





9446

C 08 d

Descrizione del trovato avente per titolo:

" Elastomeri da polimeri a stereoblocchi delle  $\alpha$ -olefine,  
e procedimento per la loro preparazione "

a nome della MONTICATINI, SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA  
MINIERARIA E CHIMICA.

26.6.57  
15.9.58

\*\*\*\*\*

Il presente brevetto si riferisce ad un nuovo tipo di pro-  
dotti aventi proprietà elastomeriche, ed alla loro produzio-  
ne a partire da certi polimeri delle alfa-olefine, partico-  
larmente del butene.

582004

Come è noto, si chiamano normalmente elastomeri quelle so-  
stanze che sono capaci di sostenere allungamenti elevati  
senza subire sensibili deformazioni permanenti. Questo par-  
ticolare tipo di allungamento elastico ( "long range elasti-  
city" ) è caratteristico di un numero abbastanza limitato  
di polimeri idrocarburici sostanzialmente amorfi, ed è essen-  
zialmente legato alle variazioni entropiche connesse con l'e-  
stensibilità delle catene polimeriche.

Le proprietà eccezionali della gomma naturale vulcanizzata,  
che è essenzialmente amorfa allo stato non stirato, vengono  
però attribuite alla sua capacità di cristallizzare parzial-  
mente quando viene stirata. Le gomme non caricate hanno bas-  
si moduli elastici iniziali, carichi di rottura elevati ed  
allungamenti a rottura superiori al 500%. La premessa indi-  
spensabile per ottenere delle gomme elastiche è che i polime-

ri di partenza siano costituiti da lunghe catene polimeriche vulcanizzabili, cioè capaci di formare fra loro mediante reazioni chimiche dei legami trasversali, quali ad es. quelli che si possono ottenere dai polimeri insaturi delle diolefine, per trattamento con zolfo, cloruro di zolfo, perossidi etc.

L'ottenimento di elastomeri dai polimeri lineari sostanzialmente saturi delle alfa-olefine incontra maggiori difficoltà, perchè non solo occorre disporre di polimeri sostanzialmente amorfi, lineari, ad alto peso molecolare, ma occorre anche adottare dei metodi di vulcanizzazione speciali, a causa della minore reattività dei polimeri di partenza.

Il polietilene ad es., che è un polimero cristallino, la cui cristallinità dipende dal metodo usato per la sua preparazione, e che si aggira sul 40-70% per quello ottenuto ad alta pressione e sul 70-90% per quello ottenuto a bassa pressione, non presenta di per sé proprietà di elastomero. Nelle condizioni normali è un materiale plastico, che mostra moduli elastici iniziali piuttosto elevati ed un allungamento plastico a rottura del 600-800%, quasi totalmente irreversibile.

La sua trasformazione in gomma può essere realizzata secondo procedimenti noti attraverso due reazioni chimiche: la clorosolfonazione e la vulcanizzazione.

La prima reazione viene normalmente effettuata sul polimero mantenuto in sospensione od in soluzione diluita, operando

con cloro ed anidride solforosa o con cloruro di solforile.

Gli effetti utili di questa reazione sul polimero sono di due tipi:

1)- l'introduzione di gruppi Cl più voluminosi dell'idrogeno disturba la cristallinità, trasformando il polimero in un prodotto sostanzialmente amorfo, capace quindi di deformarsi sotto l'azione di carichi relativamente bassi;

2)- l'introduzione di gruppi SO<sub>2</sub> Cl di natura acida, capaci di reagire con composti basici, quali ad es. ossidi metallici, diammine, rende possibile la vulcanizzazione con la formazione di legami trasversali fra le catene polimeriche.

Il tenore in cloro che è necessario introdurre nel polietilene per diminuire in modo considerevole la cristallinità del polimero dipende essenzialmente dalla cristallinità del prodotto di partenza, e può variare tra il 20 e il 30% nel caso del polietilene ottenuto ad alta pressione e tra il 30 e il 45% per quello ottenuto a bassa pressione.

