

REPUBBLICA ITALIANA
 Ministero
 dell'Industria e del Commercio
 UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
 per Invenzioni, Modelli e Marchi

**BREVETTO PER INVENZIONE
 INDUSTRIALE 600723**

1° completivo al brevetto n. 574.913

Classe

C08d2

u 141/A

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

Inventori designati: Giulio Natta, Giovanni Crespi e Giancarlo Borsini

Data di deposito: 23 luglio 1957

Data di concessione: 15 dicembre 1959

**Perfezionamento nel procedimento per ottenere elastomeri per
 vulcanizzazione di polimeri e copolimeri sostanzialmente amorfi
 di alfa-olefine**

Nel brevetto principale è stato rivendicato un processo per ottenere elastomeri vulcanizzati da polimeri e copolimeri sostanzialmente saturi ed amorfi delle alfa-olefine mediante vulcanizzazione in presenza di composti insaturi, contenenti nella loro molecola gruppi funzionali di natura acida, capaci di reagire con le sostanze polimere sopradette, in presenza di attivatori che agiscono con un meccanismo a radicali liberi.

E' stato pure riportato che si possono ottenere elastomeri aventi migliori proprietà meccaniche ed elastiche qualora, oltre alle sostanze sopradette, si aggiungano nella miscela piccole quantità di sostanze basiche polivalenti, come ossidi metallici, diammine etc.

Dallo schema di reazioni, riportato nel brevetto principale, a spiegazione del processo di reticolazione del polimero, è evidente che nell'elastomero vulcanizzato sono presenti due tipi di legami trasversali e precisamente: 1) legami trasversali carbonio-carbonio dovuti a reazioni di accoppiamento di radicali liberi presenti sulle catene del polimero; 2) legami trasversali di tipo ionico dovuti alla reazione di salificazione dei gruppi acidi innestati sulla catena del polimero con sostanze basiche polivalenti.

Gli elastomeri che si ottengono vulcanizzando la miscela dei polimeri e copolimeri delle alfa-olefine con l'iniziatore radicalico, il composto insaturo avente grup-

pi funzionali acidi e la sostanza basica polivalente nelle adatte proporzioni, mostrano già caratteristiche meccaniche ed elastiche buone.

Dato che si tratta di un sistema a più componenti, la possibilità di innesto del composto insaturo sulle catene del polimero può essere notevolmente ridotta e la vulcanizzazione, quali, ad esempio, la salificazione del composto insaturo avente gruppi funzionali di natura acida con la sostanza basica, la reazione dell'iniziatore radicalico con il composto insaturo, le reazioni di scissione del polimero con conseguente degradazione etc. Queste reazioni possono diminuire considerevolmente la resa in polimero innestato, rispetto al composto insaturo introdotto nella miscela, ed inoltre possono portare alla formazione di composti che funzionano da carica inerte o diluente, diminuendo le caratteristiche meccaniche ed elastiche del prodotto finale.

E' stato anche osservato che l'aggiunta di nerofumo, di antiossidanti, di peptizzanti e di inibitori radicalici, in genere porta alla formazione di elastomeri con proprietà meccaniche ed elastiche nettamente inferiori. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che queste sostanze tendono a bloccare i radicali liberi presenti sulle catene del polimero diminuendo sia l'innesto del composto insaturo sulle catene del polimero, sia la formazione di legami trasversali per accoppiamento di due ra-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

dicali liberi.

E' noto d'altronde che in presenza di queste sostanze vengono favorite le reazioni di scissione rispetto a quelle di reticolazione, con conseguente degradazione del polimero.

E' stato ora trovato che si possono ottenere elastomeri aventi migliori proprietà elastiche e d'invecchiamento se si opera in due o più stadi separati, in modo da far avvenire prima l'innesto sul polimero o copolimero di alfa-olefine del composto insaturo avente gruppi funzionali acidi e successivamente la reticolazione mediante sostanze basiche polifunzionali, come ossidi metallici polivalenti, diammine, etc.

Più precisamente, se si mescola il polimero o copolimero con l'iniziatore radicalico e con il composto insaturo e la miscela così ottenuta viene riscaldata a temperatura elevata, preferibilmente in assenza di ossigeno, si ottiene un polimero innestato che in alcuni casi può avere anche un notevole contenuto in gelo. La

durata del trattamento termico e la temperatura da raggiungere dipendono principalmente dalla quantità e dal tipo d'iniziatore radicalico impiegato; esse possono essere scelte in modo che alla fine del trattamento termico l'iniziatore radicalico sia praticamente tutto decomposto, ottenendo così il maggior numero possibile di innesti di gruppi funzionali.

