

Montecatini, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica
a Milano.

Inventori designati: Giulio Natta e Piero Pino

Data di deposito: 6 agosto 1954

Data di concessione: 28 dicembre 1955

Elastomeri dal propilene e procedimento per la loro
fabbricazione.

Gli alti polimeri del propilene a peso molecolare superiore a 20.000 (ottenuti secondo la domanda di brevetto n. di verbale Milano 24.227 dell'8-6-54 e la domanda di brevetto n. di verbale Milano 25.199 del 27-7-1954) risultano a temperatura compresa fra la temperatura ambiente a 100° amorfi e cristallini, a seconda del peso molecolare e della configurazione sterica degli atomi di carbonio di ogni singola catena.

I prodotti amorfi presentano proprietà di elastomeri, ma come tali presentano solo uno scarso interesse, perchè gli oggetti fabbricati con tali polipropileni non cristallini, sottoposti a elevati sforzi permanenti subiscono uno scorrimento viscoso.

I polipropileni cristallini, presentando la proprietà di orientarsi in modo permanente per stiramento, non sono in generale degli elastomeri a temperatura ambiente.

E' stato ora trovato che sottoponendo i polipropileni a clorurazione ed a solfoclorurazione è possibile modificare notevolmente le loro proprietà fisiche ed estendere così il loro campo di applicazione. I polipropileni cristallini diminuiscono o perdono la loro cristallinità se vengono clorurati con relativamente piccole quantità di cloro.

I polipropileni amorfi o scarsamente cristallini presentano dopo clorurazione caratteristiche diverse a seconda del contenuto in cloro. Bastano piccole quantità di cloro 5-10% per aumentare le loro caratteristiche di elastomeri, mentre quantità di cloro molto maggiori le diminuiscono.

E' stato inoltre trovato che i metodi normalmente usati per la clorurazione di polimeri di idrocarburi non sono utilmente applicabili ai polipropileni a peso molecolare superiore a 20.000 perchè essi presentano una notevole tendenza alla depolimerizzazione nelle condizioni in cui avviene la clorurazione.

Ad es. operando a 60° + 70°, temperature normalmente usate per la clorurazione dei polietileni, si osserva una fortissima depolimerizzazione dei polipropileni. Un polipropilene di peso molecolare medio di circa 24.000 risulta, dopo assorbimento del 40% di cloro a 60°, depolimerizzato fortemente ed il suo peso molecolare medio si è abbassato a circa 3.000. Un prodotto così depolimerizzato presenta scarso interesse pratico, nessuno ad esempio, per la fabbricazione di elastomeri.

E' stato ora trovato che è possibile ridurre la depolimerizzazione se la clorurazione viene effettuata a temperatura bassa, ad es. a temperatura compresa fra 0° e 30°.

E' stato inoltre trovato che se la clorurazione viene effettuata in presenza di anidride solforosa, la depolimerizzazione viene ridotta. Se l'anidride solforosa è presente in proporzione elevata rispetto al cloro, si ha oltre alla clorurazione una solfoclorurazione.

I polipropileni clorurati presentano una certa tendenza alla vulcanizzazione se riscaldati in presenza di sostanze capaci di fissare acido cloridrico e di polimerizzare i doppi legami formantisi per deidroalogenazione.

Particolarmente facile è la vulcanizzazione

dei polipropileni solfoclorurati, che forniscono prodotti di caratteristiche molto interessanti.

La solfoclorurazione era stata già applicata industrialmente per ottenere elastomeri dai poliestileni. Non era mai stata applicata ai polipropileni a peso molecolare superiore a 20.000. E' stato ora trovato che bastano piccole quantità di cloro (ad es. $2 + 6 < 3$ e di zolfo (ad es. $1 + 2\%$) perchè il prodotto che le contiene risulti facilmente vulcanizzabile per riscaldamento a $110-150^\circ$ con ossidi metallici quali ossido di piombo, di magnesio ecc.

Il prodotto ottenuto presenta le proprietà di una gomma elastica.

ESEMPIO 1

10 g. di polipropilene parzialmente cristallino a P. M. medio 40.000 circa vengono sciolti in 400 cc di tetracloruro di carbonio. Si fa quindi gorgogliare Cl_2 nella soluzione raffreddata a 0° , alla velocità di 1,3—1,5 l/h.

L'andamento della clorurazione è il seguente:

Durata dell'introduzione di Cl_2	g Cl_2 fissato per 100 g prodotto clorurato
1 h., 35 m.	1.38
3 h., 20 m.	3.95
4 h., 25 m.	6.35
5 h., 25 m.	9.22
6 h., 25 m.	12.18
7 h., 25 m.	15.57
8 h., 15 m.	17.43

I prodotti ottenuti sono bianchissimi ed hanno un comportamento viscoso-elastico analogo a quello di elastomeri non vulcanizzati.

ESEMPIO 2

g. 10 di polipropilene parzialmente cristallino avente peso molecolare medio 25.000 circa vengono disciolti in 200 cc. di tetracloruro di carbonio e la soluzione viene riscaldata a 55° . Si fa quindi gorgogliare attraverso la soluzione una corrente di Cl_2 alla velocità di 1 l/h. L'andamento della clorurazione si può desumere dalla seguente tabella:

Durata dell'introduzione di Cl_2	g Cl_2 fissato per 100 g prodotto clorurato
1 h., 30 m.	6.6
2 h., 30 m.	17.2
4 h., 30 m.	29.7
6 h.,	37.4
8 h., 05 m.	46.5

I prodotti a percentuale di cloro 29,7; 37,4; 46,5, sono bianchi, molto duri e rammolliscono oltre i 100° .

ESEMPIO 3

10 g di polipropilene parzialmente cristallino a P. M. medio 40.000 circa, vengono sciolti in 400 cc. di tetracloruro di carbonio e nella soluzione riscaldata a 70° si fa passare per h 1,15 una corrente di 2,66 l/h di una

miscela di 3 parti di SO_2 e una parte di Cl_2 .

Il prodotto ottenuto viene precipitato con metanolo, filtrato, lavato e infine seccato a pressione ridotta.

Esso contiene il 5,94% di cloro e l'1,39% di zolfo.

La vulcanizzazione di tale prodotto ottenuto venne eseguita come segue:

7,5 g di esso vengono mescolati col 30% in peso di PbO e col 3% in peso di mercaptobenzotiazolo; durante la miscela la temperatura si eleva fino a 40° . La miscela viene riscaldata a 150° per 1/2 h. e si trasforma in una gomma elastica.

Il prodotto ottenuto ha un allungamento a rottura di oltre il 500% ed un carico di rottura di oltre 5 kg. per mm^2 riferito alle sezioni attuali.

Il prodotto dopo essere stato sottoposto a più piccoli successi di deformazione a carichi crescenti e decrescenti, sino a deformazioni del 300% circa, presenta un ritorno elastico praticamente completo. La resa elastica in tali condizioni è molto alta.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di polipropileni clorurati, caratterizzato dal fatto che si opera su dei polipropileni a peso molecolare superiore a 20 mila, operando con metodi noti, preferibilmente a temperature inferiori a 30°C .

2. Procedimento per la produzione di polipropileni solfoclorurati, caratterizzato dal fatto che si opera su dei polipropileni a peso molecolare superiore a 20.000, operando con metodi noti, ma preferibilmente con forte eccesso di anidride solforosa.

3. Polipropileni clorurati o solfoclorurati aventi peso molecolare superiore a 20 mila.

4. Polipropileni clorurati o solfoclorurati come da rivendicazione 3, aventi un tenore di cloro inferiore al 20%, e aventi proprietà viscoso-elastiche quali quelle di un elastomero non vulcanizzato.

5. Procedimento per la produzione di elastomeri, caratterizzato dal fatto che si procede alla vulcanizzazione di polipropileni clorurati i solfoclorurati.

6. Procedimento come da rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che si procede alla vulcanizzazione per riscaldamento in presenza di ossidi di metalli bivalenti.

7. Elastomeri di polipropileni clorurati o solfoclorurati.

8. Elastomeri come da rivendicazione 7, 3 contenenti dal 2 al 10% in cloro, e dall'1 al 2% in zolfo.

9. Elastomero come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto di possedere un ritorno elastico quasi completo, rese elastiche assai elevate, allungamenti a rottura superiori al 500%, e carichi di rottura (riferiti alle sezioni attuali) superiori a 5Kg. per mm². 10

Stampato nel novembre 1958

Prezzo L. 200

Arti Grafiche E. Di Mauro - Cava dei Tirreni