

REPUBBLICA ITALIANA

BREVETTO PER INVENZIONE

Ministero
dell'Industria e del Commercio

INDUSTRIALE

564806

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e Marchi

Classe

C 08 fl

D 104

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

Inventori designati: Giulio Natta, Mario Bruzzone, Giancarlo Borzini

Data di deposito: 20 aprile 1956

Data di concessione: 2 luglio 1957

Elastomeri di migliorate caratteristiche elastiche ottenuti da polimeri lineari amorfi di alfa-olefine superiori al propilene

La presente invenzione riguarda la preparazione di elastomeri da alti polimeri amorfi, saturi e sostanzialmente lineari delle alfa-olefine superiori al propilene, in particolare dell'alfaesene. La preparazione di tali polimeri è riportata per esempio, nei brev. It. 526.101 e 537.425.

Sono già noti elastomeri ottenuti da polimeri saturi dell'etilene e del propilene, resi vulcanizzabili mediante introduzione di gruppi capaci di formare sali, come il gruppo clorosolfonico ($-\text{SO}_2\text{Cl}$).

Nel caso del polietilene è però necessario introdurre elevate quantità di cloro, ($>20\%$), oltre a quello contenuto nei gruppi clorosolfonici, per cui l'elastomero risultante è notevolmente rigido e mostra un comportamento elastico insoddisfacente.

Elastomeri provvisti di migliorate caratteristiche elastiche sono stati prodotti (vedi Brev. Italiano 527.429) clorosolfonando la frazione amorfa del propilene, prodotto secondo procedimenti descritti nei brevetti succitati.

Abbiamo ora trovato che gli alti polimeri amorfi delle alfa-olefine lineari superiori al propilene, in particolare di quelle aventi un numero di atomi di carbonio compreso tra 4 e 10, dopo clorosolfonazione e successiva vulcanizzazione, danno elastomeri il cui comportamento elastico è notevolmente migliore di quello del polipropilene clorosolfonato e vulcanizzato descritto nel sopracitato brev. italiano 537.429.

Per gli elastomeri ottenuti, per vulcanizzazione con metodi standard, dai polimeri clorosolfonati di queste alfa-olefine, con l'aumentare della lunghezza delle catene laterali si ha, a

parità di contenuto di Cl ed S per unità monomeric, una diminuzione del modulo secante per bassi allungamenti. Ciò è da mettere in relazione coll'effetto di plastificazione interna esercitato dalla catena laterale, tanto maggiore quanto maggiore è la sua lunghezza. Anche la temperatura di transizione del 2° ordine dei polimeri ottenuti dai vari termini della serie omologa alfa-olefine lineari diminuisce passando da un termine della serie a quello superiore.

Gli elastomeri ottenuti dai polimeri amorfi lineari delle alfa-olefine, preparati secondo i citati brevetti italiani 526.101 e 537.425, mostrano caratteristiche migliori rispetto a quelli ottenuti da polimeri sintetizzati secondo procedimenti precedentemente noti (polimerizzazione cationica, probabilmente perchè questi ultimi, a parità di peso molecolare, contengono catene più corte e sono meno flessibili, a causa delle ramificazioni presenti nelle catene. La frazione estraibile con etere etilico dei polimeri ottenuti secondo detti brevetti è molto più adatta del polimero totale ad essere trasformata in elastomeri, essendo sostanzialmente amorfa ed avendo una distribuzione dei pesi molecolari ed un peso molecolare medio soddisfacenti a tale scopo.

La frazione altamente cristallina di questi polimeri non si presta invece ad essere trasformata in elastomero, a meno che la sua cristallinità non venga opportunamente ridotta introducendo, ad esempio, quantità molto forti di cloro. Abbiamo anche trovato che l'aggiunta di gruppi polari lungo la catena dei polimeri amorfi delle alfa-olefine superiori al propilene deprime le ca-

