

**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 ottenere 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-

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.

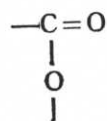
25 Le proprietà meccaniche ed elastiche degli elastomeri ottenuti dopo vulcanizzazione sono buone nel caso che si abbia nei copolimeri di partenza una distribuzione abbastanza regolare nei doppi legami nelle singole macromolecole, e che  
30 tutte le macromolecole contengano allo incirca lo stesso numero 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  
40 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  
45 catena del polimero composti organici contenenti gruppi funzionali di natura acida.

50 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

