

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 se, 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 <sup>2</sup>	Allungamento a rottura %	Modulo al 200% all. Kg./cm <sup>2</sup>
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

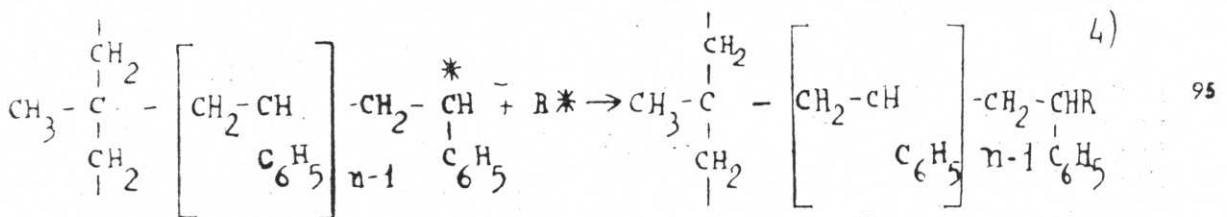
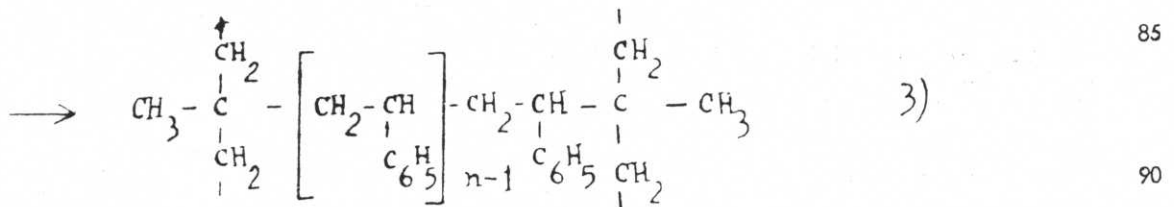
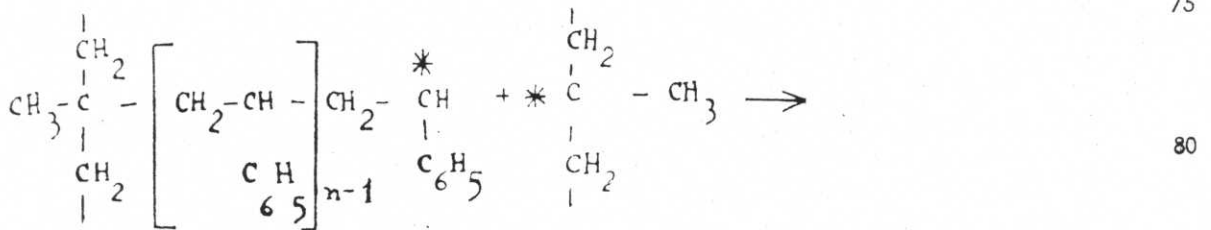
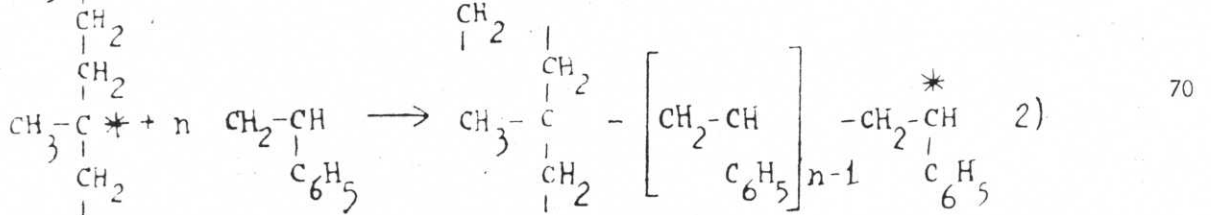
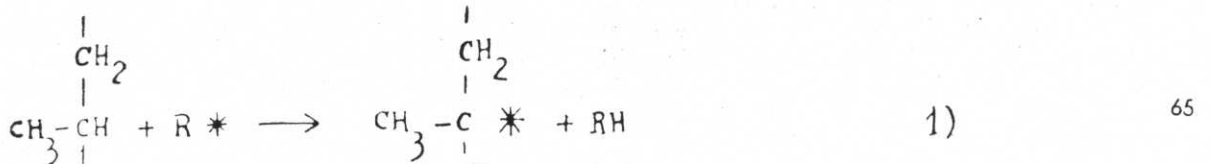
40

105

110

115

120



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 <sup>2</sup>	Allungamento a rottura %	Modulo al 200 % all. Kg/cm <sup>2</sup>
10	—	35	750	9
—	10	45	500	15
40	—	180	840	13
—	40	205	580	31

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

