

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
Per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE N. 587009

— classe

C08d

U 180

MONTECATINI

Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
Inventori designati: Giulio Natta, Giovanni Crespi e Mario Bruzzone

Data di deposito: 21 novembre 1957

Data di concessione: 2 gennaio 1959

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

Il presente brevetto si riferisce ad un procedimento per ottenere elastomeri vulcanizzati da polimeri e copolimeri saturi sostanzialmente amorfi delle alfa-olefine, particolarmente da copolimeri del propilene con etilene, ed ai prodotti ottenuti mediante detto procedimento.

E' noto che le gomme insature, ed in particolare la gomma naturale, vengono per lo più vulcanizzate con zolfo o con composti solforati che sono in grado di cedere facilmente questo elemento al polimero per formare legami trasversali contenenti uno o più atomi di zolfo. In pratica la vulcanizzazione viene condotta in presenza, oltre che di zolfo, anche di diverse sostanze (acceleranti, attivatori, plastificanti, ecc.) che agevolano la vulcanizzazione stessa e migliorano le proprietà del vulcanizzato.

Le possibilità di ottenere buoni vulcanizzati con zolfo da questi polimeri (ad esempio gomma naturale, gomme butadienestirolo, gomma butile) è essenzialmente connessa col fatto che essi addizionano facilmente zolfo.

Il meccanismo delle reazioni di vulcanizzazione della gomma naturale con zolfo non è ancora completamente chiarito; la formazione di un legame trasversale tra due catene polimeriche avviene, secondo alcuni, prevalentemente per sostituzione di un radicale zolfo ad un atomo di idrogeno adiacente ad un doppio legame e addizione del radicale così for-

mato ad un doppio legame di un'altra catena polimerica.

La possibilità di sostituzione di un atomo di idrogeno con un radicale zolfo è probabilmente agevolata dal fatto che il doppio legame adiacente rende particolarmente reattivo l'atomo di idrogeno. Nel caso dei polimeri e copolimeri sostanzialmente saturi ed amorfi delle alfa-olefine, quali ad esempio quelli ottenuti secondo uno o più dei brevetti della richiedente, i tentativi di provocare la formazione di legami trasversali contenenti uno o più atomi di zolfo, sfruttando la reattività degli atomi di idrogeno legati agli atomi di carbonio terziario, usando gli ingredienti e le normali condizioni di vulcanizzazione in uso per le gomme a bassa o ad alta insaturazione, non hanno però sinora portato all'ottenimento di elastomeri vulcanizzati.

Nel caso che si impieghino infatti dei polimeri saturi, lo zolfo non reagisce nelle condizioni (temperatura inferiore a 200°) usate per la vulcanizzazione della gomma.

Se è ora trovato con sorpresa che è possibile vulcanizzare con zolfo, o con sostanze donatrici di zolfo, come ad es. P₂S₅, anche i polimeri e copolimeri sostanzialmente saturi ed amorfi delle alfa-olefine, particolarmente i copolimeri con etilene, ricorrendo ad un procedimento particolare, che forma oggetto del presente brevetto.

Questo procedimento consiste essenzialmente nel riscaldare il polimero con zolfo o con sostanze donatrici di zolfo a temperatura relativamente non molto elevata (200-250°), nel masticare poi il prodotto della reazione, eventualmente in presenza di agenti plastificanti, ed infine nel vulcanizzare il prodotto plastificato con sistemi a base di zolfo ed eventualmente in presenza di sostanze ossidanti a temperature inferiori a 200°C.

E' noto che le paraffine possono reagire con zolfo a temperature elevate (300-400°) con sviluppo di H₂S, ma il prodotto di reazione così ottenuto non risulta adatto per la produzione di gomme elastiche, anche se si impiegano delle paraffine a peso molecolare alto, e ciò probabilmente è dovuto al fatto che a temperature alte ha luogo un complesso di reazioni incontrollabili, che portano ad una trasformazione radicale delle catene paraffiniche presenti.

I polimeri lineari delle alfa-olefine, quali il polipropilene atattico o isotattico, e i copolimeri lineari delle alfa-olefine con l'etilene, contenenti un gran numero di atomi di carbonio terziario, reagiscono sorprendentemente con lo zolfo in modo più facile delle paraffine, ed a temperatura più bassa, sviluppando H₂S, e quindi rendendo la catena insatura rispetto all'idrogeno e perciò capace di aggiungere zolfo, senza che la linearità della catena di atomi di carbonio venga sostanzialmente distrutta.

Le reazioni che avvengono a temperatura elevata tra lo zolfo e il polimero saturo sono complesse e possono comprendere più fasi successive: addizione di zolfo con formazione di gruppi — S-SH e sviluppo successivo di H₂S con conseguente deidrogenazione del polimero; oppure addizione di zolfo con formazione di gruppi SH, o formazione di ponti S-S tra atomi di carbonio diversi, con eventuale, ma limitata, degradazione del polimero, dovuta a rottura di legami carbonio-carbonio.

Una parte dello zolfo mescolato inizialmente col polimero non reagisce e si può eventualmente estrarre dal polimero con i metodi noti (estrazione con acetone, solfuro di carbonio, ecc.).