Gli elastomeri ottenuti in questo modo, dopo vulcanizzazione con ossidi metallici presentano in genere moduli elastici iniziali piuttosto elevati, con carichi di rottura dell'ordine di 100-150 kg/cm<sup>2</sup>. In genere essi, dato l'alto tenore di gruppi Cl presenti, non cristallizzano sotto sforzo e non sopportano carichi elevati senza rompersi e deformarsi in modo permanente.

Elastomeri aventi proprietà sensibilmente migliori di quelle

sopradette si possono ottenere per es. secondo il brevetto italiano: 537.429, dom. di brev.ital. 6043 del 20.4.56; dom. di brev.ital. 6134 del 24.4.56, se come materiale di partenza si usano dei polimeri e copolimeri saturi sostanzialmente amorfi delle alfa-olefine, ad es. propilene e butilene. Questi polimeri, rispetto al polietilene, presentano il vantaggio che la clorosolfonazione può essere fatta con quantità minime di cloro, e clorodimeno, si ottengono dei prodotti che, vulcanizzati con agenti basici, forniscono gomme elastiche aventi bassi moduli elastici iniziali e discreti carichi di rottura (sino a  $100 \text{ kg/cm}^2$ ). Tali risultati si ottengono introducendo nella clorosolfonazione tenori piuttosto bassi di cloro e zolfo (ad es. 1-6% Cl e 0,5-3% S). Con procedimenti di clorosolfonazione si possono così ottenere elastomeri partendo da polimeri olefinici cristallini, con l'introduzione di grandi quantità di cloro, mentre nel caso dei polimeri amorfi sono sufficienti bassi tenori di cloro.

E' stato ora sorprendentemente trovato che è possibile ottenere elastomeri aventi ottime, ed in alcuni casi eccezionali, proprietà meccaniche ed elastiche, anche per semplice alogenazione di certi omopolimeri delle alfa-olefine sostanzialmente saturi aventi una cristallinità del 40-50%, dovuta alla presenza di catene aventi struttura isotattica. I polimeri più adatti allo scopo sono quelli del butilene ed alcuni

**MONTecatini**  
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica





tipi di polimeri del propilene, particolarmente i polimeri ricchi di stereoblocchi ottenuti per polimerizzazione con catalizzatori stereospecifici, secondo i procedimenti brevettati dalla richiedente.

Il polipropilene ed il polibutilene presentano normalmente allo stato cristallino una struttura caratterizzata da una simmetria ad elica ternaria della catena principale, con un periodo di identità di  $6,5 \text{ \AA}$ . Il polibutilene è però polimorfo e può presentarsi, se ottenuto in particolari condizioni, ad es. per rapido raffreddamento del materiale fuso o da sue soluzioni, in forme aventi un diverso periodo di identità e pertanto una diversa forma spiralizzata della catena avente simmetria diversa dalla ternaria.

Tale si differenzia dalla forma avente simmetria ternaria della catena perchè è caratterizzata da una contrazione in senso longitudinale della catena stessa, corrispondente ad un numero di unità monomere maggiore di 3 per ogni passo della spirale, e da un periodo di identità maggiore lungo l'asse della catena.

Tale forma non è normalmente stabile e si trasforma facilmente, anche a temperatura ambiente, in quella caratterizzata da una catena avente simmetria ternaria. Tale trasformazione è facilitata se il materiale viene sottoposto a sollecitazioni meccaniche di stiratura.

È stato ora trovato che la modificazione cristallina normal-

mente instabile diventa stabile qualora il polimero venga alogenato introducendo, per es. nel caso del cloro, quantità in peso di alogeno inferiori all'8%. Aumentando la quantità di cloro, si ha una progressiva diminuzione della cristallinità, che per tenori dell'8-12%, viene in parte ricuperata per stiro.