ratteristiche elastiche dell'elastomero risultante della vulcanizzazione, e che perciò è necessario, in primo luogo, limitare l'introduzione di gruppi —Cl (meno attivi dei gruppi —SO₂Cl nei riguardi della vulcanizzazione, e contenere il tenore in gruppi —SO₂Cl entro valori non molto superiori a quelli necessari per una completa vulcanizzazione del polimero. Siccome tale tenore è in relazione col peso molecolare del polimero, nel senso che tanto maggiore è quest'ultimo tanto minore è il tenore in gruppi —SO₂Cl necessario per la vulcanizzazione, ne deriva che gli elastomeri a miglior comportamento elastico saranno quelli ad alto peso molecolare ed a basso contenuto in S e Cl. (ad esempio un poli-alfa-esene clorosolfonato fino ad un contenuto di Cl = 2,5% e di S = 0,75% ed avente una viscosità intrinseca di $1.44 \cdot 10^2$ cm³/g, vulcanizzato con ossido metallico, ha una resa elastica (rebound) superiore al 35%).

Un confronto tra gli elastomeri ottenuti dai polimeri clorosolfonati delle alfa-olefine lineari ci ha permesso di notare che tanto più lunghe sono le catene laterali del polimero, tanto meno sensibile è l'influenza esercitata dalla presenza di gruppi polari (ad esempio —Cl) sul modulo e sulla resa elastica dell'elastomero (ad esempio poli-alfa-esene clorosolfonato e vulcanizzato non mostra, al contrario di un poli-alfa-butene, forti variazioni di modulo fino ad un contenuto di circa 10% di Cl).

Durante la clorosolfonazione delle alfa-olefine subiscono generalmente una degradazione, che viene seguita mediante misure viscometriche.

Si è trovato che la degradazione subita dai polimeri durante tale reazione, per giungere allo stesso tenore finale di Cl ed S, diminuisce passando da polipropilene a poli-alfa-butene, a poli-alfa-esene. Ciò è probabilmente da mettere in relazione col fatto che la degradazione dipende essenzialmente dalla quantità di cloro entrata nella catena principale del polimero e non da quella fissata sulle catene laterali dello stesso.

Dato che probabilmente il tenore di Cl fissato nelle catene laterali, rispetto a quello fissato nella catena principale, aumenta in modo notevole da polipropilene (il quale dispone di tre atomi di idrogeno primari nella catena laterale contro uno terziario e due secondari nella catena principale) a poli-alfa-butene a poli-alfa-esene (il quale ultimo dispone di tre atomi d'idrogeno primari e sei secondari nella catena laterale contro uno terziario e due secondari nella catena principale), le poli-alfa-olefine ottenute da monomeri superiori al propilene si prestano meglio del poli propilene ad essere clorosolfonati senza forti degradazioni. Ciò permette di ottenere polimeri clorosolfonati ad

elevato peso molecolare, i quali per vulcanizzazione, danno elastomeri a buon comportamento elastico e dotati di carichi di rottura relativamente elevati e di forti allungamenti finali.

I gruppi clorosolfonici vengono in genere introdotti nel polimero nei due modi seguenti:

- mediante reazione del polimero, in soluzione in CCl₄, con Cl₂ ed SO₂ gassosi, in rapporto molare ad esempio di 1:3. L'eccesso di SO₂ favorisce la reazione di clorosolfonazione nei confronti della reazione competitiva di clorurazione.
- mediante reazione del polimero, in soluzione in CCl₄, con SO₂Cl₂, in presenza di piccole quantità di catalizzatore (ad esempio basi piridiche).

In questo modo si controlla meglio la reazione di clorosolfonato, specie nel caso che si vogliano introdurre piccole percentuali di Cl e S, ed è possibile clorosolfonare il polimero anche in soluzioni molto concentrate, riducendo di molto il fenomeno di degradazione.

La vulcanizzazione dei polimeri clorosolfonati è dovuta alla formazione di legami trasversali, che ha luogo in seguito a riscaldamento del polimero, particolarmente in presenza di sostanze che funzionino da accettori di acido cloridrico (ad esempio PbO), o di opportuni acceleranti.

Esempio 1

g 10 di poli-alfa-butene amorfa (viscosità intrinseca in tetralina a 135° $\eta = 1.5 \cdot 10^2$ cm³/g) si sciolgono in 200 cm³ di CCl₄, si mantiene la soluzione a 50°C, e si clorosolfona facendo gocciolare nel recipiente di reazione 1,3 cm³ di SO₂Cl₂. La reazione è catalizzata da 0,08 cm³ di piridina ed è attivata mediante la luce di una lampada a incandescenza da 200 W. Dopo 2 ore si arresta la reazione, e si precipita il polimero versandone la soluzione in eccesso di metanolo. Il polimero viene quindi essiccato a pressione ridotta a 65°C.

