

REPUBBLICA ITALIANA
Ministero
dell'Industria e del Commercio

**BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE 574913**

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per invenzioni, Modelli e Marchi

Classe

C08d

U 141

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Giovanni Crespi e Giancarlo Borsini

Data di deposito: 9 gennaio 1957

Data di concessione: 28 marzo 1958

**Elastomeri vulcanizzati da polimeri e copolimeri sostanzialmente amorfi
di alfa-olefine e procedimento per la loro preparazione**

In precedenti brevetti della richiedente è stata indicata la possibilità di produrre gomme vulcanizzate, utilizzando polimeri ottenuti sostanzialmente da olefine della formula generale $CH_2=CHR$, in cui R indica un gruppo alchilico, e da copolimeri delle stesse fra loro e con etilene.

In particolare nel brevetto italiano 537.429 del 2 dicembre 1955 e nelle domande di brevetto n. 6043 e 6134/56, depositate in Italia il 20 e 24 aprile 1956, si è rivendicata la possibilità di ottenere gomme dai prodotti di polimerizzazione suindicati previa clorosolfonazione.

In tal modo è possibile introdurre nelle catene polimere gruppi funzionali capaci di formare, nella successiva operazione di vulcanizzazione, legami trasversali con sostanze basiche, come ad esempio, con ossidi metallici o diammine.

La trasformazione dei polimeri aventi caratteristiche di materiali amorfi, viscosi, in gomme elastiche vulcanizzate avviene quindi, secondo i procedimenti descritti in questi ultimi brevetti, essenzialmente attraverso due operazioni successive: la clorosolfonazione e la vulcanizzazione. La prima di queste due operazioni non è di facile realizzazione, se si vuole ottenere dei prodotti finiti aventi buone

caratteristiche tecnologiche e non eccessivamente costosi.

Infatti a tale scopo essa viene in genere condotta su polimeri disciolti in solventi alogenati, a concentrazioni relativamente basse (dell'ordine delle unità per cento).

Questo modo di operare porta con sé diversi problemi, soprattutto quelli di tenere un polimero clorosolfonato esente da solventi e di recuperare le notevoli quantità di solvente impiegate. Inoltre, se le condizioni di clorosolfonazione ed in particolare le temperature non vengono accuratamente controllate, si possono avere vistosi fenomeni di degradazione del polimero, con conseguente scadimento delle proprietà meccaniche ed elastiche dell'elastomero finale. L'impiego di ossidi metallici ed in particolare ossido di piombo per la vulcanizzazione dei prodotti clorosolfonati provoca inoltre un aumento dell'isteresi elastica e quindi un peggioramento delle proprietà più caratteristiche degli elastomeri.

La clorosolfonazione è una trasformazione chimica, che richiede l'impiego di reattivi chimici aggressivi e corrosivi, quali il cloro, l'anidride solforosa, il cloruro di solforile, ed una particolare ap-

35
40
45
50
55
60

parecchiatura, e non può essere effettuata facilmente da parte di normali utilizzatori della gomma grezza, per la fabbricazione degli oggetti finiti.

5 Conseguentemente il produttore dei copolimeri saturi non potrebbe cederli come tali agli utilizzatori ma dovrebbe eseguire esso stesso una lavorazione chimica impegnativa, per trasformarli in un
10 prodotto utilizzabile per la vulcanizzazione.

In altri brevetti della richiedente (dom. brev. dep. in Italia il 27 giugno e 11 luglio 1956, n. 9851 e 10680/56) si è indicata la possibilità di produrre elastomeri partendo da copolimeri a bassa insaturazione ottenuti per copolimerizzazione di olefine $CH_2=CHR$ ed etilene con piccole
15 quantità di dieni o di monomeri acetilenici.

20 Questi polimeri possono essere vulcanizzati con zolfo o con composti che cedono zolfo, usando mescole che contengono essenzialmente acceleranti di vulcanizzazione del tipo rapido od ultrarapido.

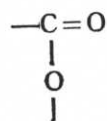
25 Le proprietà meccaniche ed elastiche degli elastomeri ottenuti dopo vulcanizzazione sono buone nel caso che si abbia nei copolimeri di partenza una distribuzione abbastanza regolare nei doppi legami nelle singole macromolecole, e che
30 tutte le macromolecole contengano allo incirca lo stesso numero di doppi legami, per divenire tanto più scadenti quanto più irregolarmente è distribuita la
35 insaturazione.

Gli elastomeri ottenuti da questi copolimeri hanno perciò in certi casi scarse proprietà elastiche, ad esempio deformazioni a rottura dell'ordine del 100% e superiore. E' stato ora trovato che è possibile vulcanizzare direttamente i polimeri lineari saturi sostanzialmente amorfi delle olefine alifatiche $CH_2=CHR$ e i copolimeri sostanzialmente amorfi delle stesse fra loro e con etilene, ottenuti secondo uno o più dei brevetti italiani n. 526.101, 535.712, 537.425, e secondo la domanda di brevetto italiana n. 18.119 del 23 dicembre 1955, e contenenti un numero elevato di atomi di carbonio terziario, ottenendo prodotti aventi pregiate proprietà elastomeriche, qualora si innestino sulla
40 catena del polimero composti organici
45 contenenti gruppi funzionali di natura acida.

55 Più precisamente è stato ora trovato che, nel caso di polimeri e copolimeri lineari delle alfa-olefine dei tipi suddetti, è possibile formare legami trasversali tra
60

le diverse catene polimere, e cioè ottenere una vulcanizzazione, sfruttando una reazione di tipo radicalico. In particolare è stato trovato che la vulcanizzazione di polimeri contenenti unità monomeriche derivanti da alfa-olefine può essere realizzata impiegando composti organici contenenti doppi legami, capaci di reagire, in presenza di iniziatori radicalici, con i polimeri stessi, e aventi nella loro molecola gruppi funzionali di natura acida.

Inoltre è stato trovato che è preferibile che il composto da innestare sulle catene polimeriche contenga un doppio legame coniugato con i doppi legami di uno o più gruppi



Allo scopo di ottenere un numero notevole di innesti con l'impiego di quantità relativamente piccole di composto da innestare, è utile impiegare un composto che, come ad esempio l'acido maleico o l'anidride maleica, abbia moderata tendenza a polimerizzare ed a fornire di per sé solo polimeri a peso molecolare molto alto, e che subisca facilmente processi di trasferimento di catena.

Così ad esempio è possibile vulcanizzare copolimeri sostanzialmente lineari dell'etilene con il propilene impiegando, in presenza di iniziatori, come il perossido di benzoile, composti come l'anidride maleica, l'acido maleico, l'acido fumarico, l'acido metacrilico, l'acido acrilico, ecc., ottenendo prodotti che hanno buone proprietà elastiche.

Queste proprietà possono inoltre essere notevolmente migliorate, aggiungendo alla mescola di vulcanizzazione composti capaci di reagire con i gruppi funzionali di natura acida, formando ponti salini fra le diverse catene polimere, come per esempio ossidi metallici, diammine, ecc.

E' così possibile ottenere vulcanizzati di proprietà migliori impiegando, oltre al perossido di benzoile ed all'anidride maleica, piccole quantità di ossido di zinco.

La possibilità di impiegare l'anidride maleica a scopo di vulcanizzazione era nota per il caso di polimeri ad elevato grado di insaturazione (contenenti almeno il 50% di prodotto dienico copolimerizzato); vedi per esempio i brevetti U. S. 2.662.874, 2.724.707 ecc. (H. P. Brown) nei

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

quali si usa appunto anidride maleica in presenza di iniziatori radicalici e di ossido di zinco per la vulcanizzazione di gomme altamente insature.

5 Secondo le indicazioni dei brevetti suddetti s'impiegano in generale elevate quantità di perossido di benzoile e di anidride maleica.

10 Il processo di vulcanizzazione è stato interpretato da Brown ammettendo che l'anidride maleica si sommi ai doppi legami presenti nella catena polimera, formando anelli a 4 atomi di carbonio.

15 Rimane libero in tal modo il gruppo $(CO)_2O$ di natura acida, capace di salificarsi con ossido di zinco, formando legami trasversali che vulcanizzano il prodotto. Infatti nei brevetti succitati si fa preciso riferimento alla necessità di impiegare ossido di zinco per ottenere dei vulcanizzati.

Non era invece noto che si potessero vulcanizzare con l'impiego di reattivi di quel tipo polimeri organici saturi.

25 Noi abbiamo ora trovato che è possibile innestare composti organici contenenti doppi legami, del tipo di quelli sopra elencati anche su catene polimeriche sature, e che per un innesto di questo tipo è conveniente siano presenti nella catena polimera saturi atomi di carbonio ter-

35 ziaro, ed in particolare del tipo $\begin{array}{c} \cdot CH_3 \\ | \\ -C- \\ | \\ H \end{array}$, in

cui l'idrogeno dell'atomo di carbonio terziario è molto mobile.

40 In tale caso è necessario che nella catena siano contenuti dei doppi legami. Naturalmente la presenza di piccole quantità di doppi legami nella catena non nuoce, ma non è necessaria.

45 Il metodo da noi descritto consente co-

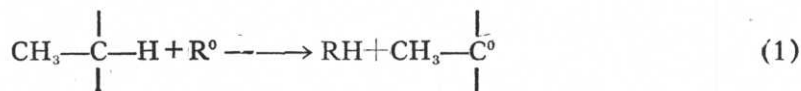
munque di vulcanizzare non solo i polimeri saturi, ma anche quei polimeri non saturi contenenti un numero molto piccolo dei doppi legami, che non sono di per se facilmente vulcanizzabili con i soliti metodi basati sull'impiego di zolfo.

65 Impiegando i metodi oggetto del presente brevetto è quindi possibile vulcanizzare anche i copolimeri contenenti sostanzialmente alfaolefine e solo un piccolo numero di doppi legami, ottenuti secondo i brevetti italiani (domanda di brevetto n. 9851 e 10680 del 27 giugno e 11 luglio 1956) ottenendo elastomeri che presentano buone proprietà meccaniche ed elastiche.

70 Nessuno dei meccanismi già proposti per spiegare l'andamento per esempio dei processi tipici di addizione della anidride maleica, quali l'addizione tipo Diels-Alder ai doppi legami coniugati, l'addizione a polimeri insaturi con formazione di gruppi ciclici, indicata nei brevetti Brown succitati, la copolimerizzazione con sostanze contenenti doppi legami, come nella preparazione di resine poliestere, l'addizione sostitutiva a gruppi metilenici in alfa al doppio legame (vedi Alder, Ber. 76b (1943) 27; Ann. 565 (1949) 57, può essere invocato per spiegare il processo di vulcanizzazione oggetto del presente brevetto, processo che non può perciò essere interpretato se non ammettendo un meccanismo del tutto diverso da quelli suaccennati.

80 Infatti poichè la vulcanizzazione ha luogo su prodotti non contenenti doppi legami, ma contenenti atomi di carbonio terziario, essa, nel caso che si usi, come composto da innestare contenente doppi legami, l'anidride maleica, può essere interpretata attraverso le seguenti reazioni:

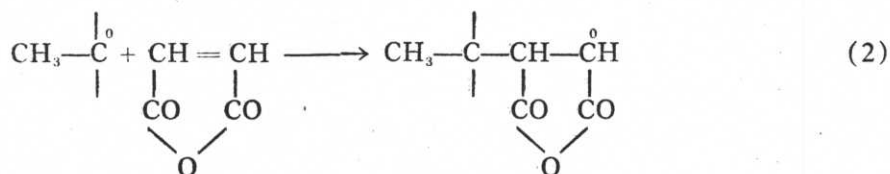
a) Formazione di un radicale sulla catena del polimero, secondo la



50 dove R° è un radicale proveniente dall'iniziatore.

b) Il radicale formato secondo la (1)

110 può reagire con una molecola di anidride maleica secondo la schema:



60

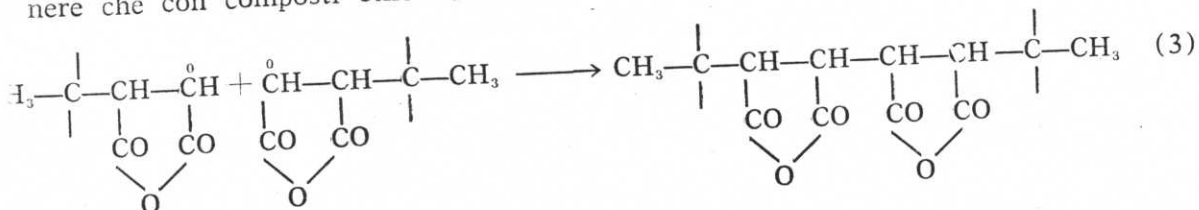
120

con formazione di un nuovo radicale libero.

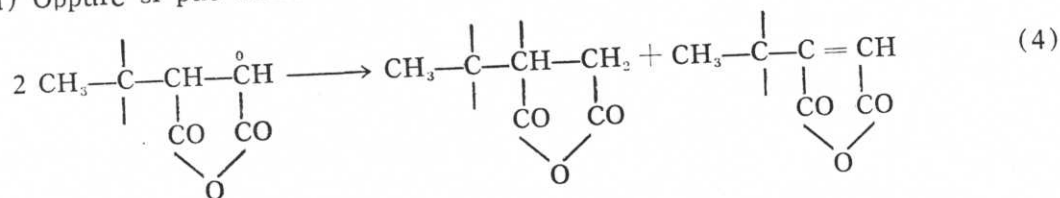
Il nuovo radicale libero potrebbe reagire con ulteriori molecole di anidride secondo una reazione simile alla (2). Tale reazione avviene in realtà con maggior facilità con composti differenti dall'anidride maleica quali i composti di tipo vinilico o vinilidenico (ad esempio acrilati o metacrilati). E' invece da ritenere che con composti etilenici 1-2 so-

stituiti (quali i derivati dell'acido maleico, crotonico ecc.) le reazioni di propagazione delle catene di polimerizzazione risultino meno probabili e che altre reazioni radicaliche siano preferite, quali le seguenti:

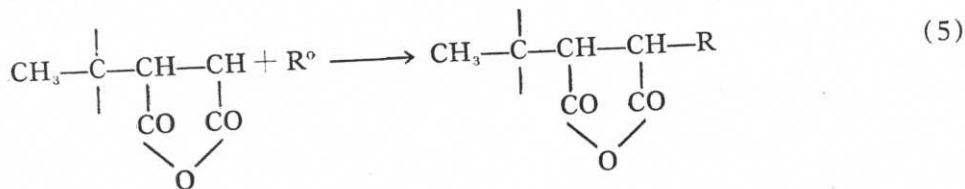
c) I radicali formati secondo la (2), possono, con radicali legati ad altre catene, dare origine a legami trasversi, con una reazione di terminazione mutua del tipo:



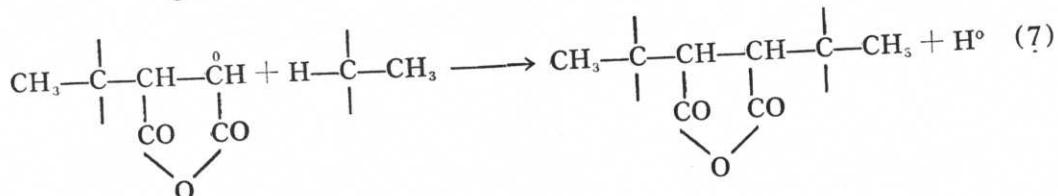
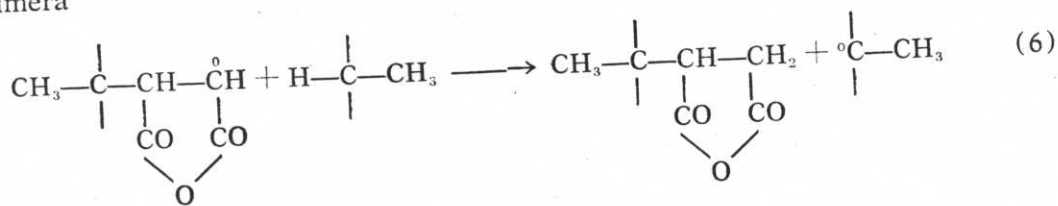
d) Oppure si può avere terminazione dei radicali liberi con dismutazione



o terminazione delle catene radicaliche in accrescimento per combinazione con un radicale libero



o infine trasferimento di catena ad atomi o radicali provenienti da un'altra catena polimera



Naturalmente altre reazioni possono essere concomitanti quali le reazioni tra loro di radicali diversi che in alcuni casi possono contribuire alla vulcanizzazione. Infatti per semplice aggiunta di ini-

ziatori che forniscono radicali liberi, ad esempio mescolando al polimero perossido di benzoile, è possibile ottenere un inizio di vulcanizzazione.

Gli elastomeri così ottenuti non pre-

sentano però soddisfacenti proprietà elastiche, in quanto in queste condizioni si ha prevalentemente una degradazione del polimero e solo una scarsa reticolazione.

proprietà di vulcanizzati ottenuti mescolando un copolimero etilene-propilene con l'1% di perossido di benzoile e tenori vari di anidride maleica.

5 Nella tabella 1 riportiamo le principali

65

TABELLA 1

10	Anidride maleica parti per 100 parti di polimero	Carico di rottura kg/cmq	Allung. a rottura %	Deformazione residua al 200% allungamento %	Solubilità in benzolo a 35°C %	Rapporto di rigonfiamento all'equilibrio (1)	70
	0	23	700	30	50	9	
15	4	35	490	20	35	6	75
	8	52	450	15	28	5	

20 (1) (cfr. P. Flory « Principles of polymer chemistry pag. 579).

nizzazione, aumentando la resa elastica e diminuendo il rigonfiamento, ecc. (vedi tab. 2).

80

25 Dai dati esposti nella tabella risulta che la presenza di anidride maleica consente di ottenere una buona vulcanizzazione, e ciò è spiegabile in base alle reazioni (2) e (7).

Se si parte ad esempio da un copolimero ternario ottenuto secondo il brevetto n. (dom. brev. it. n. 10680/56 succitata) e costituito essenzialmente da etilene e propilene con piccole percentuali (1-5%) di isoprene, lo si tratta, in soluzione di benzolo, con 8,3 parti di anidride maleica o 10 parti di perossido di benzoile (parti in peso riferite a 100 parti di polimero) in atmosfera di azoto per circa 20 ore, la soluzione viene poi evaporata fino a che il polimero sia completamente privo di solvente, ed il residuo viene poi trattato con tenori vari di ossido di zinco in mescolatore e vulcanizzato a 160°C per 45 minuti, si ottengono i risultati in tabella 2.

85

30 Gli elastomeri ottenuti con mescole contenenti oltre all'anidride maleica anche ossido di zinco, risultano ancora meglio vulcanizzati di quelli ottenuti in assenza di ossido di zinco, e ciò può essere spiegato ammettendo che l'ossido di zinco formi ponti salini tra diverse catene, reagendo con i gruppi anidride che possono essere legati alle catene stesse secondo le reazioni 4, 5, 6, e 7.

90

35 Le proprietà dei vulcanizzati con ossido di zinco mostrano infatti che questo ultimo partecipa attivamente alla vulca-

95

TABELLA 2

40	ZnO (parti per 100 di polimero)	Carico di rottura kg/cmq	Allungamento a rottura %	Modulo al 100% di allung. kg/cmq	Resa elastica a 20°C	Polimero solubile in benzolo a 35°C %	100
45	2,5	48	400	11	53	18,7	105
	1,0	30	405	8	—	—	
50	0	28	360	9	51	22,5	110

55 Oltre all'anidride maleica forniscono ottimi risultati anche l'acido maleico ed altri composti analoghi. E' possibile anche impiegare altri composti insaturi contenenti funzioni di natura acida, quali lo acido acrilico e metacrilico, ecc. Essi però, per la loro maggior tendenza alla polimerizzazione, forniscono nell'innesto catene contenenti un numero più elevato di

unità monomeriche, per cui uno stesso grado di vulcanizzazione non è raggiungibile se non usando una maggior quantità di monomero.

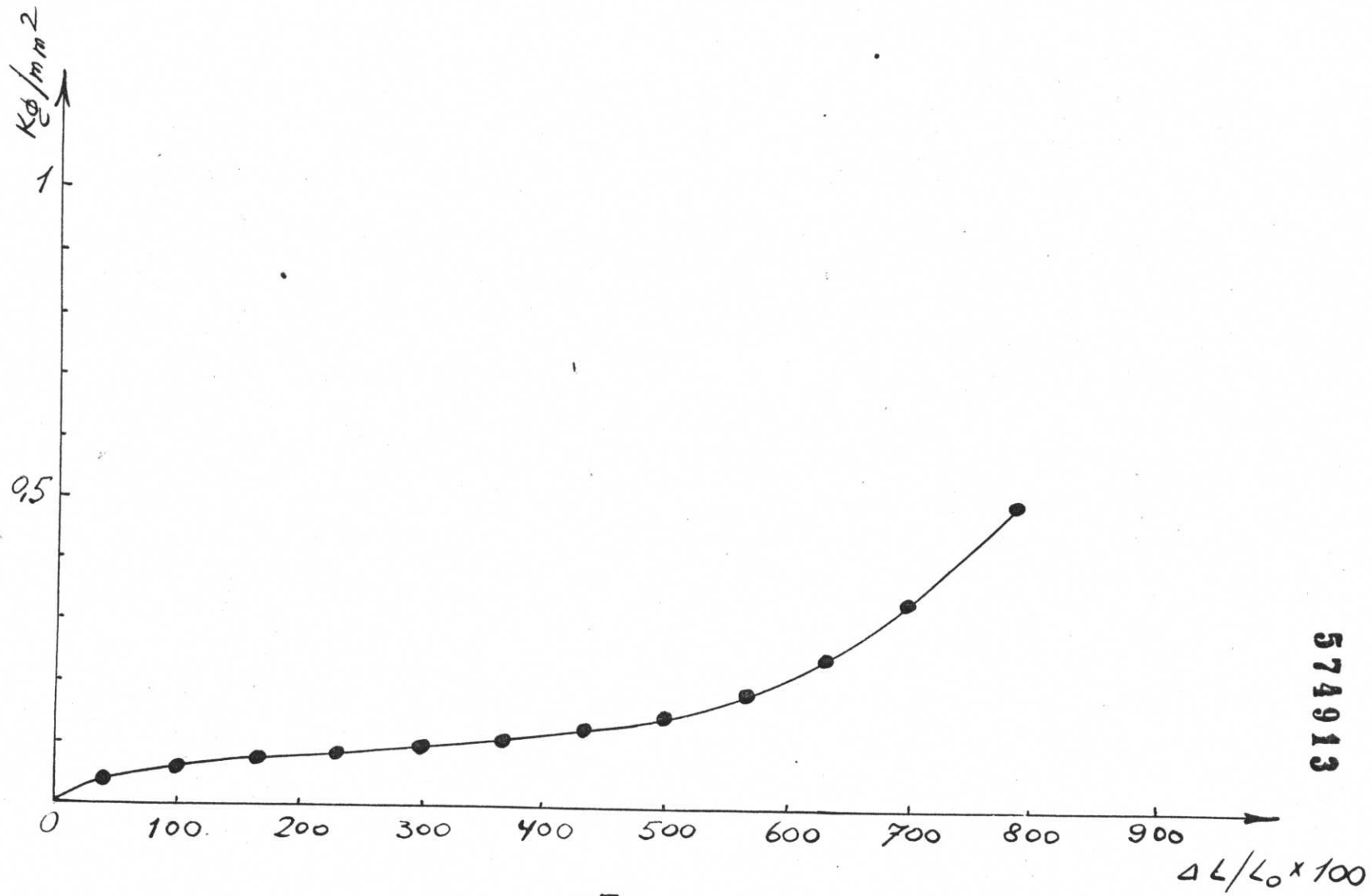
115

60 Gli iniziatori che possono essere impiegati comprendono i perossidi, gli idroperossidi, gli azocomposti. Particolarmente conveniente è risultato l'impiego dei perossidi di benzoile, cumile, laurile, cloro-