Nei prodotti a più basso tenore medio di cloro possono coesistere le due forme cristalline. Le proprietà meccaniche sono notevolmente influenzate dalla possibilità di coesistenza delle due forme cristalline a diversa simmetria, dalla loro relativa stabilità in funzione del tenore di cloro e dal fatto che sotto stiro prevale la forma a simmetria ternaria. Ciò è probabilmente la causa delle singolari proprietà elastiche dei polibutileni clorurati. È stato infatti trovato che, clorurando con tenori diversi di cloro un polibutilene ricco in polimero isotattico, quale ad es. quello che si ottiene come residuo all'estrazione con cloruro di metilene, di un polibutilene greggio ottenuto per es. per polimerizzazione con catalizzatori da composti di metalli di transizione e alluminio alchili, si ottengono prodotti aventi caratteristiche molto diverse da quelle del polimero di partenza e che dipendono dalla quantità di cloro introdotto. Infatti il polibutilene residuo all'estrazione con cloruro di metilene è un materiale plastico, avente moduli elastici relativamente elevati e allungamenti a rottura del 300-400% di tipo plas-

stico, in massima parte irreversibile. Introducendo nella catena polimerica tenori relativamente bassi di cloro (8-12%) si ottengono dei prodotti che hanno moduli iniziali più bassi di quelli del polimero non trattato, allungamenti a rottura del 600-700% in buona parte reversibili, e carichi di rottura dello stesso ordine del polimero iniziale.

Con una lamina di polibutene clorurato all'8-12% in cloro, prestirata fino al 600% di allungamento e poi rilasciata, è così possibile ottenere dei carichi di rottura di 1000-1200 Kg/cm<sup>2</sup> sulla sezione stirata, con un allungamento elastico del 100% e anche maggiore, completamente reversibile.

Carichi di rottura ancora più elevati si ottengono estendendo un filo di polibutene clorurato e stirandole 5 o 6 volte la sua lunghezza iniziale. Si ottengono in questo modo fili aventi un carico di rottura di 3-4 g/den ed allungamenti del 100-150% completamente reversibili.

Se la clorurazione del polibutene residuo all'estrazione con cloruro di metilene viene condotta fino ad avere un tenore in cloro del 15-20% in peso, si ottiene un prodotto che presenta una curva carico-allungamento tipica di un elastomero.

Infatti il materiale presenta moduli elastici iniziali poco elevati (modulo al 100% di allungamento inferiore a 20 Kg/cm<sup>2</sup>), allungamenti a rottura del 500-700%, carichi di rottura superiori a 100 Kg/cm<sup>2</sup> e deformazioni residue dopo rottura inferiori al 50%.



E' da notare che queste caratteristiche tipiche di un elastomero sono qui presentate da un polimero lineare sostanzialmente saturo, le cui macromolecole non sono legate tra di loro da alcun legame trasversale. Il polibutene la cui cristallinità è stata parzialmente o totalmente distrutta mediante l'introduzione del cloro, può cristallizzare quando venga stirato. Questa cristallizzazione sotto stiro corrisponde all'azione di un agente vulcanizzante, dando luogo ad elevati carichi di rottura. La cristallizzazione ottenuta sotto stiro è però poco stabile e, quando il prodotto stirato viene rilasciato, essa tende a scomparire, dando un prodotto amorfo che tende a ritornare alla propria configurazione iniziale.

Il polibutene clorurato, non avendo legami trasversali che formano un reticolo tridimensionale, come i normali elastomeri, rimane essenzialmente un materiale termoplastico. Infatti si può ristampare a temperature tra 120 e 160°C più volte, mentre le caratteristiche del prodotto rimangono inalterate. Variando il tenore in cloro tra il 5% e il 25% è così possibile ottenere da un polibutene cristallino una vasta gamma di prodotti termoplastici, aventi buone caratteristiche meccaniche e caratterizzati da un elevato allungamento elastico reversibile.

L'elasticità dei prodotti può essere accentuata aggiungendo sostanze basiche che sono capaci di formare legami trasversa-

**MONTecatini**  
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica



li deboli tra gli atomi di cloro di diverse catene polimere.

L'aggiunta di queste sostanze basiche come diammine, ossidi metallici etc. agisce inoltre anche da stabilizzante, impedendo lo sviluppo di acido cloridrico che si può avere durante lo stampaggio. Per questa azione stabilizzatrice sono efficaci anche i comuni stabilizzanti in uso per il cloruro di polivinile.

Esempio 1 -

50 g di un polibutene a stereoblocchi, residuo all'estrazione di un polibutene lineare greggio con cloruro di metilene bollente, e avente un peso molecolare di 150.000, vengono sciolti in 1000 cc di tetracloruro di carbonio. Nella soluzione riscaldata a 50°C si introduce una corrente di cloro gascoso di 5 Nl/h; la clorurazione del polimero viene attivata irradiando la soluzione con una lampada ad incandescenza da 300 Watt.