Il polimero clorosolfonato contiene 3,3% di Cl, 1,0% di S ed ha una viscosità intrinseca (tetralina a 135°C) di $0.66 \cdot 10^2$ cm³/g.

Esempio 2

100 parti in peso del poli-alfa-butene clorosolfonato ottenuto secondo l'esempio 1 sono mescolate con:

ossido di piombo	40 parti in peso	
2-mercaptobenzotiazolo	2 » » «	
colofonia	5 » » »	113
antiossidante	1 » » »	

in un mescolatore da laboratorio i cui cilindri del diametro di 50 mm, sono mantenuti alla temperatura di 30°C (+1°). L'operazione ha la durata di 10-20 minuti. Successivamente, la me-

scola è vulcanizzata in stampi chiusi, sotto pressa, per 30 minuti, alla temperatura di 150°C e con una pressione di circa 50kg/cm². Viene così ottenuta una foglia dello spessore di circa 0.9 mm da cui si ricavano i provini con una fustella standard ASTH D 421-51 tipo D.

I provini presentano le seguenti caratteristiche:

	Carico di rottura unitario, kg/mm ²	0.89
10	Allungamento a rottura %	635
	Modulo a 200% di allungamento, kg/mm ²	0.32

Le deformazioni sono effettuate con una macchina a trazione orizzontale AMSLER, a bassa velocità di prova (25 mm/1') e ad una temperatura media di circa 15°C. Un provino stirato in precedenza viene sottoposto ad un ciclo meccanico di carico e scarico per una sollecitazione massima di 0,315 kg/mm², riferita alla sezione iniziale: il ciclo di isteresi ottenuto è riportato in fig. 1.

Esempio 3

g 10 di poli-alfa-butene amorfo, di viscosità intrinseca $\eta = 0,55 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$, si sciolgono in 200 cm³ di CCl₄ e si clorosolfonano, versando durante 1 ora nella soluzione riscaldata a 50°C 1.5 cm³ di SO₂Cl₂. La reazione di clorosolfonazione viene catalizzata da 0,15 cm³ di piridina. Si arresta la reazione dopo 2 h, si precipita il polimero versandone la soluzione in eccesso di metanolo e si essicca il prodotto a pressione ridotta. Esso contiene il 5% di Cl e l'1,6% di S. La viscosità intrinseca è $\eta = 0,4 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ (in tetralina a 135°C).

Esempio 4

g 10 di poli-alfa-esene amorfo (di viscosità intrinseca determinata in tetralina a 135°C, $\eta = 2,23 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$) si sciolgono in 200 cm³ di CCl₄, si mantiene la soluzione a 50°C e si clorosolfona facendo gocciolare nel recipiente di reazione 1,25 cm³ di SO₂Cl₂. La reazione è catalizzata da 0,075 cm³ di piridina, ed è attivata mediante la luce di una lampada ad incandescenza da 200 W. Dopo 2 ore si sospende la reazione, e si precipita il polimero versandone la soluzione in eccesso di metanolo. Il polimero viene quindi essiccato a pressione ridotta a 65°C.

Il polimero clorosolfonato contiene 2,5% di Cl, 0,75% di S ed ha una viscosità intrinseca di $\eta = 1,44 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ (tetralina a 135°C).

Esempio 5

100 g del poli-alfa-esene clorosolfonato ottenuti secondo l'esempio 4 sono mescolati con:

60	ossido di piombo	40 g
----	------------------	------

2-mercaptobenzotiazolo	2 g
colofonia	5 »

in un mescolatore da laboratorio, nelle medesime condizioni descritte nell'esempio 2. Si vulcanizza sotto pressa, in stampi chiusi, per 45' alla temperatura di 140°C, con una pressione di circa 50 kg/cm². Il vulcanizzato esaminato secondo le modalità indicate nell'esempio 2, presenta:

carico di rottura unitario, kg/mm ²	0,56	70
allungamento a rottura %	770	
modulo a 200% di allungamento (kg/mm ²)	0,10	

