

REPUBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
Per Invenzioni, Modelli e Marchi

110
BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE N. 582002

— classe

C08d

u 168

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

Inventori designati: Giulio Natta, Giovanni Crespi e Mario Bruzzone

Data di deposito: 14 giugno 1957

Data di concessione: 15 settembre 1958

Elastomeri vulcanizzati da polimeri e copolimeri delle alfa-olefine e procedimento per la loro preparazione

In un precedente brevetto della richiedente è stata descritta la preparazione di elastomeri da polimeri e copolimeri lineari sostanzialmente saturi ed amorfi delle alfa-olefine, mediante vulcanizzazione con composti organici insaturi, aventi nella molecola uno o più gruppi funzionali di natura acida, in presenza di iniziatori radicalici.

In detto brevetto è anche riportato che si ottenevano elastomeri con caratteristiche meccaniche ed elastiche notevolmente migliorate, oltre agli ingredienti sopra citati, si aggiungevano alla miscela di vulcanizzazione sostanze basiche polifunzionali, come ad esempio ossidi metallici.

Gli elastomeri così ottenuti hanno, rispetto a quelli ottenuti per vulcanizzazione senza aggiunta di ossidi metallici, una densità più elevata e moduli elastici iniziali più alti.

Introducendo tenori di ossido metallico superiori stechiometricamente ai gruppi acidi presenti nella massa del polimero, i prodotti ottenuti risultano opachi. Inoltre l'introduzione di gruppi polari innestati sulla catena del polimero peggiora le sue caratteristiche elettriche e può determinare in esso una certa idrofilia.

E' d'altra parte noto che gli iniziatori radicalici possono determinare una reticolazione anche nei polimeri idrocarburici saturi, ad es. nel polietilene, e che questa reticolazione è essenzialmente dovuta ad accoppiamento di radicali indotti dall'iniziatore nella catena del polimero. Tale reticolazione è però quasi sempre accompagnata dalla degradazione delle

catene principali del polimero, e ciò avviene anche quando nel polimero sono presenti atomi di carbonio terziario.

La presenza nel polimero di determinati gruppi o di doppi legami può determinare la predominanza della reticolazione nei confronti della degradazione.

E' stato peraltro già riportato (Cf. Mark, Tobolsky, Physical, Chemistry of high polymeric Systems, Interscience Publ. N. Y. (1950) p. 486) che i gruppi metilici laterali possono determinare una predominanza delle reazioni di scissione.

Poichè sia le reazioni di scissione che quelle di aggregazione (suddivise a loro volta in reazioni di reticolazione e in reazioni di branching) sono provocate da iniziatori radicalici, è evidente che aumentando la concentrazione di iniziatore radicalico in una miscela con un determinato polimero si può aumentare rispettivamente la degradazione e la reticolazione a secondo che la prima o la seconda siano predominanti.

Se alla miscela si aggiungono sostanze capaci di dar luogo alla formazione di radicali stabili (ad es. esafeniletano), peptizzanti, inibitori radicalici in genere, alcuni tipi di antiossidanti, si può avere una prevalenza delle reazioni di degradazione poichè queste sostanze tendono a bloccare i radicali presenti sulle catene del polimero, impedendone l'accoppiamento e conseguentemente la formazione di legami trasversali.

Bisogna anche tener presente che i radicali forniti dall'iniziatore radicalico possono pren-

dere parte a reazioni di terminazione di catena.

Con i polimeri e copolimeri lineari sostanzialmente saturi ed amorfi delle alfa-olefine ed in particolare con i copolimeri etilene-propilene, aventi rapporti etilene/propilene compresi entro vasti limiti, si ha, in presenza di alcuni iniziatori radicalici, una sensibile prevalenza delle reazioni di aggregazione rispetto a quelle di scissione.

Si possono così ottenere da questi copolimeri prodotti vulcanizzati, insolubili nei solventi usuali del polimero di partenza, e aventi buona resa elastica e caratteristiche meccaniche discrete.