Dalla soluzione vengono effettuati diversi prelievi in corrispondenza di tempi diversi di reazione; il polimero clorurato viene precipitato mediante coagulazione con eccesso di metanolo e quindi essiccato a pressione ridotta alla temperatura di 60°C.

In corrispondenza dei vari prelievi si ottengono polibuteni clorurati con i seguenti tenori in cloro:

-----  
-----

Campione	Tempo di reazione	Tenore in cloro nel polibutene, % in peso
I	45 min.	8,9
II	60 "	11,3
III	90 "	17,3
IV	105 "	19,7
V	135 "	23,0
VI	150 "	28,3

Dai polibuteni clorurati così ottenuti vengono ricavate delle lamine, per stampaggio in una pressa verticale a piattini paralleli, alla temperatura di 120-160°C. Da queste lamine si ricavano, mediante fustelle, provini tipo D per le prove di trazione secondo le norme ASTM D 412 51 T. Le prove di trazione vengono eseguite con una velocità di allontanamento dei morsetti di 50 mm/min. Si ottengono i seguenti risultati:

Campione	Carico di rottura Kg/cm <sup>2</sup>	Allungamento a rottura %	Modulo al 200% all. Kg/cm <sup>2</sup>
I	250	645	28
II	240	730	28
III	150	680	16
IV	130	600	15
V	120	430	39
VI	100	300	70
polibutene tal quale	250	320	160

Nelle fig. 1,2,3 sono rispettivamente riportate le curve sforzo-allungamento relativi ai campioni I,IV, e VI.

Dalla lastrina ottenuta stampando il campione II si ricavano delle strisce, che vengono sottoposte ad uno stirò preliminare del 600% e poi rilasciate. Da queste strisce prestirate vengono ricavati provini per le prove di trazione; si ottengono i seguenti risultati:

Carico di rottura	1100-1200 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	120-130%
deformazione residua dopo rottura	5-6%

La curva sforzo-allungamento è riportata in fig. 4.

#### Esempio 2 -

25 g di un polibutene, residuo all'estrazione di un polibutene lineare greggio con cloruro di metilene ed avente un peso molecolare di 250.000, vengono disciolti in 500 cc di tetracloruro di carbonio. Nella soluzione riscaldata a 50°C si introduce una corrente di cloro gassoso (2,5 Nl/h) per 90 minuti, attivando la clorurazione mediante irradiazione con una lampada ad incandescenza da 200 Watt. Il polimero clorurato viene coagulato, versando la soluzione in un eccesso di metanolo, e successivamente essiccato a pressione ridotta alla temperatura di 65°C; esso contiene il 17% in peso di cloro.

Da questo polibutene clorurato, per stampaggio in pressa a 130-150°C si ottengono provini per le prove di trazione, come nell'ez. 1.

Essi hanno le seguenti caratteristiche: (provine non stirate)

Carico di rottura 100 - 120 Kg/cm<sup>2</sup>

Allungamento a rottura 800 %

Modulo al 200% allungamento 6 Kg/cm<sup>2</sup>

Esempio 3 -

10 g di un estratto eptanico di un polipropilene lineare greggio avente un peso molecolare di 70.000, costituite da macromolecole a stereoblocchi, vengono sciolti in 200 cc di tetracloruro di carbonio. Nella soluzione riscaldata a 50°C si introduce quindi una corrente di cloro gassoso di 1 Nl/h, per 90 minuti, attivando la reazione mediante la luce di una lampada ad incandescenza da 200 Watt. Alla fine il polimero che contiene il 18,3% in peso di cloro, viene coagulato con eccesso di metanolo, ed essiccato a pressione ridotta alla temperatura di 65°C.