La curva sforzo/deformazione è riportata in fig. 2

La reversibilità della deformazione presentata dall'elastomero è mostrata dalle fig. 3 e 4. *Esempio 6*

g 10 di poli-alfa-esene amorfo, di viscosità intrinseca determinata in tetralina a 135°C $\eta = 3,66 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$, si sciolgono in 200 cm³ di CCl₄, si mantiene la soluzione a 50°C, e si clorosolfona facendo gocciolare nel recipiente di reazione 1 cm³ di SO₂Cl₂. La reazione è catalizzata da 0,075 cm³ di piridina ed è attivata mediante la luce di una lampada ad incandescenza da 200 W. Dopo 2 ore si sospende la reazione, e si precipita il polimero versandone la soluzione in eccesso di metanolo. Il polimero viene quindi essiccato a pressione ridotta a 65°C.

Il polimero clorosolfonato contiene 7% di Cl, 0,4% di S ed ha una viscosità intrinseca determinata in tetralina a 135°C, $\eta = 3,65 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Esempio 7

100 parti del poli-alfa-esene clorosolfonato ottenuto secondo l'esempio 6 sono mescolate con:

ossido di piombo	40 parti in peso	100
2-mercaptobenzotiazolo	2 » » «	
colofonia	5 » » »	
antiossidante	1 » » »	

Si Vulcanizza per 30' a 150°C sotto pressa, in stampi chiusi con una pressione di circa 50 kg/mm². Il vulcanizzato presenta:

Carico di rottura unitario, kg/mm ²	0,64	105
allungamento a rottura %	990	
modulo a 200% di allungamento, kg/mm ²	0,06	110

La curva sforzo-deformazione è riportata in fig. 5; il ciclo d'isterosi a trazione per una deformazione del 100% è riportato in fig. 6.

Esempio 8

g 10 di poli-alfa-esene amorfo avente una viscosità intrinseca $\eta = 3,66 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ e contenenti 0,1 g di ettilfenolo come antiossidante, si sciolgono in 200 cm³ di CCl₄, si mantiene la so-

luzione a 50°C, e si clorosolfona facendo gocciolare nel recipiente di reazione 1,8 cm³ di SO₂ Cl₂. La reazione è catalizzata da 0,18 cm³ di piridina ed è attivata mediante la luce di una lampada ad incandescenza da 200 W. Dopo 2 ore si sospende la reazione, e si precipita il polimero versandone la soluzione in eccesso di metanolo. Il polimero viene quindi essiccato a pressione ridotta a 65°C. Il polimero clorosolfonato contiene 10,9% di Cl, 0,5% di S ed ha una viscosità intrinseca di $\eta = 2,80 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Esempio 9

15 100 parti in peso del poli-alfa-esene clorosolfonato descritto nell'esempio 8 vengono mescolate con:

ossido di piombo	40 parti in peso
2-mercaptobenzotiazolo	2 » » «
colofonia	5 » » »
antiossidante	1 » » »

Si vulcanizza sotto pressa, in stampi chiusi, alla pressione di circa 50 kg/cm² per 30' a 150°C. Il vulcanizzato presenta:

25 Carico di rottura unitario, kg/mm ²	0,60
Allungamento a rottura %	865
Modulo a 200% di allungamento kg/mm ²	0,10

Esempio 10

30 100 parti in peso del poli-alfa-esene clorosolfonato descritto nell'esempio 8 sono mescolate con:

ossido di piombo	40 parti in peso
35 2-mercaptobenzotiazolo	2 » » «
colofonia	5 » » »
nerofumo MPC	40 » » »
antiossidante	1 » » »

Si vulcanizza sotto pressa, in stampi chiusi, alla pressione di circa 50 kg/cm², per 30' a 150°C. Il vulcanizzato presenta:

Carico di rottura unitario, kg/mm ²	1,31
Allungamento a rottura %	590
Modulo a 200% di allungamento, kg/mm ²	0,40

45 Nella figura 7 è riportata a sinistra la curva sforzo-deformazione relativa all'elastomero vulcanizzato caricato con nerofumo, mentre l'altra si riferisce al prodotto dell'es. 9.