Il polimero innestato è poi opportunamente trattato in un mescolatore, in modo da plastificarlo e omogeneizzarlo, e successivamente addizionato della quantità voluta di agente basico. La miscela così ottenuta viene infine vulcanizzata, ottenendo elastomeri con ottime caratteristiche elastiche e di invecchiamento.

Nella tabella I si confrontano le proprietà meccaniche di un copolimero etilene-propilene dopo il primo trattamento (innesto) con perossido di benzoile e acido maleico, e dopo il trattamento ulteriore (vulcanizzazione) con ZnO.

Tabella I

	capolimero innestato	capolimero vulcanizzato	
			85
			90
			95
carico di rottura kg/cm ²	20	100	
allungamento a rottura %	725	780	100
modulo al 100% di allungamento kg/cm ²	5	10	105

In questo modo si possono ottenere buoni elastomeri vulcanizzando il polimero con quantità di iniziatore radicalico e di composto insaturo aventi gruppi funzionali di natura acida, notevolmente inferiori a quelle indicate nel brevetto principale. Nella tabella II riportiamo le principali caratteristiche del prodotto ottenuto da un capolimero etilene-propilene (con il 69% in moli di propilene) per vulcanizzazione secondo il metodo indicato nel brevetto principale (vulcanizzazione diretta)

con 2 parti di dibenzoilperossido, 9 parti di acido maleico, 20 parti di ossido di zinco su 100 parti di polimero, in confronto con quelle di un prodotto ottenuto dallo stesso copolimero per vulcanizzazione secondo il procedimento oggetto del presente brevetto (vulcanizzazione in fasi separate), con 1 parte di dibenzoilperossido, 3 parti di acido maleico, 1,5 parti di antiossidante [2,2-metilen-bis(4-metil-6 terz. butilfenolo)] e 10 parti di ossido di zinco su 100 parti di polimero.

Tabella II

	Vulcanizzazione diretta	Vulcanizzazione in fasi separate	
5			65
	carico di rottura kg/cm ²	137	100
10	allungamento a rottura %	840	780
	modulo al 300% di allungamento kg/cm ²	24	25
15			75
20	Nel polimero innestato l'aggiunta di antiossidanti non inibisce la successiva reticolazione con ossido di zinco, come si può quindi proteggere efficacemente l'elastomero dall'azione dell'ossigeno ed in genere aumentare la sua resistenza contro la degradazione provocata dagli agenti atmosferici.	provoca un miglioramento delle caratteristiche meccaniche ed elastiche dell'elastomero vulcanizzato. In tab. III riportiamo le principali caratteristiche meccaniche del prodotto ottenuto da un copolimero etilene-propilene (con il 60% in moli di propilene) per vulcanizzazione con il presente metodo in fasi separate, con 10 parti di ossido di zinco e diverse quantità di acido stearico (il copolimero è stato precedentemente innestato con 3 parti di acido maleico, in presenza di 1 parte di benzilperossido).	80
25	E' stato anche notato che l'aggiunta di notevoli quantità di acidi organici saturi, come ad es., acido stearico, acido ossalico, acidi ftalici etc., al polimero innestato, prima dell'aggiunta dell'ossido di zinco,		85
30			90

Tabella III

Acido stearico parti per 100 parti di polimero	Carico di rottura kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 300% allungamento kg/cm ²	
—	95	600	38	95
6	116	630	40	100
11	140	730	31	
45	Vulcanizzazione a 160°C per 45 minuti.			105
50	La possibilità, data dal presente trovato, di ottenere la vulcanizzazione del polimero innestato con acido maleico essenzialmente per azione di sostanze basiche polifunzionali presenta ulteriori vantaggi. Il primo trattamento termico in cui si realizza l'innesto può essere spinto sino a completa decomposizione dell'iniziatore radicale; in questo modo si evita la presenza di quest'ultimo nell'elastomero finito, che è dannosa, soprattutto per l'invecchiamento del materiale. Inoltre si può aggiungere nerofumo nelle quantità normal-	mente usate per i manufatti di più largo consumo (ad es. pneumatici), senza danneggiare le proprietà meccaniche ed elastiche dell'elastomero. Infatti, operando secondo il procedimento del presente brevetto, la vulcanizzazione è ottenuta per formazione di legami trasversali di solo tipo ionico e non per formazione di legami trasversali carbonio-carbonio dovuta a reazioni di accoppiamento di radicali, per cui il nerofumo e le altre cariche rinforzanti possono sepicare in modo completo la loro azione rinforzante, senza ostacolare in	110	
55				115
60				120