Dalla lamina ottenuta per stampaggio a 150°C si ottengono i provini per le prove di trazione, che danno i seguenti risultati:

Carico di rottura 95 - 100 Kg/cm<sup>2</sup>

Allungamento a rottura 600 - 700%

Modulo al 200% 10 - 12 Kg/cm<sup>2</sup>

Lo stesso polipropilene non clorurato ha le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura 200 Kg/cm<sup>2</sup>

Allungamento a rottura 600 - 700 %

MONTECATINI  
Soc. Per. per l'Industria Mineraria e Chimica

*Frank*

*12*

Modulo al 200%

50 - 55 Kg/cm<sup>2</sup>

Esempio 4 -

10 g di un polibutilene residuo all'estrazione con cloruro di metilene, come quello dell'es. 2, vengono sciolti in 300 cc di tetracloruro di carbonio. Alla soluzione, mantenuta a 50°C, si aggiungono g 3 di bromo e g 0,1 di perossido di benzoina, come catalizzatore della reazione di bromurazione. Dopo 90 minuti si precipita il polibutene bromurato che contiene l'8% in peso di bromo, versandola la soluzione in un eccesso di metanolo ed essicando il polimero a pressione ridotta a 65°C. Il polimero stampato a 150°C presenta le seguenti caratteris-

tiche:

Carico di rottura	300 Kg/cm <sup>2</sup>
Allungamento a rottura	580 %
Modulo al 200%	16 Kg/cm <sup>2</sup>

R I V E N D I C A Z I O N I

- 1)- Elastomeri costituiti sostanzialmente da polimeri a stereoblocchi delle alfa-olefine alifatiche, contenenti atomi di alogeno.
- 2)- Elastomeri come da riv. 1, contenenti dal 2 al 30% in peso di cloro, caratterizzati da comportamento termoplastico e dalla capacità di subire per stiro una cristallizzazione reversibile.
- 3)- Elastomeri come da riv. 1, ottenuti da polimeri a stereoblocchi del butene-1, e contenenti dal 2 al 12% in peso



di cloro, caratterizzati dal fatto che, se prestirati ad una lunghezza 5-6 volte quella iniziale, presentano bassi moduli iniziali, carichi di rottura superiori a  $1000 \text{ Kg/cm}^2$  sulla sezione stirata e allungamenti a rottura del 100-200%.

4)- Elastomeri come da riv. 1, ottenuti da polimeri a stereoblocchi del propilene o butene-1, e contenenti dal 12 al 30% in peso di cloro, caratterizzati da bassi moduli iniziali, da carichi di rottura dell'ordine di  $100 \text{ Kg/cm}^2$  ed allungamenti a rottura del 600-800%.

5)- Procedimento per ottenere elastomeri come da riv. 1, consistente nel sottoporre un polimero a stereoblocchi di un'alfa-olefina alifatica, come il propilene e il butene-1, a peso molecolare comprese tra 50.000 e 300.000, disciolte in tetracloruro di carbonio, all'azione di cloro o bromo a temperature comprese fra 50 e  $100^\circ\text{C}$  e sotto l'azione della luce, e nel precipitare poi il polimero alogenato dalla soluzione mediante coagulazione con un non-solvente.