50 Esempio 11

g 10 di poli-alfa-esene amorfo, avente $[\eta] = 2,23 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$, si sciolgono in 200 cm³ di CCl₄, si mantiene la soluzione a 50°C, e si clorosolfona facendo gocciolare nel recipiente di reazione 2 cm³ di SO₂Cl₂. La reazione è catalizzata da 0,2 cm³ di piridina ed è attivata mediante la luce di una lampada ad incandescenza da 200 W. Dopo 1 ora a 15' si sospende la reazione e si precipita il polimero, versandone

la soluzione in eccesso di metanolo. Il polimero viene quindi essiccato a pressione ridotta a 65°C.

Il polimero contiene 6,65% Cl, 2,51% S ed ha $[\eta] = 1,35 \cdot 10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$ tetralina a 135°C). 65

Esempio e2

100 parti in peso del poli-alfa-esene clorosolfonato descritto nell'esempio 11) sono mescolate con:

ossido di piombo	40 parti in peso
2-mercaptobenzotiazolo	2 » » «
colofonia	5 » » »

Si vulcanizza sotto pressa in stampi chiusi con una pressione di 50 kg/cm² per 30' a 150°C.

Il vulcanizzato presenta:

Carico di rottura unitario kg[bb ²	0,33
Allungamento a rottura %	480
Modulo a 200% di allungamento, kg/mm ²	0,12

Le seguenti figure mostrano:

Fig. 1 - Ciclo d'isteresi a trazione, a bassa velocità di prova (25mm/1'), per deformazione del 16%, eseguito sopra un provino prestirato del poli-alfa-butene clorosolfonato e vulcanizzato dell'es. 2.

Fig. 2 - Diagramma sforzo/deformazione del poli-alfa-esene clorosolfonato e vulcanizzato dell'esempio 5 (velocità di prova 25 mm/1').

Fig. 3 - Ciclo d'isteresi a trazione, a bassa velocità di prova (25 mm/1'), per deformazione del 100%, eseguito sopra un provino non stirato del poli-alfa-esene clorosolfonato e vulcanizzato dell'es. 5.

Fig. 4 - Ciclo d'isteresi a trazione, a basse velocità di prova (25 mm/1'), per deformazione del 200%, eseguito sopra un provino prestirato del poli-alfa-esene clorosolfonato e vulcanizzato dell'es. 5.

Fig. 5 - Diagramma sforzo/deformazione del poli-alfa-esene clorosolfonato e vulcanizzato dell'es. 7. (viscosità di prova 25 mm/1').

