

16 NOV. 1956

573949

D 111

N. DI BREVETTO

N. DI DOMANDA

9045 1956



Classe *Cord*

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

INVENZIONE INDUSTRIALE

Ufficio e verbale di deposito:

Data ed ora di deposito:

Titolare e suo domicilio:

MONTECATINI

Soc. Gen. Montecatini Mineraria e Chimica

Via F. Turati, 15 MILANO

Titolare

Dep. a Milano

il 13/8/1956 ore 11.24

Verb.

Titolo dell'invenzione

Titolo Elastomeri da alti polimeri lineari della diolefina coniugata e procedimento per la loro preparazione.

Numero, data e decorrenza del brevetto principale:

Estremi della domanda o del b di primo deposito all'estero:

Indirizzo mandatario o domiciliatario:

Priorità ~~Domanda italiana n. 573/56 n. 755/56~~

Rappresentante 9045 1956

Esaminatore Esamine

25-9-56
SP
Pil
A
Manley
A

Annotazioni speciali

Differimento visione pubblica e stampa.

Roma, 14

6 MAR 1958 *195*

IL DIRETTORE

For. Archetti

Ossertazioni :



9045

1956

J 111

Descrizione del trovato avente per titolo:

" Elastomeri da alti polimeri lineari delle diolefine coniugate e procedimento per la loro preparazione."

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

Nel brevetto italiano 536.631 e nel suo primo complementivo (domanda n. 17969 depositata il 22/12/55) è stata rivendicata la preparazione di alti polimeri lineari delle diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico, per azione di catalizzatori solidi, ottenuti a partire da composti contenenti alogeno dei metalli di transizione dei gruppi 4°, 5° e 6° del sistema periodico e da composti metallorganici dell'alluminio o dello zinco.

573349

I prodotti ottenuti secondo detto procedimento contengono elevate percentuali di polimeri aventi concatenamento regolare 1-4 delle unità monomeriche. In detti polimeri prevale generalmente la struttura 1-4 trans, che conferisce ai prodotti una elevata cristallinità, anche allo stato non stirato, come può essere rilevato dall'esame con i raggi X.

I polimeri cristallini 1-4 trans delle diolefine coniugate, quali il butadiene, l'isoprene, l'1,3 pentadiene, così ottenuti, presentano elevata resistenza meccanica e scarsa permeabilità ai gas e al vapor acqueo. Essi possono essere stampati o estrusi a temperatura vicina o superiore a quella di completa fu-

sione e gli oggetti così ottenuti presentano flessibilità ed elevata tenacità. Possono perciò essere usati come materie plastiche, particolarmente adatte alla costruzione di manufatti soggetti a fatica o a sforzi meccanici elevati.

In lamine sottili si prestano per imballaggi o rivestimenti impermeabili ai gas ed ai vapori di acqua e di alcoli.

I polimeri molto ricchi in polibutadiene 1-4 trans presentano temperatura di completa fusione superiore a 130° e possono perciò essere stampati a 130-140° in lamine dure e flessibili, che risultano cristalline all'esame con i raggi X.

Le lamine di polibutadiene 1-4 trans così stampate hanno carico di rottura a trazione, riferito alla sezione iniziale, di 500-600 kg/cm², e allungamento del 150-200%.

I polimeri del butadiene aventi praticamente il 100% di 1-4 trans hanno un punto di fusione completa di circa 140°C.

Il polibutadiene 1-4 trans risulta dimorfo; la forma stabile a bassa temperatura si trasforma rapidamente in quella stabile ad alta temperatura, al di sopra di 70°.

Il poliisoprene 1-4 trans ha proprietà analoghe a quelle della guttaperca e della balata purificate.

Il prodotto sintetico ha però il vantaggio di essere esente dalle sostanze organiche di diversa natura (sostanze proteiche e altri composti azotati e ossigenati) che accompagnano la guttaperca e la balata, e di poter essere ottenuto con pesi molecolari diversi da quelli del prodotto naturale. Il peso molecola -

re può infatti essere variato a seconda delle condizioni di polimerizzazione.

Il poliisoprene 1-4 trans è anch'esso dimorfo e la forma stabile ad alta temperatura fonde a circa 65°.

Si è ora trovato che gli alti polimeri delle diolefine coniugate sopra descritti, aventi un alto tenore (superiore al 97%) di unità monomeriche a concatenamento 1-4 trans, particolarmente quelli del butadiene, che sono cristallini e non presentano di per sé caratteristiche di elastomeri, possono assumere dette caratteristiche se vengono vulcanizzati in particolari condizioni, con metodi analoghi a quelli impiegati per la vulcanizzazione della gomma naturale e sintetica.

Data la natura dei polimeri, è necessario, per ottenere risultati soddisfacenti, operare in condizioni atte a ridurre la cristallinità del prodotto.

Un'aggiunta, prima della vulcanizzazione, di sostanze aventi azione plastificante, del tipo di quelle usate per le gomme sintetiche, è particolarmente efficace in questo senso ed esalta le proprietà elastomeriche del vulcanizzato, oltre a migliorarne la lavorabilità.

A ridurre la cristallinità è anche efficace l'uso in vulcanizzazione di proporzioni piuttosto elevate di zolfo.

In generale, i normali plastificanti usati con le gomme sintetiche sono efficaci nella lavorazione del polimero del butadiene, ma particolarmente efficaci sono gli oli minerali contenen-

ti idrocarburi aromatici e gli esteri di acidi polibasiici (ftalato di dibutile, ftalato di diottile, ecc.) i quali possono essere usati da soli o in miscela, per raggiungere determinate proprietà.

Questi plastificanti vengono assorbiti facilmente dal polimero a freddo, ma se si vuole ottenere una migliore omogeneizzazione è preferibile che la miscela venga lavorata per 5-10 minuti in mescolatore a due cilindri a caldo, a temperature preferibilmente comprese tra 150-170°C, eventualmente in presenza di anti-ossidanti.

E' possibile ottenere così dal polimero del butadiene prodotti che, dopo vulcanizzazione, presentano le proprietà tipiche degli elastomeri: allungamenti elastici superiori al 200%, elevata reversibilità della deformazione elastica, e resa elastica (l'energia restituita riferita a quella assorbita nella deformazione) eccezionalmente alta, cioè dell'ordine del 75-87% a temperatura ambiente e del 90-95% a 90°C (la resa elastica è stata determinata con un apparecchio Firelli del tipo del Goodyear-Healey Rebound Pendulum, con velocità di urto di 5 cm al secondo).

I prodotti vulcanizzati così ottenuti possono presentare inoltre elevata durezza, anche se non caricati con riempitivi solidi attivi; tale durezza, determinata con il durometro Shore, scala A, può raggiungere valori superiori a 60.

I valori su accennati della resa elastica e della durezza sono eccezionalmente elevati per gomme sintetiche costituite da idro-



carburi, in particolare per gomme ottenute a partire da butadiene.

Infatti i tipi commerciali di gomme sintetiche ottenute da butadiene, o da butadiene e stirolo, hanno rese elastiche inferiori al 70% e, allo stato non caricato, durezza inferiori a 50 unità Shore (A).

E' noto che la durezza delle gomme comuni può essere aumentata per aggiunta di cariche attive, ma in tal caso la resa elastica si abbassa. Nelle gomme da butadiene e stirolo caricate col 50% di cariche attive, la durezza può infatti arrivare a circa 65 unità Shore (A), mentre la resa elastica è, in generale, inferiore al 50%.

Le gomme ottenute secondo il presente trovato presentano invece in generale alte durezza accompagnate da alto valore della resa elastica.

Come risulta infatti dall'esempio 3, una gomma preparata da polibutadiene prevalentemente 1-4 trans, caricata col 50%, rispetto al peso del polimero, di nero fumo, ha una durezza Shore A uguale a 80, accompagnata da una resa elastica del 55% a temperatura ambiente (circa 80° a 90°).

Fra gli elastomeri ottenuti da idrocarburi sinora usati (compresi anche i prodotti naturali) non se ne conoscono altri che posseggano contemporaneamente rese elastiche e durezza così elevate.

Quando si usi per la preparazione della gomma un polimero del

butadiene contenente oltre il 90% di unità monomeriche con concatenamento 1-4 trans, e alcune unità per cento (3-5) di unità monomeriche con concatenamento 1-2, il prodotto risulta più facilmente vulcanizzabile, conservando alte caratteristiche di resa elastica.

L'uso di polimeri di questo tipo consente di ridurre l'impiego di plastificanti estranei nella preparazione degli elastomeri.

Le gomme vulcanizzate ottenute secondo il presente trovato non solo hanno elevate rese elastiche a temperatura ambiente, ma il miglioramento di tale proprietà con l'aumentare della temperatura è notevolmente superiore a quello che si riscontra nelle gomme comuni.

Per il prodotto preparato secondo l'esempio 5, l'energia assorbita in modo anelastico nella deformazione si riduce infatti dal 15% a 27°C a circa il 4% a 90°C.

Questa proprietà consente di impiegare vantaggiosamente le gomme sintetiche ottenute secondo il presente trovato per la produzione di manufatti soggetti a sforzi meccanici ripetuti, in particolare in condizioni in cui risulta difficile asportare il calore sviluppato nella deformazione.

Questa proprietà è conservata anche nella gomma caricata con nero fumo.

Esempio 1

Un campione di polibutadiene avente almeno il 95% di unità mo-

numeriche e concatenamento 1-4 trans, ottenute per polimerizzazione con un catalizzatore a base di tricloruro di vanadio e alluminio trietile, è stato stampato per pressofusione a 250°C in lamine piane. Da esso sono stati ricavati provini, secondo le norme ASTM D 412 - 51T che, sottoposti a trazione con una velocità di allontanamento dei morsetti di 25 mm/minuto, hanno dato i seguenti valori: carico di rottura 550 kg/cm², allungamento a rottura 150-200%, modulo elastico al 0% di allungamento ca. 4000 kg/cm².

Esempio 2

Un campione di poliisoprene a struttura 1-4 trans, ottenuto con catalizzatore a base di tricloruro di vanadio e alluminio trietile, è stato stampato a 170-180°C per pressofusione, in lamine piane. Da esse sono stati ricavati provini secondo le norme ASTM D 412 - 51T che, sottoposti a trazione, con una velocità di allontanamento dei morsetti di 25 mm/minuto, hanno dato i seguenti valori: carico di rottura 610 kg/cm², allungamento a rottura 300-350%, modulo elastico al 0% di allungamento, ca. 3500 kg/cm².

Esempio 3

80 parti di un polibutadiene come quello usato nell'esempio 1, ottenute mediante un catalizzatore a base di tricloruro di vanadio e alluminio trietile, vengono trattate per 10 minuti in un mescolatore a cilindri riscaldato a 170°C con 20 parti di olio minerale Dutex.

Successivamente vengono aggiunti, a 110° circa, gli agenti di vulcanizzazione seguenti:

	<u>I</u>	<u>II</u>
ZnO	5	5
S	2,5	10
Disolfuro di tetrametiltiurame (Eveite 4MT)	0,35	0,35
Disolfuro di mercaptobenzotiazolo (Eveite DM)	1,0	1,0
(parti per 100 parti di polimero più Dutrox)		

Le miscele sono vulcanizzate sotto pressa a 150° per 20 minuti. Si ottengono dei prodotti che presentano le seguenti caratteristiche:

	<u>I</u>	<u>II</u>
Carico di rottura a trazione kg/cm ²	190	70
Allungamento a rottura %	270	140
Rosa elastica a 18° %	60	81
" " " 90° %	80	95
Durezza Shore A	84	65

La resistenza a trazione è stata misurata su campioni secondo la norma ASTM D 412 - 51T, con velocità di allontanamento dei morsetti di 25 mm/minuto. Se il prodotto come in II viene caricato con 40 parti di nero fumo (Cosmos B), la gomma ottenuta dopo vulcanizzazione presenta una maggiore durezza (80) accom-

V III

pagnata però da una diminuzione della resa elastica (55% a temperatura ambiente, 80% a 90°).

Esempio 4

80 parti del polibutadiene usato nell'esempio precedente vengono trattate per 10 minuti in un mescolatore a cilindri riscaldato a 170°, con 20 parti di olio Dutrex.

Successivamente vengono aggiunte una parte di ossido di zinco, una parte di zolfo e una parte di disolfuro di tetrametiltiurame (Eveite 4MT).

Dopo vulcanizzazione sotto pressa per 5' a 150° si ottiene un vulcanizzato con le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura a trazione kg/cm ²		300
Allungamento a rottura	%	220
Resa elastica a 18°	%	60
" " " 90°	%	82
Durezza Shore A		95

Esempio 5

80 parti di polibutadiene come quello usato nell'esempio 1, ottenuto mediante catalizzatore a base di tricloruro di vanadio e alluminio trietile, vengono mescolate a freddo in un mescolatore con 40 parti di olio minerale Dutrex; successivamente, sempre a freddo, si aggiungono 6 parti di ossido di zinco, 1,5 di acido stearico, 0,4 di disolfuro di tetrametiltiurame, 1,5 di disolfuro di mercaptobenzotiazolo e 6 di zolfo. Dopo vulcanizzazione per 20 minuti a 150°C il prodotto ha le seguen-

ti caratteristiche:

Durezza Shore A : 60

Resa elastica : 85% a 27°; 96% a 90°

Esempio 6

80 parti di polibutadiene come quello dell'esempio precedente vengono trattate per 10 minuti, in un mescolatore a cilindri riscaldato a 170°C, con 10 parti di olio Dutrex e 40 parti di ftalato di dibutile. Successivamente vengono aggiunte 6 parti di ossido di zinco, 1,5 di acido stearico, 0,4 di disolfuro di tetrametiltiurano, 1,5 di disolfuro di mercaptobenzotiazolo e 6 di solfo.

Dopo vulcanizzazione per 20 minuti a 150°C si ottiene un prodotto con le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura, kg/cm ²		30
Allungamento alla rottura	%	596
Resa elastica a 27°	%	85
" " " 90°	%	91
Durezza Shore A		45

Esempio 7

Se il prodotto come in 4 viene caricato con 30 parti di nero fumo (Sterling S), la gomma ottenuta dopo la vulcanizzazione presenta le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura a trazione	kg/cm ²	100
Allungamento alla rottura	%	318
Resa elastica a 27°	%	72

Resa elastica a 90° % 81

Durezza Shore A 59

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per ottenere elastomeri aventi elevata resa elastica, consistente nel sottoporre a vulcanizzazione alti polimeri lineari, cristallini, a concatenamento 1-4, prevalentemente trans, delle diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico, in presenza di sostanze atte a ridurre la cristallinità.

2) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il polimero, prima della vulcanizzazione, viene mescolato con 5-50% in peso di una sostanza plastificante.

3) Procedimento come da rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che, come plastificante, si usa un olio minerale pesante contenente idrocarburi aromatici.

4) Procedimento come da rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che come plastificante si usa un estere di un acido polibasiico.

5) Procedimento come da rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che come plastificante si usa un estere di un acido ftalico.

6) Procedimento come da rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che si parte da un alto polimero, lineare, cristallino, a concatenamento 1-4, del butadiene.

7) Procedimento come da rivendicazione 2, caratterizzato dal

fatto che si parte da un alto polimero, lineare, cristallino, a concatenamento 1-4, prevalentemente trans, del butadiene.

8) Procedimento come da rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che si parte da un alto polimero lineare, cristallino, a concatenamento 1-4, prevalentemente trans, dell'isoprene.

9) Elastomeri aventi elevata resa elastica, ottenuti per vulcanizzazione di alti polimeri lineari, cristallini, a concatenamento 1-4, prevalentemente trans, delle diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico.

10) Elastomeri aventi elevata resa elastica, ottenuti per vulcanizzazione di alti polimeri lineari cristallini, a concatenamento 1-4, prevalentemente trans, delle diolefine coniugate aventi almeno un doppio legame vinilico, previamente mescolati con percentuali variabili di plastificanti.

11) Elastomeri aventi resa elastica a 90° compresa fra l'80 e il 95%, ottenuti per vulcanizzazione di alti polimeri lineari cristallini, a concatenamento 1-4, prevalentemente trans, del butadiene, previamente mescolati con 12-50% di plastificanti.

MILANO, 13/6/1956



MONTECATINI
Esp. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