Milano, 26 GIU. 1957



**MONTECATINI**  
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

*Agnat*

*60*

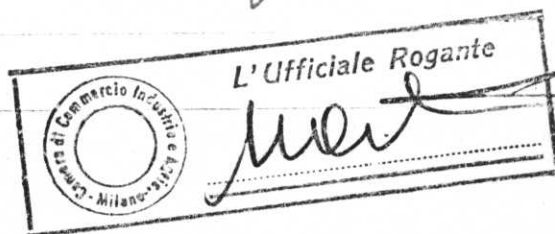


Fig. 1

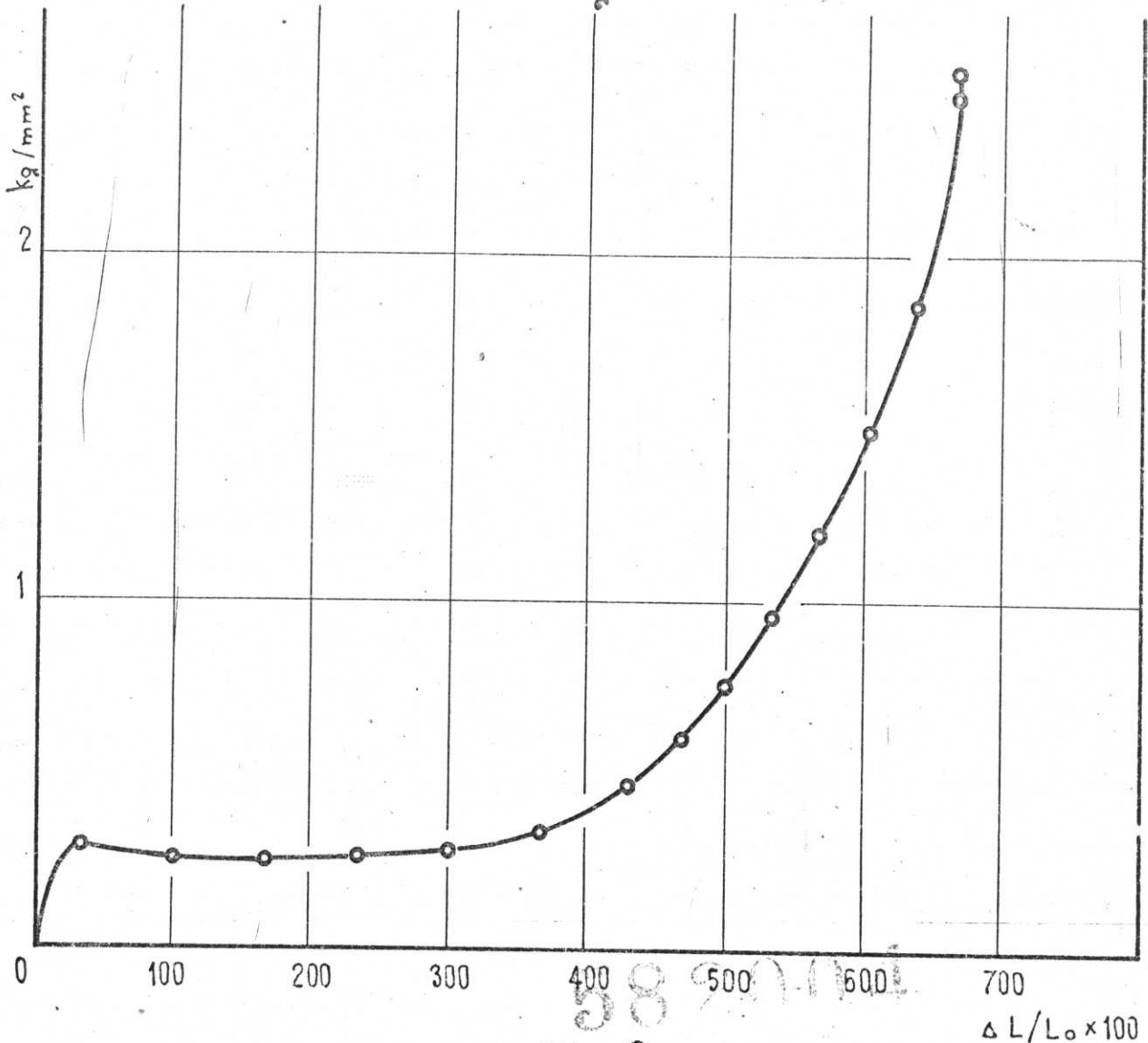
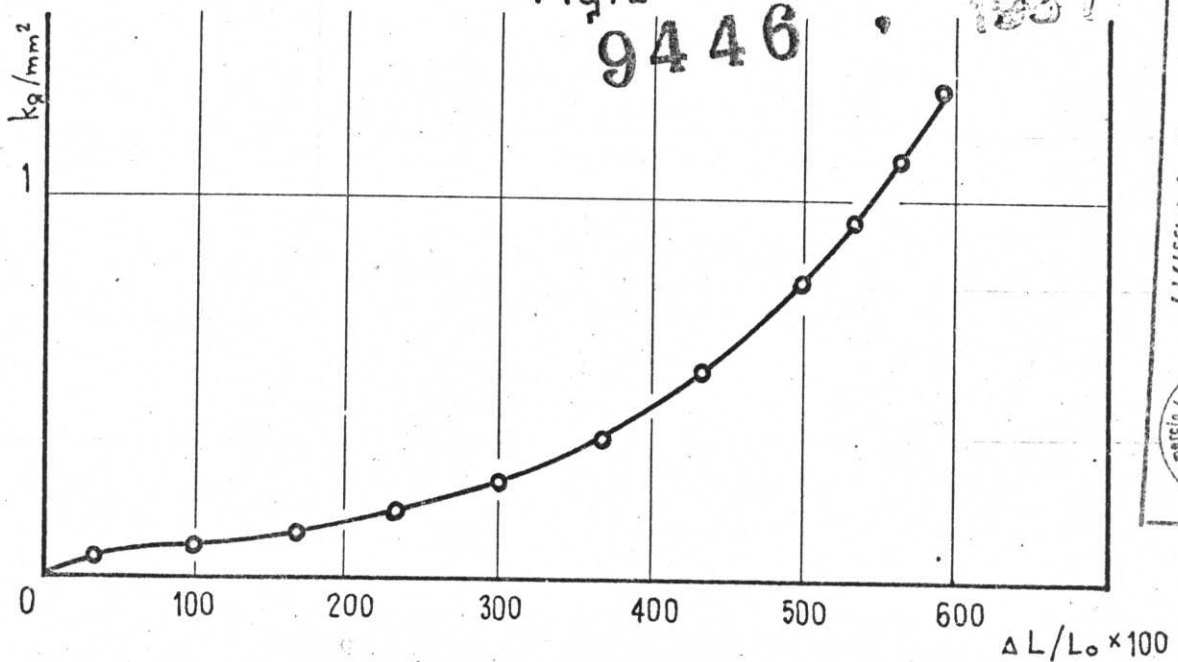