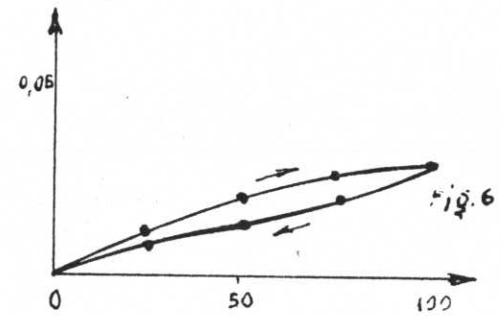
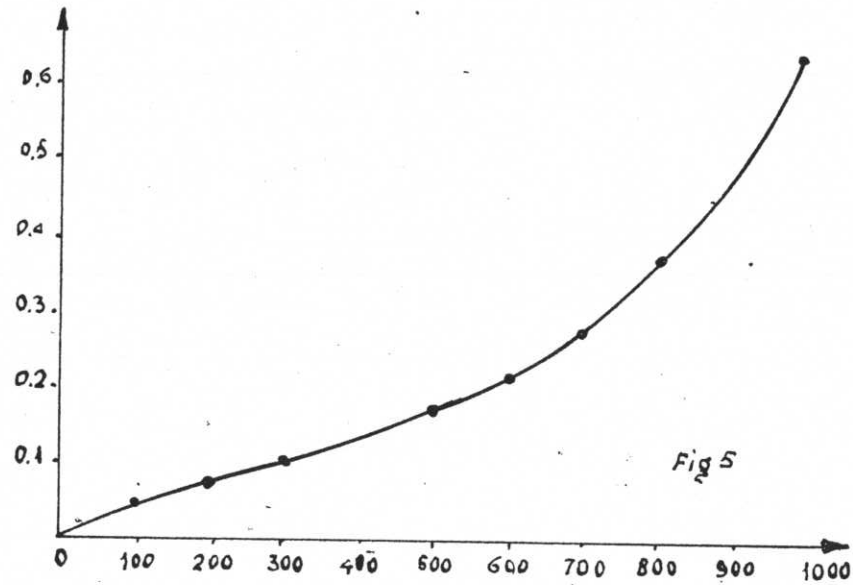
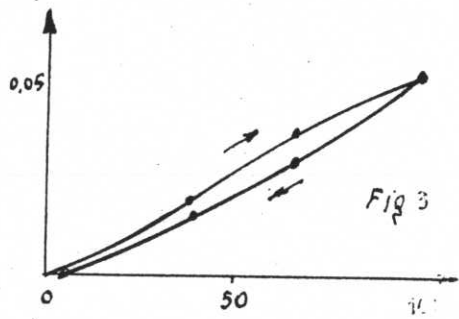
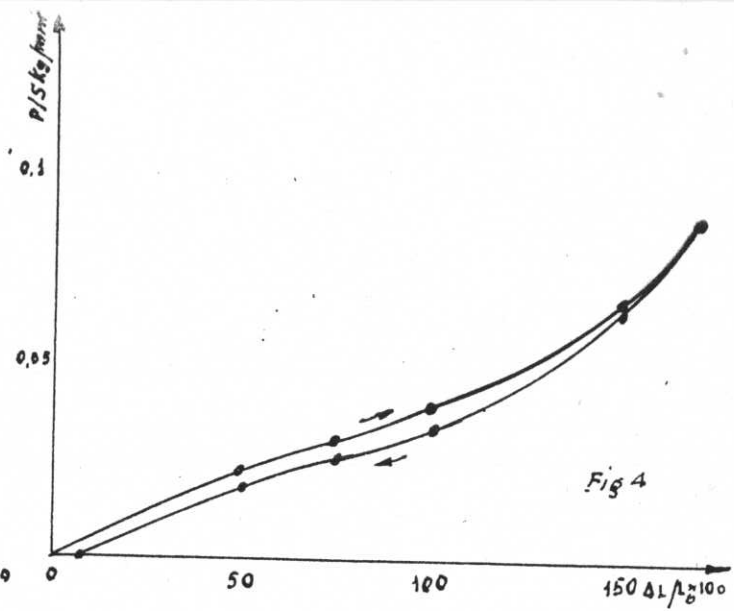
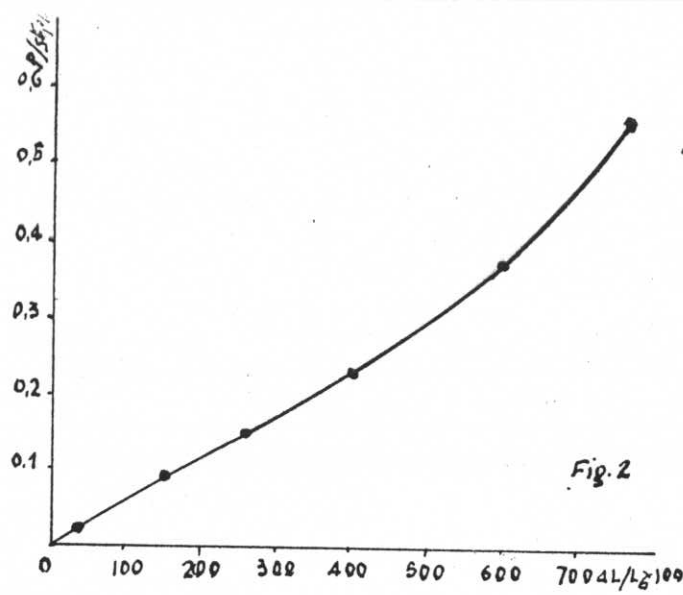
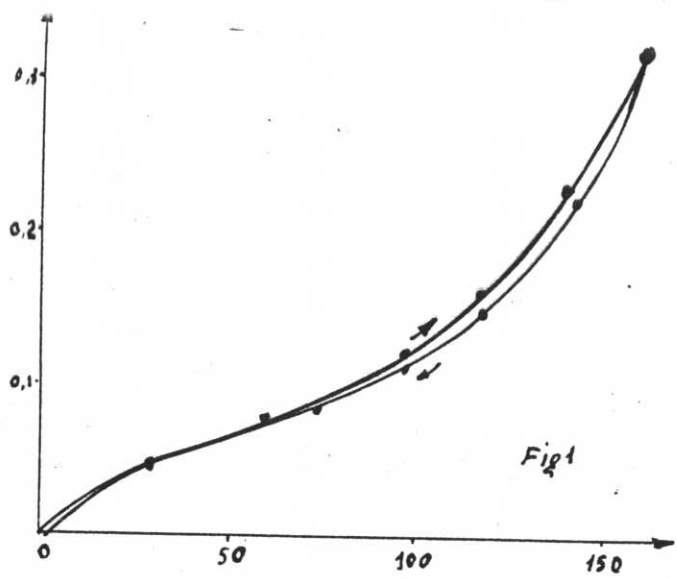
Fig. 6 - Ciclo d'isteresi a trazione, a bassa velocità di prova (25 mm/1'), per deformazione del 100%, eseguito sopra un provino di poli-alfa-esene clorosolfonato e vulcanizzato. (es. 7).