120

- benzoile, degli idroperossidi di cumene, di tetralina, di decalina, di butile terziario, e dell'azo-bisisobutirronitrile, ecc. Naturalmente poichè i diversi iniziatori forniscono i radicali liberi con velocità diversa, la temperatura ed i tempi di vulcanizzazione dipendono in una certa misura dal tipo di iniziatore usato.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 1) il polimero di partenza e in particolare, nel caso copolimeri, la loro composizione;
- 2) le quantità e il tipo di composto da innestare aggiunto;
- 3) la quantità e il tipo di iniziatore;
- 3) la quantità (per di più compresa tra 0 e 20% dell'agente capace di fermare ponti salini (ad esempio ZnO)).
- Così ad esempio, nel caso che si preparino gomme da copolimeri lineari dell'etilene e del propilene, sostanzialmente amorfi per esempio secondo la dom. di brev. sopra citata, i valori del carico di rottura, del modulo e delle rese elastiche crescono a parità dei fattori in 2 e 3, con il crescere del tenore di etilene.
- Impiegando quantità crescenti di un agente capace di formare ponti salini variano le qualità del vulcanizzato, in generale nel senso di ottenere elastomeri aventi, a parità di fattori, valori più elevati del carico di rottura, del modulo e della resa elastica.
- Nel caso che, come agenti capaci di formare ponti salini, si impieghino ossidi metallici molto finemente dispersi, si ha un aumento della durezza superficiale, ed un miglioramento nella resistenza all'abrasione.
- Ove non si aggiungano alla miscela ossidi metallici, i vulcanizzati presentano la caratteristica, che può essere interessante per diverse applicazioni, di essere trasparenti. Inoltre la presenza di funzioni di natura acida facilita la loro adesione a superfici metalliche, così che può risultare particolarmente conveniente il loro impiego per il rivestimento di queste ultime.
- Le gomme sature o sostanzialmente sature ottenibili con il procedimento qui descritto presentano, rispetto alle gomme ad alta insaturazione, il vantaggio di una maggiore resistenza all'ossidazione ed agli agenti atmosferici.
- Inoltre le gomme ottenute da copolimeri dell'etilene con il propilene, contenenti etilene in quantità compresa tra il 35 e il 70% in peso, presentano un andamento del diagramma sforzo-allungamento del tipo di quello presentato dai prodotti amorfi, capaci di cristallizzare sotto stiro. E' così possibile ottenere gomme che, pur presentando moduli iniziali bassi raggiungono cariche elevati per elevate deformazioni (vedi figura 3, curva II).
- Così ad esempio, operando secondo lo esempio 13, è stato possibile ottenere una
- 65
- 70
- 75
- 80
- 85
- 90
- 95
- 100
- 105
- 110
- 115
- 120

2



574913

Fig 1

20 15 10 5 0

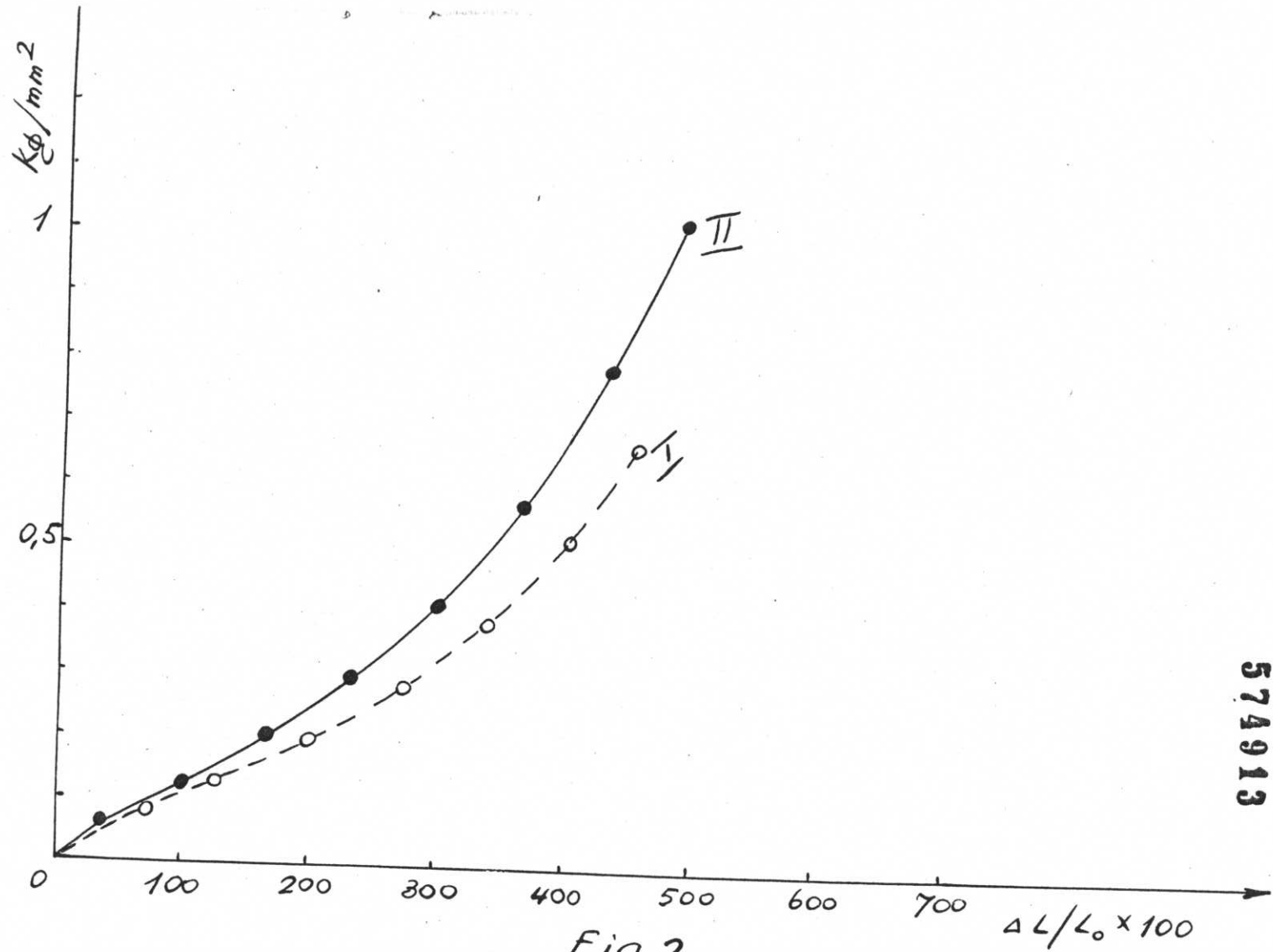


Fig. 2

574913

20
15
10
05
0

gomma avente un modulo al 100% di allungamento inferiore a 0,2 kg/mm², un allungamento a rottura dell'ordine dei 500% ed un carico di rottura di 1,2 kg/mm².

ESEMPIO 1

100 parti di un copolimero etilene-propilene preparato ad esempio secondo il brevetto italiano (domanda brevetto numero 18.119 del 23 dicembre 1955) contenente il 60% in peso di propilene ed avente un peso molecolare di circa 120.000, sono introdotte in un mescolatore a due cilindri, mantenuto ad una temperatura di 60°C, dove sono rimescolate per circa 20 minuti, sino ad ottenere una foglia omogenea.

A questo punto si introducono 3 parti

di perossido di benzoile e si continua la miscelazione per circa 10 minuti.

Alla foglia si aggiungono poi 10 parti di anidride maleica e, dopo 15 minuti, 2 parti di ossido di zinco e si mescola sino ad omogeneizzazione.

Sul prodotto così ottenuto si eseguono due porzioni di vulcanizzazione in una pressa a piatti paralleli, riscaldata a 160°C che differiscono tra loro per la durata.

Dalle due lastre vulcanizzate vengono ricavati provini da sottoporre a trazione. In questo e in tutti gli esempi seguenti i provini sono ricavati secondo le norme ASTM D 412/51 T, e le prove a trazione sono seguite con una velocità di allontanamento dei morsetti di 50 mm/minuto.

Si ottengono i risultati seguenti:

Tempo di vulcanizzaz. a 160°C minuti	Carico di rottura kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo a 100% di allungam. kg/cm ²	Deformaz. a rottura %
10	55	365	25	10
20	100	360	50	13

Operando nelle stesse condizioni, ma con 8 parti di anidride maleica, e vulcanizzando a 160°C per 20 minuti, le proprietà dell'elastomero ottenuto sono le seguenti:

Carico di rottura	60 kg/cm ²
Allungamento a rottura	400 %
Modulo al 100% di allungamento	35 kg/cm ²
Deformazione a rottura	10-15 %
Resa elastica a 20°C	60 %

La resa elastica è stata determinata con un apparecchio Pirelli del tipo « Good-year Healy Rebound Pendulum ».

Se si usano, nelle stesse condizioni, sempre 8 parti di anidride maleica, ma soltanto 1 parte di perossido di benzoile, il prodotto ottenuto, vulcanizzando per 20 minuti, a 160° e a 180°C, ha le caratteristiche seguenti:

Vulcanizzato a 160°C

Carico di rottura	52 kg/cm ²
Allungamento a rottura	450 %
Modulo al 100%	30 kg/cm ²
Deformazione residua a rottura	20 %

Vulcanizzato a 180°C

Carico di rottura	42 kg/cm ²
Allungamento a rottura	600 %
Modulo a 100%	11 kg/cm ²
Deformazione residua a rottura	35 %

ESEMPIO 2

100 parti di un copolimero etilene-propilene contenente il 45% in peso di propilene e avente un peso molecolare di circa 160.000, vengono trattate in mescolatore, come nell'esempio 1, con 3 parti di perossido di benzoile e 5 parti di anidride maleica, alla temperatura di 60°C.

Dopo vulcanizzazione in pressa a 160°C per 20 minuti, si ottiene un vulcanizzato avente le seguenti proprietà:

Carico di rottura	95 kg/cm ²
Allungamento a rottura	300 %
Modulo al 100%	55 kg/cm ²
Deformazioni a rottura	10 %

ESEMPIO 3

100 parti del copolimero etilene-propilene di cui all'esempio 1 vengono tratta-

te in un mescolatore con 8 parti di una miscela contenente il 60% di carbonato di calcio e il 40% di perossido di cumile e 5 parti di anidride maleica, alla temperatura di 60°C, sino ad ottenere una foglia omogenea. Dopo vulcanizzazione in pressa a 160°C per 20 minuti, si ottiene un elastomero delle seguenti proprietà:

Carico di rottura	48 kg/cm ²
Allungamento a rottura	800 %
Modulo a 100%	6 kg/cm ²
Modulo al 200%	8 kg/cm ²
Deformazione al 200% di allungamento	10 %

L'andamento della curva sforzo-allungamento è riportato in figura 1.

ESEMPIO 4

100 parti del copolimero etilene-proli-

lene di cui all'esempio 1 vengono trattate in un mescolatore con 3 parti di perossido di clorobenzoile (Lucidol) e 5 parti di anidride maleica, alla temperatura di 60°C. Dopo vulcanizzazione in pressa a 160°C per 20 minuti, si ottiene una gomma avente le seguenti proprietà:

Carico di rottura	40 kg/cm ²
Allungamento a rottura	670 %
Modulo al 100%	9 kg/cm ²
Modulo al 200%	13 kg/cm ²
Deformazione a rottura	25-30 %
Deformazione al 200% di allungamento	10 %

ESEMPIO 5

Viene preparata una soluzione in benzo-

lo del copolimero etilene-propilene di cui all'esempio 1. ad una concentrazione di 50 g/litro. A questa soluzione, mantenuta in agitazione; in atmosfera di azoto, alla temperatura di 50°C, si aggiungono 10 parti di perossido di benzoile e 8,3 parti di anidride maleica (calcolate su 100 parti di copolimero).

Si mantiene la soluzione in agitazione per 6 ore e quindi si elimina completamente il solvente per evaporazione nel vuoto alla temperatura di 50°C. Il prodotto così ottenuto è miscelato ed omogeneizzato in mescolatore a cilindri con ossido di zinco, alla temperatura di 30°C., e quindi vulcanizzato in pressa a 160°C per 45 minuti. Variando la quantità di ossido di zinco si sono ottenuti i risultati riportati in tabella

ZnO, parti su 100 partidicopolimero	Carico di rottura Kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 100% di allungamento Kg/cm ²	Deformazione residua al 200 per cento di allungamento %	Deformazione residua a rottura %	Resa elastica a 20°C %	Resa elastica a 90°C %
2,5	58	300	15	8	5	68	81
1	37	270	13	n.d.	5	69	80
0	23	215	12	5	0	62	77

Il fatto che l'aggiunta di ossido di zinco provochi un aumento anziché una depressione della resa elastica, dimostra che esso partecipa attivamente alla vulcanizzazione, formando legami trasversali tra le catene.

ESEMPIO 6

A una soluzione in benzolo del copolimero etilene-propilene dell'esempio 1, si aggiungono 10 parti di perossido di benzoile e 20 parti di acido maleico. Dopo

aver mantenuto la soluzione in agitazione alla temperatura di 26°C per circa 6 ore, si allontana il solvente nel vuoto a caldo. La miscela viene completamente omogeneizzata in calandra e infine vulcanizzata a 160°C per 20 minuti. Si ottiene

così una gomma avente le seguenti proprietà:

Carico di rottura	39 kg/cm ²
Allungamento a rottura	230 %
Modulo al 100%	17 kg/cm ²
Deformazione a rottura	5 %

ESEMPIO 7

Ad una soluzione benzolica a 40 g per litro di un polimero etilene-propilene-isoprene avente un numero di iodio 23, termostattizzata a 50°C, si aggiungono 8,3 parti di anidride maleica e 10 parti di perossido di benzoile per 100 parti in peso di polimero. Dopo 10 ore si arresta l'agitazione e si evapora il solvente pressione ridotta a 40°C circa. Il polimero così trattato è mescolato per pochi minuti alla temperatura di 30°C con 2,5% in peso di ZnO in un mescolatore a cilindri da laboratorio.

Successivamente si vulcanizza in pressa per 45 minuti alla temperatura di 160°C, e con una pressione di circa 50 kg/cm². Le prove di trazione danno i seguenti risultati:

	Carico di rottura	58 kg/cm ²
	Allungamento a rottura	375 %
25	Modulo al 100%	13 kg/cm ²
	Modulo al 200%	27 kg/cm ²
	Deformazione residua dopo rottura	10 %
30	Deformazione residua dopo allungamento al 200%	10 %

ESEMPIO 8

Ad una soluzione a 50 g/1 in benzolo termostattizzata a 50°C di un polimero etilene-propilene-isoprene avente un numero di iodio = 7, si aggiungono 8,3 parti di anidride maleica e 10 parti di perossido di benzoile per 100 parti in peso di polimero.

Dopo 10 ore si evapora il solvente a pressione ridotta, a circa 40°C.

Una parte del prodotto, ben seccato, viene omogeneizzato facendolo passare per 3 minuti fra i cilindri di un mescolatore da laboratorio a 30°C. Dopo vulcanizzazione in pressa a 160°C per 45 minuti, si ottiene un vulcanizzante che presenta le seguenti caratteristiche meccaniche a trazione:

	Carico di rottura	28 kg/cm ²
	Allungamento a rottura	360 %
55	Modulo al 100%	9 kg/cm ²
	Modulo al 200%	15 kg/cm ²
	Deformazione residua dopo rottura	8 %
60	Deformazione residua al 200% di all.	5 %

La resa elastica è di 51% a 21°C, e 64% a 90°C.

Il rimanente del prodotto si mescola per 5 minuti a 30°C con il 2,5% in peso di ZnO in un mescolatore a cilindri o si vulcanizza in pressa per 45 minuti a 160°C. Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche meccaniche a trazione.

	Carico di rottura	48 kg/cm ²	70
	Allungamento a rottura	400 %	
	Modulo al 100%	11 kg/cm ²	
	Modulo al 200%	19 kg/cm ²	
	Deformazione residua dopo rottura	10 %	75
	Deformazione residua al 200% di all.	10 %	

La resa elastica è di 53% a 21°C, e di 63% a 90°C.

ESEMPIO 9

Ad una soluzione a 60 g/1 in benzolo di un polimero etilene-propilene-isoprene a numero di iodio = 5, mantenuta a 50°C, si aggiungono 8,3 parti di anidride maleica e 10 parti di perossido di benzoile per

Dopo 10 ore si evapora il solvente a 100 parti di polimero.

pressione ridotta a 40°C. Una parte del prodotto viene mescolata col 2% in peso di ZnO e vulcanizzata a 160° per 20 minuti. Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche meccaniche:

	Carico di rottura	34 kg/cm ²	
	Allungamento a rottura	153 %	
	Deformazione residua a rottura	2 %	100
	Resa elastica a 21°C	56 %	
	Resa elastica a 90°C	75 %	

Il rimanente del prodotto, dopo una semplice omogeneizzazione nel mescolatore, è vulcanizzato in pressa a 160°C per 20 minuti. Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche meccaniche:

	Carico di rottura	41 kg/cm ²	110
	Allungamento a rottura	265 %	
	Deformazione residua a rottura	7 %	
	Resa elastica a 21°C	58 %	115
	Resa elastica a 90°C	72 %	

ESEMPIO 10

Ad una soluzione a 30 g/1 in benzolo

termostattizzata a 50°C., di un polimero etilene-propilene-acetilene contenente circa 0,5% di acetilene, si aggiungono 8,3 parti di anidride maleica e 10 parti di perossido di benzoile per 100 parti in peso di polimero.

Dopo 20 ore dall'inizio della reazione, si evapora il solvente a pressione ridotta, a 40°C. Il prodotto, mescolato con il 2,5% di ZnO, si vulcanizza in pressa a 160°C per 20 minuti. Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura 48 kg/cm²
Allungamento a rottura 313%
Deformazione a rottura 40%

ESEMPIO 11

100 parti del copolimero etilene-propilene di cui all'esempio 1 vengono trattate in un mescolatore a cilindri, alla temperatura di 60°C, con 3 parti di perossido di benzoile e 8 parti di acido acrilico, sino ad ottenere una miscela omogenea. Una metà di questa miscela viene poi addizionata di tre parti di ossido di zinco. I prodotti così ottenuti vengono vulcanizzati in pressa a 160°C, per 30 minuti.

Si ottengono gomme aventi le seguenti proprietà:

ZnO, parti per 100 di polimero	Carico rottura kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 200% kg/cm ²	Deformazione residua al 200% di allungamento %
0	38	600	11	13
3	48	650	10	13

ESEMPIO 12

100 parti del copolimero etilene-propilene di cui all'esempio 1 vengono trattate per circa 10 minuti in un mescolatore a cilindri, alla temperatura di 60°C, con 3 parti di perossido di benzoile.

Vengono aggiunte poi, ad una temperatura di 45°C, 20 parti di una miscela del copolimero stesso con anidride maleica, contenente il 42% di anidride maleica, e 10 parti di ossido di zinco, sino ad ottenere un foglio omogeneo.

Dopo vulcanizzazione in pressa a 160°C si ottengono delle gomme aventi le seguenti proprietà:

Tempo di vulcaniz. minuti	Carico di rottura kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 100% allung. kg/cm ²	Deformazione al 200% allung. %
30	66	450	12	10
45	102	490	13	10

L'andamento delle curve sforzo allungamento viene riportato in fig. 2 (Il tempo vulcanizz. 30 minuti, II tempo vulcanizz. 45 minuti).

ESEMPIO 13

100 parti del copolimero etilene-propilene di cui all'esempio 1 vengono trattate in un mescolatore, alla temperatura di 50°C, con 3 parti di perossido di benzoile e successivamente con 8 parti di acido maleico e con ossido di zinco. Il prodotto ottenuto viene vulcanizzato in pressa a 160°C per 45 minuti. Si ottengono gomme aventi le seguenti proprietà:

ZnO, parti per 100 parti polimero	Carico di rottura kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 100% allung. kg/cm ²	Deformazione al 200% di allung. %
5	82	600	10	10
10	120	520	13	10

L'andamento delle curve sforzo allungamento viene riportato in fig. 3 (I 5 parti ZnO, II 10 parti ZnO).

5 ESEMPIO 14

100 parti del copolimero etilene-propilene di cui all'esempio 1 vengono miscelate a 60°C in un mescolatore a cilindri con 1 parte di anidride maleica.

A questa miscela vengono poi aggiunte 3 parti di MgO e il tutto viene vulcanizzato per 20 minuti in pressa ad una temperatura di 160°C. Si ottiene un vulcanizzato avente le seguenti caratteristiche:

- Carico di rottura 70 kg/cm²
- Allungamento a rottura 700%
- Modulo, al 100% di allungamento 20 kg/cm²
- 20 Deformazione residua dopo rottura 40%

RIVENDICAZIONI

1. - Elastomeri sostanzialmente saturi costituiti essenzialmente dalla combinazione di una sostanza polimerica scelta fra i polimeri e i copolimeri lineari sostanzialmente amorfi contenenti unità monomeriche derivanti da alfa-olefine della CH₂=CHR, dove R è un alchile inferiore, con un composto contenente nella molecola almeno un doppio legame tra atomi di carbonio, e uno o più gruppi funzionali di natura acida, e capace di reagire con detta sostanza polimerica in presenza di un attivatore agente con meccanismo radicalico.

2. - Elastomeri come da rivendicazione 1, costituiti essenzialmente dalla combinazione di una sostanza polimerica sostanzialmente amorfa scelta fra i polimeri lineari del propilene e del butene-1 ed i copolimeri di dette olefine fra loro e-o con etilene, con un composto contenente nella miscela almeno un doppio legame tra atomi di carbonio, e uno o più gruppi funzionali di natura acida, e capace di reagire con detta sostanza polimerica in presenza di un attivatore agente con meccanismo radicalico.

3. - Elastomeri come da rivendicazione 1, costituiti essenzialmente dalla combinazione di una sostanza polimerica sostanzialmente amorfa scelta fra i copolimeri lineari del propilene e-o del butene-1 con etilene e con una diolfina coniugata, avente almeno un doppio legame vinilico, con un composto contenente nella molecola almeno un doppio legame tra atomi di carbonio, e uno o più gruppi funzionali

di natura acida, e capace di reagire con detta sostanza polimerica in presenza di un attivatore agente con meccanismo radicalico.

4. - Elementi come da rivendicazione 1, costituiti essenzialmente dalla combinazione di una sostanza scelta fra i copolimeri lineari sostanzialmente amorfi del propilene e-o del butene-1 con etilene e con acetilene, con un composto contenente nella molecola almeno un doppio legame tra atomi di carbonio, e uno o più gruppi funzionali di natura acida, e capace di reagire con detta sostanza polimerica in presenza di un attivatore agente con meccanismo radicalico.

5. - Elastomeri come da rivendicazioni precedenti, caratterizzati dal fatto che più del 10% degli atomi di carbonio della catena principale dei polimeri e copolimeri lineari sostanzialmente amorfi sono terziari.

6. - Elastomeri come da rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che uno dei sostituenti agli atomi di carbonio terziari è il metallo.

7. - Elastomeri come da rivendicazioni precedenti, caratterizzati dal fatto che il composto combinato con la sostanza polimerica contiene un doppio legame coniugato con i doppi legami di uno o più gruppi — C = O.



8. - Elastomeri come da rivendicazione 2, ottenuti da un copolimero del propilene e-o del butene-1 con etilene, contenente oltre il 130% in peso di etilene e caratterizzati da una resa elastica (determinata a 25°C con il pendolo tipo Goodyear-Healey) superiore al 50%.

9. - Elastomeri come da rivendicazione 2, ottenuti da un copolimero del propilene con etilene contenente dal 35 al 70% in peso di etilene caratterizzati da un basso modulo iniziale, da un carico di rottura superiore a 80 kg/cm², e capaci di cristallizzare sotto stiro.

10. - Elastomeri come da rivendicazioni 3, ottenuti da un copolimero contenente tra 0,5 e 20% in peso di una diolfina scelta fra l'isoprene e il butadiene.

11. - Elastomeri come da rivendicazione 3, ottenuti da un copolimero contenente oltre il 30% in peso di etilene e caratterizzati da una resa elastica (determinata a 25°C con il pendolo tipo Goodyear Healey) superiore al 50%.

12. - Elastomeri come da rivendicazione 3, ottenuti da un copolimero conte-

- 5 nente dal 35 al 70% in peso di etilene, caratterizzati da un basso modulo iniziale e da carico di rottura superiore a 80 kg/cm², e capaci di cristallizzare sotto stiro.
13. - Elastomeri come da rivendicazione 4 ottenuti da un copolimero contenente tra 0.5 e 10% in peso di acetilene.
- 10 14. - Elastomeri come da rivendicazione 4, ottenuti da un copolimero contenente oltre il 30% in peso di etilene e caratterizzati da una resa elastica (determinata a 25°C con il pendolo tipo Goodyear Healey) superiore al 50%.
- 15 15. - Elastomeri come da rivendicazione 4, ottenuti da un copolimero contenente dal 35 al 70% in peso di etilene, caratterizzati da un basso modulo iniziale e da un carico di rottura superiore a 80 kg/cm², e capaci di cristallizzare sotto stiro.
- 20 16. - Elastomeri come da rivendicazioni precedenti in cui il composto combinato con la sostanza polimera è scelto fra: anidride maleica, acido maleico, acido fumarico, acido acrilico, acido metacrilico.
- 25 17. - Elastomeri come da rivendicazioni precedenti, contenenti sostanze polifunzionali di natura basica capaci di salificare con i gruppi di natura acida.
- 30 18. - Elastomeri come da rivendicazione precedente, in cui la sostanza di natura basica è un ossido metallico.
- 35 19. - Elastomeri come da rivendicazione 17, nei quali la sostanza di natura basica è scelta fra gli ossidi di zinco, di magnesio e di piombo.
- 40 20. - Elastomeri come da rivendicazione 17, in cui la sostanza di natura basica è un composto organico polivalente.
21. - Elastomeri come da rivendicazione 20, in cui la sostanza di natura basica è una diammina o un glicole.
22. - Procedimento per la preparazione degli elastomeri di cui alle precedenti rivendicazioni, consistente nel miscelare intimamente la sostanza polimera di partenza con un iniziatore radicalico, col composto insaturo, ed eventualmente con la sostanza di natura basica, a temperatura compresa fra 30 e 70°C, e nel vulcanizzare poi la miscela in una pressa a temperatura superiore a quella di miscelazione.
- 45 50 55 60 65 70 75 80 85

Allegati 3 fogli di disegni

Prezzo L. 600