Fig. 2



58 20 11600

9446

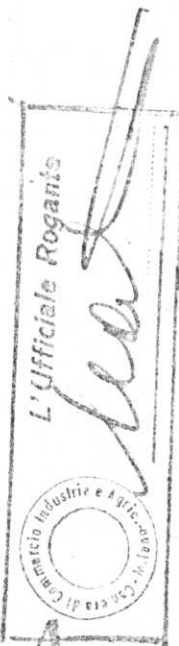
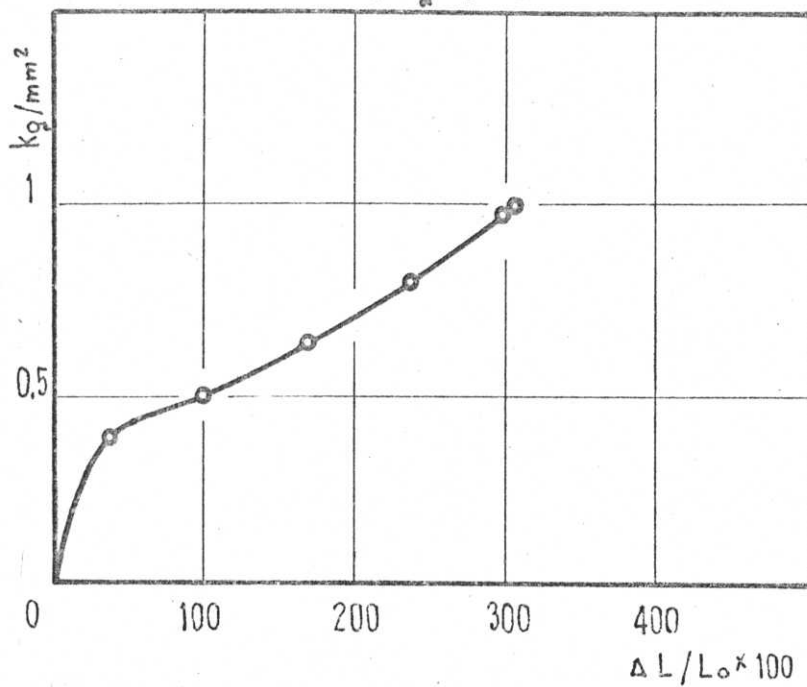
1257

L'Ufficiale Rogante  
*[Signature]*  
C.A.M. - C.A.A. - C.A.P. - C.A.T. - C.A.V. - C.A.Z. - C.A.M. - C.A.A. - C.A.P. - C.A.T. - C.A.V. - C.A.Z.