Aumentando la quantità di iniziatore radicalico, ed esaltando di conseguenza le reazioni di aggregazione rispetto a quelle di scissione, si possono ancora ottenere tipi di elastomeri diversi con caratteristiche meccaniche discrete; ciò è probabilmente dovuto al fatto che nel polimero vulcanizzato le catene primarie sono sì molto ridotte di lunghezza, ma è notevolmente aumentata anche la reticolazione.

Riportiamo in tabella I le principali caratteristiche meccaniche di elastomeri ottenuti da un copolimero etilene-propilene avente il 57% in moli di etilene, vulcanizzato usando come iniziatore radicalico dicumilperossido in quantità diverse.

TABELLA I

DCP parti per 100 parti di polimero	Carico di rottura kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 200% all. Kg./cm ²
1	46	775	10
2	32	600	13
3	23	400	15

DCP - dicumilperossido

I prodotti sono stati vulcanizzati a 160°C per 30'.

E' stato ora sorprendentemente trovato che è possibile ottenere da polimeri lineari amorfi delle alfa olefine e da copolimeri delle stesse, particolarmente da quelli contenenti etilene, elastomeri vulcanizzati aventi proprietà meccaniche ed elastiche ottime, se si esegue la reticolazione in presenza di certi composti insaturi polimerizzabili (anche se privi di gruppi funzionali fortemente polari) e di iniziatori radicalici, che possono essere anche presenti nel polimero di partenza sotto forma per esempio di gruppi perossidici o idroperossidici.

In seguito alla decomposizione dell'iniziatore radicalico o dei gruppi capaci di decomporci con un meccanismo radicalico presenti nel polimero di partenza, si possono formare nelle catene di quest'ultimo dei radicali liberi.

In presenza di un composto polimerizzabile, i radicali iniziano probabilmente delle reazioni di polimerizzazione dando luogo alla formazione di legami trasversali fra le catene del polimero o a formazione di ramificazioni nelle catene stesse, rispettivamente, a seconda che la reazione di terminazione della catena in accrescimento avvenga mediante un accoppiamento con un radicale situato su un'altra catena del polimero o mediante un altro radicale libero non legato a catene del polimero, quale può essere ad esempio un radicale fornito dall'iniziatore.

Le seguenti reazioni possono dare un'idea dello svolgersi delle reazioni qualora come composto polimerizzabile si usi lo stirolo:

CH 3

CH

5

20

8 25

90 30

95 35

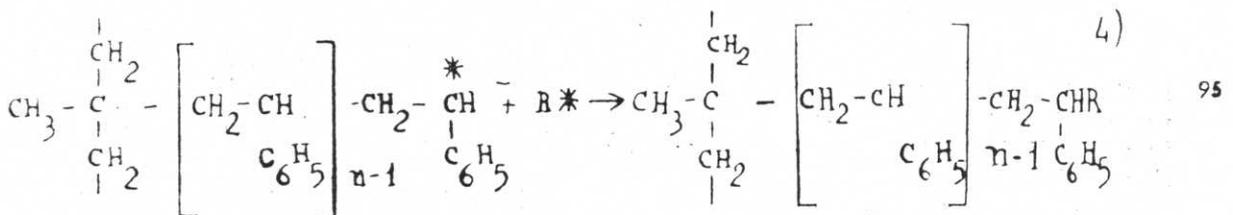
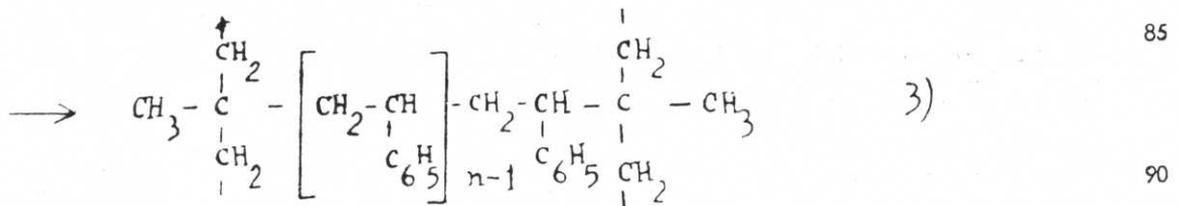
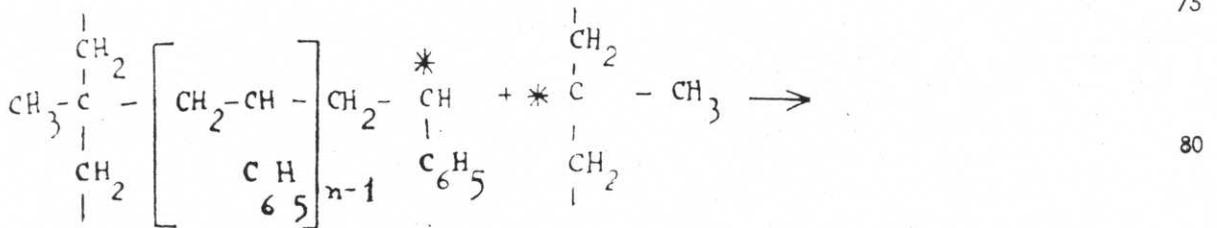
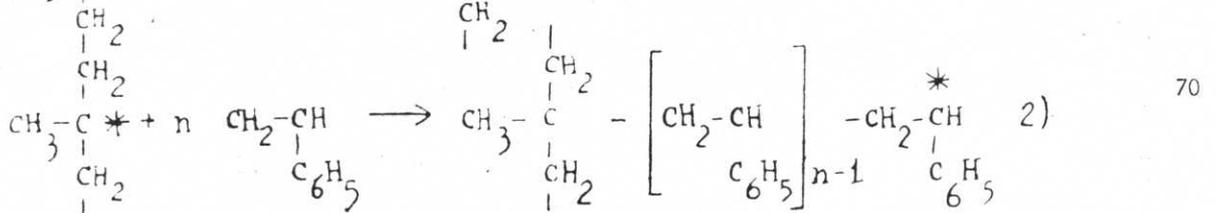
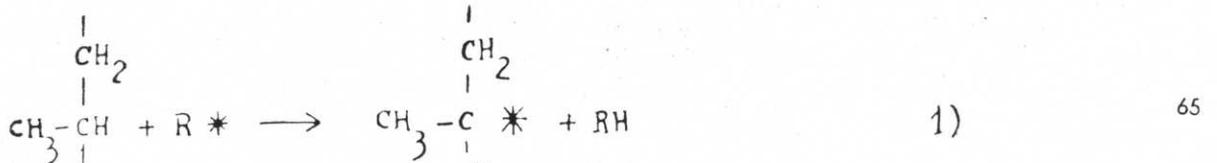
100 40

105 45

110 50

115 55

120 60



Nella reazione 4) si ha la formazione di una ramificazione, la terminazione avvenendo p. esempio ad opera di un radicale fornito dall'iniziatore. E' evidente che il prevalere di una delle due reazioni 3) o 4) determinerà le caratteristiche dell'elastomero ottenuto, che sono essenzialmente dipendenti dalla reticolazione secondo 3).

Se invece dello stirolo si impiega divinilbenzolo, è più probabile che una catena formata da quest'ultimo monomero, innestata sul copolimero in forza della reazione 2), a causa della doppia possibilità di polimerizzare del monomero, termini in un modo o nell'altro su un'altra catena del polimero, provocando la reticolazione. Usando divinilbenzolo anzichè stirolo, si possono infatti, a parità di concentrazione e delle altre condizioni di vulcanizzazione, ottenere elastomeri aventi migliori

caratteristiche meccaniche. Nella seguente tabella II riportiamo le principali caratteristiche meccaniche di vulcanizzati ottenuti da un copolimero come quello della tabella I impiegando rispettivamente stirolo e divinilbenzolo, usando come iniziatore radicalico il dicumilperossido (1 parte per 100 parti di copolimero) e vulcanizzando a 160°C per 30'.

TABELLA II

Stirolo parti per 100 parti di polimero	DVB (+) parti per 100 parti di polimero	Carico di rottura Kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 200 % all. Kg/cm ²
10	—	35	750	9
—	10	45	500	15
40	—	180	840	13
—	40	205	580	31

(+) DVB è una miscela contenente il 60,5%

TABELLA IV

DVB (+) per 100 parti di copolimero	Carico di rottura kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 200%
—	32	600	13
10	58	500	16
20	115	450	33
40	135	450	37

Vulcanizzazione a 160°C per 30'.

(+) DVB - miscela contenente 60,5% di divinilbenzolo, 15,4% di etilvinilbenzolo, 24,1% di idrocarburi aralchilici saturi.

Le caratteristiche degli elastomeri ottenuti secondo il procedimento del presente brevetto possono quindi essere variate in un ampio intervallo, a seconda della quantità e del tipo sia del composto polimerizzabile impiegato, che dell'iniziatore radicalico.

Come composti polimerizzabili si possono impiegare lo stirolo, il divinilbenzolo, il butadiene, l'isoprene, il dimetilbutadiene ed altri monomeri idrocarburi come pure le loro miscele.

Gli iniziatori radicalici possono essere scelti tra i perossidi, gli idroperossidi, i peracidi come ad esempio il dibenzoilperossido, il dicumilperossido, il tert-butilperossido, il clorobenzoilperossido, il tert-butilperbenzoato ecc.

I polimeri sostanzialmente saturi che possono essere usati nella preparazione degli elastomeri secondo la presente invenzione sono i polimeri lineari amorfi e a stereoblocchi delle alfa olefine alifatiche, particolarmente del propilene e del butene, ed i loro copolimeri con etilene, contenenti nella macromolecola fra il 20 e l'80% di etilene.

La miscelazione del composto polimerizzabile e dell'iniziatore radicalico con il polimero può essere fatta nei comuni mescolatori in uso per le gomme naturali e sintetiche, in condizioni di lavorazione (temperature, tempi etc.) che dipendono dal tipo di iniziatore radicalico e di composto polimerizzabile, come pure dalla loro concentrazione nella miscela col polimero.

Gli elastomeri ottenuti secondo il procedimento del presente trovato presentano moduli elastici iniziali piuttosto bassi con elevati carichi di rottura. La curva sforzo-allungamento è del tipo caratteristico dei prodotti che cristallizzano sotto stiro. E' da tener presente che i carichi di rottura elevati sono ottenuti senza alcuna aggiunta di cariche rinforzanti a differenza di quanto avviene con le gomme sintetiche note sino ad oggi.

La densità di questi elastomeri è sempre inferiore a 1 kg/dm³, il che può presentare

di divinilbenzolo, il 15,4% di etilvinilbenzolo, 24,1% di idrocarburi aralchilici saturi.

Il vantaggio di usare composti contenenti due o più doppi legami polimerizzabili è evidente; si può presumere che le ramificazioni formatesi in seguito a reazioni del tipo della 4) possono essere attivate di nuovo da radicali liberi ed aumenti così la probabilità che si formino reticolazioni.

Fra i composti aventi due o più doppi legami polimerizzabili che possono essere usati con vantaggio in questo processo di vulcanizzazione, citiamo il divinilbenzolo e il butadiene e suoi derivati.

E' da notare che anche con composti aventi un solo doppio legame polimerizzabile, come ad esempio lo stirolo, si possono ottenere da copolimeri etilene-propilene, del tipo di quello della tabella I, elastomeri vulcanizzati aventi proprietà meccaniche nettamente superiori a quelle dei vulcanizzati ottenuti con soli iniziatori radicalici (tab. III).

TABELLA III

DCP parti per 100 parti di copolimero	stirolo parti per 100 parti di copolimero	Carico di rottura kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo II. 200% alla kg/cm ²
3	—	25	400	15
3	40	105	620	17
2	—	32	600	13
2	40	165	750	15

E' presumibile che i radicali liberi presenti sulla catena in accrescimento del composto polimerizzabile (reazione 2) non siano in grado di determinare delle erazioni di scissione del polimero.

Il composto polimerizzabile, se presente in una concentrazione sufficientemente elevata, contribuisce perciò a diminuire la degradazione del polimero, poichè i radicali liberi presenti nelle catene di quest'ultimo vengono immediatamente catturati dal composto stesso prima che possano avvenire delle reazioni di scissione della catena polimerica.

E' possibile così avere diversi gradi di reticolazione variando la quantità di composto polimerizzabile in miscela col polimero, a parità di concentrazione dell'iniziatore radicalico. Riportiamo nella tabella IV le principali caratteristiche meccaniche di prodotti vulcanizzati usando, con un copolimero come quello della Tabella I, come composto polimerizzabile il divinilbenzolo a varie concentrazioni, e come iniziatore radicalico il dicumilperossido, nella concentrazione di 2 parti in peso per 100 parti di copolimero.

un gran
E' per
troddurre
per le
silicati.
gomme
giori e
Un a
loro tr
10 piego
incolor
Ciò
menti
vasta
15 quelle
traspa
Esem
23 Si
re et
so d
lare
200.0
25 te:
15.4
Si a
tilpe
L
30 pres
alla
otte
con
ese
35 am
di
ch
ca
40 al
m
E
45 P
u
e
l
50
55
60

un grande vantaggio per molteplici usi.

E' però possibile, qualora lo si desidera, introdurre le solite cariche rinforzanti in uso per le gomme quali ad es. ossidi metallici, silicati, silice, nerofumo etc., ottenendo così gomme aventi moduli elastici iniziali maggiori e miglior resistenza all'abrasione.

Un altro vantaggio di queste gomme è la loro trasparenza, che permette il loro impiego negli usi dove siano richieste gomme incolori.

Ciò permette anche di incorporare pigmenti coloranti, in modo da ottenere una vasta gamma di colori, dalle tinte tenui a quelle forti, potendosi conservare inoltre la trasparenza dell'elastomero.

Esempio 1

2. Si mescolano 100 p di un copolimero lineare etilene-propilene contenente il 43% in peso di propilene, ed avente un peso molecolare determinato viscosimetricamente di circa 200.000, con 20 p di una miscela contenente: divinilbenzolo: 60,5%, etilvinilbenzolo: 15,4%, idrocarburi arilalchilici saturi: 24,1%. Si aggiungono quindi 2,4 p di di-terziariobutilperossido e si omogeneizza per 10 minuti.

3. La miscela viene poi vulcanizzata in una pressa a stampi chiusi, per 20 minuti a 200°C alla pressione di circa 70 kg/cm². Dalla foglia ottenuta si ricavano dei provini tipo D, secondo le norme ASTM D412-51T, su cui si eseguono le prove meccaniche a temperatura ambiente e con velocità di allontanamento di morstti di 50 mm/min.

Il vulcanizzato ha le seguenti caratteristiche:

40	carico di rottura (kg/cm ²)	125
	allungamento a rottura %	720
	modulo a 200% (kg/cm ²)	15

Esempio 2

45. Si mescolano 100 p del copolimero etilene-propilene di cui all'esempio 1, con 20 p di una miscela contenente: divinilbenzolo 60,5%, etilvinilbenzolo 15,4%, idrocarburi arilalchilici saturi 24,1%. Si aggiungono quindi 2 p di dicumilperossido e si omogeneizza per 10 minuti.

La miscela viene vulcanizzata in una pressa a stampi chiusi per 30 minuti a 160°C, alla pressione di circa 70 kg/cm².

55. Il vulcanizzato ha le seguenti caratteristiche meccaniche, determinate come descritto nell'esempio 1:

60	carico di rottura kg/cm ²	114
	allungamento a rottura %	440
	modulo a 200% kg/cm ²	33

Esempio 3

Si mescolano 100 p del copolimero etilene-propilene di cui all'esempio 1 con 20 p di una miscela contenente: divinilbenzolo 60,5%, etilvinilbenzolo 15,4%, idrocarburi arilalchilici saturi 24,1%. Si aggiungono quindi 20 p di nerofumo MPC e 2 p di dicumilperossido e si omogeneizza per 15 minuti.

La miscela viene vulcanizzata in una pressa a stampi chiusi per 30 min. a 160°C, alla pressione di circa 70 kg/cm².

Il vulcanizzato ha le seguenti caratteristiche meccaniche determinate come descritto nell'esempio 1:

	carico di rottura kg/cm ²	166
	allungamento a rottura %	420
	modulo a 200% kg/cm ²	49

Esempio 4

Si mescolano 100 parti del copolimero etilene-propilene di cui all'esempio 1 con 40 p di una miscela contenente: divinilbenzolo 60,5%, etilvinilbenzolo 15,4%, idrocarburi arilalchilici saturi 24,1%. Si aggiungono quindi 3 p di dicumilperossido e si omogeneizza per 10 minuti.

La miscela viene vulcanizzata in una pressa a stampi chiusi per 30 min. a 160°C, alla pressione di circa 70 kg/cm².

Il vulcanizzato ha le seguenti caratteristiche meccaniche, determinato come descritto nell'esempio 1:

	carico di rottura kg/cm ²	128
	allungamento a rottura %	345
	modulo a 200% kg/cm ²	56

Esempio 5

Si mescolano 100 p del copolimero etilene-propilene di cui all'esempio 1 con 40 p di una miscela contenente: divinilbenzolo 60,5%, etilvinilbenzolo 15,4%, idrocarburi arilalchilici saturi 24,1%. Si aggiunge quindi 1 p di dicumilperossido e si omogeneizza per 10 minuti.

Detta miscela viene vulcanizzata in una pressa a stampi chiusi per 30 min. a 160°C, alla pressione di circa 70 kg/cm².

Il vulcanizzato ha le seguenti caratteristiche meccaniche, determinato come descritto nell'es. 1:

	carico di rottura kg/cm ²	206
	allungamento a rottura %	575
	modulo a 200% kg/cm ²	31

Esempio 6

Si mescolano 100 p di un copolimero li-

neare etilene-propilene, contenente il 57% in peso di propilene ed avente un peso molecolare di circa 200.000, con 40 p di stirolo. Si aggiunge quindi 1 p di dicumilperossido e si omogeneizza per 10 minuti.

Detta miscela viene vulcanizzata in una pressa a stampi chiusi per 30 minuti a 160°C, alla pressione di circa 70 kg/cm². che meccaniche, determinate come descritto nell'esempio 1:

carico di rottura kg/cm ²	178
allungamento a rottura %	845
modulo a 200% kg/cm ²	13

Esempio 7

Si mescolano 100 p del copolimero etilene-propilene di cui all'esempio 6 con 40 p di stirolo. Si aggiungono quindi 2 p di dicumilperossido e si omogeneizza per 10 minuti.

Detta miscela viene quindi vulcanizzata in una pressa a stampi chiusi per 30 min. a 160°C alla pressione di 70 kg/cm².

Il vulcanizzato ha le seguenti caratteristiche meccaniche, determinate come descritto nell'esempio 1.

carico di rottura kg/cm ²	166
allungamento a rottura %	755
modulo a 200% kg/cm ²	15

RIVENDICAZIONI

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

2) Elastomeri come da rivendicazione 1, co-

stituiti essenzialmente dalla combinazione di una sostanza polimera sostanzialmente amorfa scelta fra i polimeri lineari del propilene e del butene, ed i copolimeri di dette olefine fra loro e/o con etilene, con un idrocarburo alifatico o aromatico contenente nella molecola almeno un doppio legame tra atomi di carbonio, e capace di reagire con detta sostanza polimera in presenza di un attivatore agente con meccanismo madicalico.

3) 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.

4) Elastomeri come da rivendicazione precedente, caratterizzati dal fatto che uno dei sostituenti agli atomi di carbonio terziari è il metilene.

5) Elastomeri come da rivendicazioni precedenti, in cui l'idrocarburo combinato con la sostanza polimera è scelto fra: stirolo, divinilbenzolo, butadiene e prodotti di sostituzione di quest'ultimo.

6) Procedimento per la preparazione degli elastomeri di cui alle precedenti rivendicazioni, consistente nel miscelare intimamente la sostanza polimera di partenza con un iniziatore radicalico e con l'idrocarburo a temperatura compresa fra 30 e 70°C, e nel vulcanizzare poi la miscela in una pressa a temperatura superiore a quella di miscelazione.

7) Procedimento come da rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che la vulcanizzazione è condotta a 100-250°C.

8) Procedimento come da rivendicazione 6, in cui l'iniziatore radicalico è scelto fra i perossidi e gli idroperossidi organici.

9) Procedimento come da rivendicazione 6 in cui per 100 parti in peso di sostanza polimera di partenza si usano 0,5-10 parti di iniziatore radicalico e 5-40 parti di idrocarburo.