Fig. 7 - Effetto della presenza di nerofumo MPC sulla curva sforzo-deformazione del poli-alfa-esene clorosolfonato e vulcanizzato (Es. 10).

RIVENDICAZIONI

Alti polimeri lineari sostanzialmente amorfi delle alfa-olefine CH₂=CHR aventi da 4 a 10 atomi di carbonio, detti polimeri contenenti sostituenti comprendenti Cl e SO₂Cl.

115
120



564806

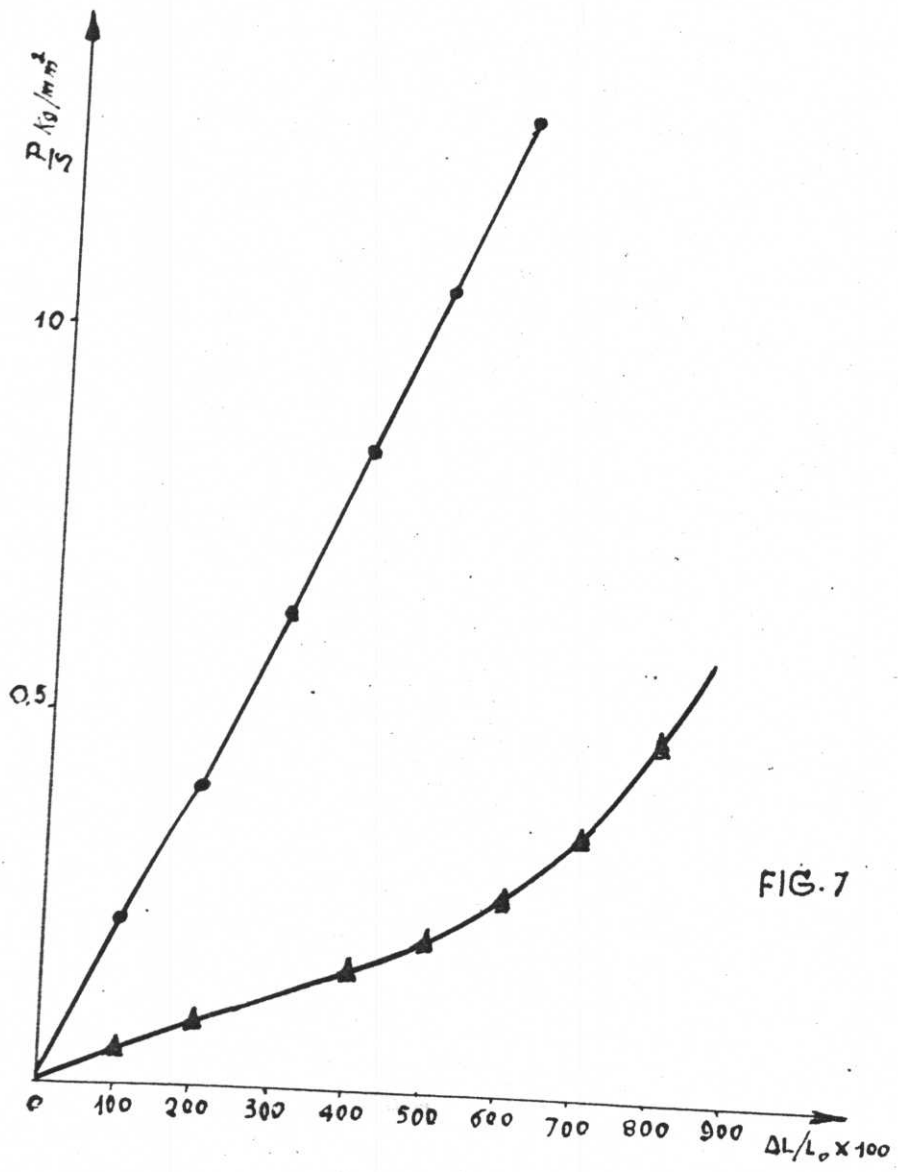


FIG. 7

2. Alti polimeri lineari dell'alfa-butene come da rivendicazione 1.
3. Alti polimeri lineari dell'alfa-n-pentene come da rivendicazione 1.
- 5 4. Alti polimeri lineari dell'alfa-n-esene come da rivendicazione 1.
5. Alti polimeri lineari dell'alfa-butene, come da rivendicazione 2, contenenti meno del 10% di cloro e fra 0.3 e 3% di zolfo.
- 10 6. Alti polimeri lineari dell'alfa-butene, come da rivendicazione 2, contenente fra 1 e 5% di Cloro e 0.5 — 2% di zolfo.
7. Alti polimeri lineari dell'alfa-n-esene, come da rivendicazione 4, contenenti meno del 15 10% di cloro e 0.3-3% di zolfo.
8. Alti polimeri lineari amorfi delle alfa olefine $\text{CH}_2\text{-CHR}$ aventi da 4 a 10 atomi di carbonio, detti polimeri contenenti sostituenti comprendenti Cl e SO_2Cl , preparati per solfoclorurazione di alti polimeri lineari amorfi ottenuti per polimerizzazione di dette olefine mediante catalizzatori a base di metalli di transizione e composti metallorganici.
- 20 9. Elastomeri sostanzialmente saturi ottenuti per vulcanizzazione dei polimeri delle rivendicazioni precedenti.
- 10 Elastomeri come da rivendicazione 9 contenenti cariche attive come rinforzanti.