**MONTECATINI**  
Sec. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

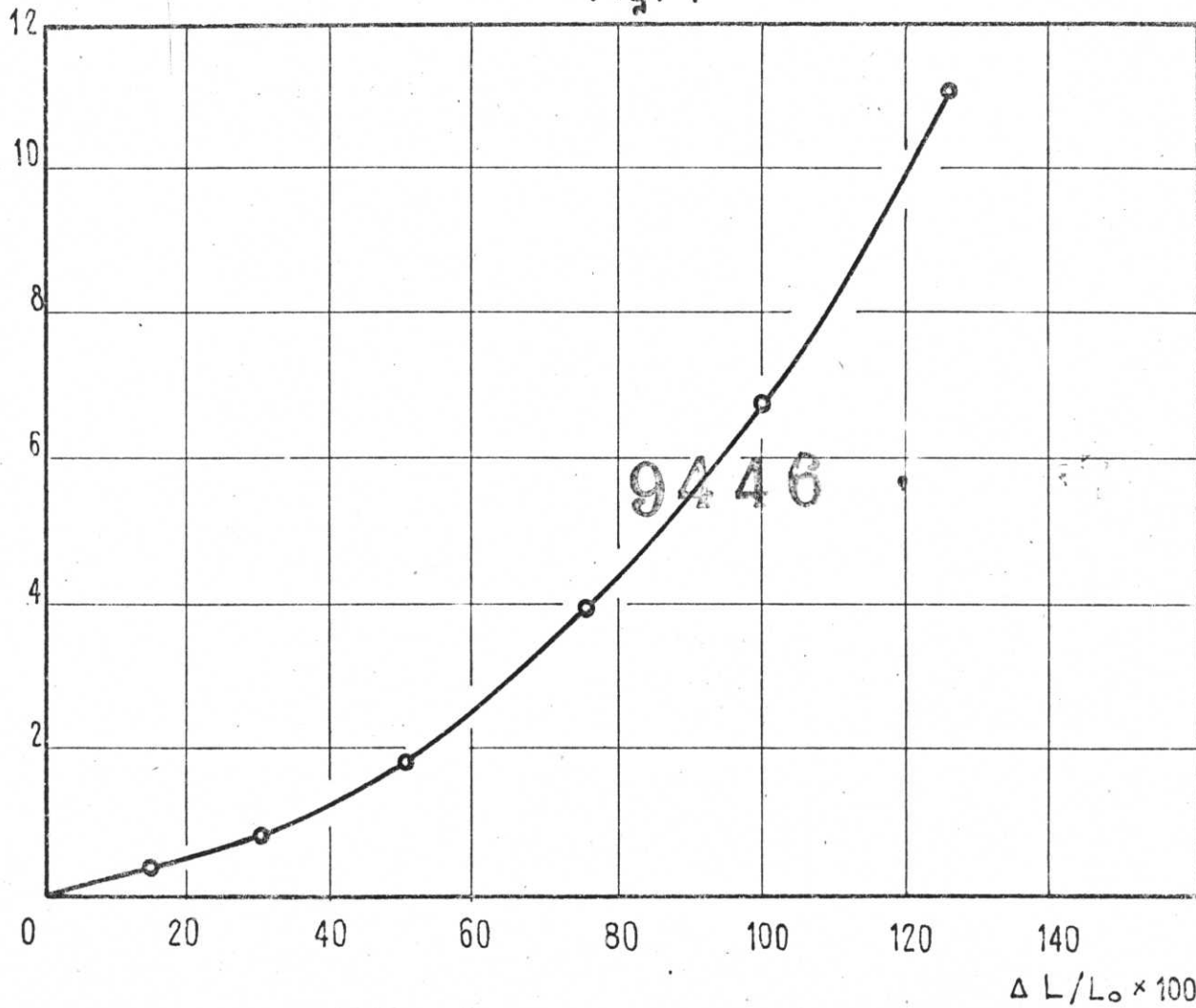
Fig. 3



kg/mm<sup>2</sup>

Fig. 4

582004



9446



**MONTECATINI**  
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica