peso di due blocchi adiacenti M e N sia tale da dare un rapporto M/N compreso fra 35/65 e 65/35, e preferibilmente sia di 50/50.
5. Copolimeri a blocchi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il monomero vinilaromatico è scelto fra quelli di

formula generale:



(I)

in cui n è zero o un intero compreso fra 1 e 5 e Y è un alogeno, come cloro, o un radicale alchilico o alcossilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio.

6. Copolimeri a blocchi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i monomeri derivati dall'acido (met)acrilico sono scelti fra gli esteri, le ammidi ed i nitrili dell'acido (met)acrilico.
7. Copolimeri a blocchi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la distribuzione dei monomeri all'interno di ciascun blocco è di tipo random,

....AASASASSASSAASAS...

dove "A" rappresenta un'unità (met)acrilica e "S" un'unità vinilaromatica, oppure di tipo alternata,

....ASASASASASAS....

ovvero a blocchi,

....AAAASSSSAAAASSSS....

o a gradiente.

8. Copolimeri a blocchi secondo la rivendicazione 7, in cui la distribuzione è di tipo random o alternata o un caso intermedio tra queste.
9. Copolimeri a blocchi secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti aventi un peso molecolare medio numerico compreso fra



20.000 e 500.000, un contenuto di monomero derivato dall'acido (met)acrilico fino al 60% in peso, un Melt Flow Rate 220°C (MFR) compreso fra 0,1 e 150 ed una proprietà di resistenza all'urto misurata secondo Charpy ISO 179 I e U compresa fra 10 e 40 kJ/m².

10. Procedimento per la preparazione dei copolimeri a blocchi di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti che comprende far reagire uno o più monomeri vinilaromatici ed almeno un monomero derivato dall'acido (met)acrilico secondo la tecnica della polimerizzazione radicalica vivente in presenza di un sistema catalitico scelto fra tetraalchiltiouram disolfuri, alchilditiocarbammati, eteri del benzopinacolo, esteri del benzopinacolo, tetrafenil etano diciano sostituito, trifenilmetilazo alchili, derivati benzilnitrossilici, miscele tra nitrossil radicali e composti generatori di radicali come le miscele di nitrossil radicali e perossidi, miscele di nitrossil radicali e idroperossidi, miscele di nitrossil radicali e peresteri, miscele di nitrossil radicali e percarbonati, miscele di nitrossil radicali e azobisdialchildinitrili, miscele di nitrossil radicali e tetralchiltiouramdisolfuri; alcossiammine; alchilnitrossili.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 10, in cui il sistema catalitico è scelto fra: 4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi radicale/benzoil perossido in rapporto molare inferiore a 4; 2,2,6,6-tetrametilpirrolidinilossi radicale/dibenzoil perossido in rapporto molare minore di 4; 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi radicale/dicumil perossido in rapporto molare minore di 4; 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi radicale/N,N'-azobis-(diisobutirronitrile) in

rapporto molare minore di 4; 1-fenil-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi) etano; 2-benzoil-1-fenil-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi) etano.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 10 o 11, in cui la polimerizzazione dei monomeri può essere realizzata in modo continuo, discontinuo o semicontinuo, a temperatura compresa fra 60 e 160°C e a pressione tale da mantenere i monomeri in fase liquida.
13. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 10 a 12, in cui, nel processo discontinuo o semicontinuo, l'iniziatore viene aggiunto ai monomeri in quantità compresa fra lo 0,01 ed il 2% in moli rispetto alle moli totali di monomeri.
14. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 10 a 12, in cui i monomeri, l'iniziatore e, eventualmente, il solvente vengono alimentati in continuo ad un reattore di polimerizzazione ad una portata tale da fornire tempi di permanenza adatti a raggiungere conversioni comprese fra 5 e 95% per ogni blocco.
15. Composizioni polimeriche comprendenti:
- a) 40-98% in peso, preferibilmente 50-85%, di un copolimero vinilaromatico modificato con almeno un monomero derivato dall'acido (met)acrilico avente una struttura a blocchi che comprende almeno due blocchi, M e N, in ciascuno dei blocchi M e N la concentrazione del monomero derivato dall'acido (met)acrilico è compresa fra 0,5 e 85% in peso, con la clausola che tra due blocchi adiacenti ci sia una differenza di detta

concentrazione di almeno 8 punti e che la concentrazione totale di detto monomero derivato dall'acido (met)acrilico nel copolimero a blocchi sia compresa fra 20 e 60% in peso;

b) 2-60% in peso, preferibilmente 15-50%, di un copolimero vinilaromatico aggraffato su un elastomero.

16. Composizioni secondo la rivendicazione 15, in cui il copolimero vinilaromatico aggraffato su elastomero è un graft per ABS in cui l'elastomero è presente in quantità compresa fra 20 e 65% in peso.

17. Composizioni secondo la rivendicazione 16, in cui l'elastomero è costituito da polibutadiene o da copolimeri del butadiene con altri monomeri quali stirene o isoprene.

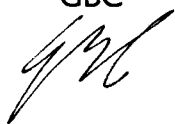
18. Composizioni secondo la rivendicazione 15, in cui il copolimero vinilaromatico aggraffato su elastomero è una resina AES in cui il contenuto di elastomero è compreso fra 5 e 50% in peso.

19. Composizioni secondo la rivendicazione 18, in cui l'elastomero è una gomma EP(D)M scelta fra una gomma etilene-propilene, in cui il rapporto etilene/propilene è compreso fra 90/10 e 20/80, oppure una gomma etilene-propilene-diene non coniugato, con un contenuto di diene non coniugato compreso fra 4 e 50% in peso.

20. Composizioni secondo la rivendicazione 15, in cui il copolimero vinilaromatico aggraffato su elastomero è una resina MBS (metilmetacrilato-butadiene-stirene) o una resina ASA (acrilonitrile-stirene-acrilato).

Milano, 27 SET. 2001

GBC



Il Mandatario Dr. Marco GENNARI