11. Elastomeri come da rivendicazione 9, 30 aventi carico di rottura a trazione superiore a 0.5 kg/mm^2 e allungamento a rottura superiore al 500%.
- 12 Elastomeri come da rivendicazione 10, aventi carico di rottura a trazione superiore a 1 kg/mm^2 ed allungamento a rottura superiore 35 al 500%.
13. Elastomeri come da rivendicazioni precedenti ottenuti dagli alti polimeri dell'alfa-butene della rivendicazione 2.
14. Elastomeri come da rivendicazioni precedenti ottenuti dagli alti polimeri dell'alfa-n-pentene della rivendicazione 3. 40
15. Elastomeri come da rivendicazioni precedenti ottenuti dagli alti polimeri dell'alfa-n-esene della rivendicazione 4. 45
16. Procedimento per la preparazione di elastomeri come da rivendicazioni precedenti consistente nel sottoporre alti polimeri lineari amorfi delle alfa olefine aventi la 4 a 10 atomi di carbonio, disciolti in un solvente clorurato, a clorosolfonazione mediante cloruro di solforile e nel vulcanizzare i prodotti ottenuti da questa reazione. 50
17. Procedimento come da rivendicazione precedente caratterizzato dal fatto che la reazione con cloruro di solforile è condotta in presenza di un catalizzatore costituito da una base piridica e sotto l'influenza della luce, a temperature comprese fra 40 e 70°C. 55
18. Procedimento come di rivendicazione 16, 60 caratterizzato dal fatto che la clorosolfonazione è eseguita mediante miscele gassose di anidride solforosa e cloro.
19. Procedimento come da rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che la vulcanizzazione 65 è condotta in presenza di sostanze che funzionano come accettatori di acido cloridrico.

Allegati 2 fogli di disegni

Prezzo L. 400