L'aggiunta di sostanze che agiscono da catalizzatori favorendo la reazione dello zolfo con sviluppo di H₂S (quali ad es. certi ossidi metallici) consente di aumentare la quantità di zolfo che si combina

col polimero. Per evitare gli inconvenienti dovuti alla tossicità ed all'odore sgradevole dell'idrogeno solforato, l'operazione di solforazione può essere fatta in recipienti riscaldati chiusi, ad esempio in mescolatori od in trafilati, dotati di dispositivi, eventualmente muniti di aspirazione, per lo sfogo dei gas sviluppatissimi durante la reazione. Un prolungato riscaldamento a pressione ridotta può favorire l'eliminazione dell'odore sgradevole.

Il procedimento di solforazione descritto è versatile, poichè permette, variando i tempi e le temperature del trattamento, di ottenere prodotti presentanti una insaturazione ed una reattività, nei confronti della successiva vulcanizzazione, variabili entro un largo intervallo.

Il prodotto che si ottiene da questo trattamento termico del polimero con zolfo non si presta però ad essere impiegato direttamente, a causa della sua bollosità irregolare che abbassa notevolmente le sue caratteristiche meccaniche ed elastiche. E' stato ora sorprendentemente trovato che questo prodotto può fornire buoni elastomeri vulcanizzati, se esso viene trattato al mescolatore da gomma in modo da plastificarlo ed omogeneizzarlo e quindi viene mescolato con opportuni ingredienti quali quelli normalmente usati per la vulcanizzazione con zolfo della gomma naturale, ed eventualmente con sostanze che agiscono da ossidanti (come perossidi inorganici, p-chinondiossima e biossido di piombo, paradinitroso-benzolo, Polyao (polimero del p-dinitroso-benzolo in miscela con 75% di cariche minerali), o loro miscele, con iniziatori radicalici a carattere ossidante ecc.) e quindi vulcanizzato nelle condizioni normalmente usate per le gomme.

I polimeri solforati, preparati come precedentemente descritto, dopo essere stati plastificati al mulino da gomma, possono essere mescolati oltre che cogli agenti vulcanizzanti, anche con nero fumo (ad es. nero fumo Channel o Furnace) od altre cariche che esercitano una azione di rinforzo sull'elastomero risultante dalla vulcanizzazione.

Si possono pure preparare delle miscele di polimero solforato con gomma naturale (smoked sheet), o con gomme sintetiche di vario tipo come ad es. la gomma butile e vulcanizzare la miscela con i normali ingredienti in uso per dette gomme. Data l'elevata reattività del copolimero solforato è possibile ottenere

55

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

(12)

una completa co-vulcanizzazione; nelle mescole di copolimero solforato con gomma naturale o gomme sintetiche è però necessario usare un polimero solforato che non contenga una quantità eccessiva di zolfo non reagito onde evitare la « scottatura » della gomma stessa.

Le miscele possono contenere 10-90% in peso di gomma naturale e/o gomme sintetiche diverse.

I vulcanizzati ottenuti secondo il procedimento descritto presentano caratteristiche meccaniche, ed in particolare caratteristiche elastiche soddisfacenti, generalmente non inferiori a quelle dei vulcanizzati ottenuti da copolimeri delle alfa-olefine con i procedimenti descritti in precedenti brevetti della richiedente. A parità di risultati conseguiti il procedimento descritto risulta vantaggioso perchè le operazioni di vulcanizzazione si avvicinano maggiormente a quelle convenzionali, impiegate nella vulcanizzazione delle gomme naturali e sintetiche più note e può consentire la produzione di mescole con queste gomme.

In particolare la vulcanizzazione dei copolimeri solforati testé descritti con sistemi a base di zolfo permette l'aggiunta al copolimero di piccole quantità di gomma naturale, che aumentano l'appiccicosità del copolimero e ne permette

Copolimero solforato 100 p. in peso
nero fumo MPC (Medium processing channel)

ossido di zinco

ac. stearico

zolfo

TMTD (Disolfuro di tetrametilurame)

Polyac

40 p. in peso

5 »

1 »

1 »

1 »

1 »

La miscela si vulcanizza in pressa a 160°C per 30 min. ottenendo un prodotto vulcanizzato avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura 170 Kg/cm²

Allungamento a rottura 385%

Modulo al 200% di allungamento

71 Kg/cm²

(1) GID a 18°C - 71

(2) RE a 18°C - 54%

I dati relativi alle curve sforzo allungamento sono stati ottenuti per questo esempio e per gli esempi successivi operando secondo la norma ASTM D-412-51 T con provini tipo D e con una velocità di allontanamento dei morsetti di 50 mm/min.

(1) GID — Gradi internazionali di Du-

una migliore lavorabilità allo stato non vulcanizzato.

E' possibile inoltre fare aderire uno strato di copolimero solforato ad uno strato di gomma, dopo che siano stati mescolati entrambi agli opportuni ingredienti vulcanizzanti, ottenendo un'ottima adesione allo stato vulcanizzato.

Le miscele di gomma butile-copolimero solforato co-vulcanizzate cogli ingredienti in uso per la gomma butile hanno, oltre alle note proprietà degli elastomeri a bassa insaturazione, una maggiore resa elastica e proprietà dinamiche migliori.

Esempio 1

100 parti in peso di un copolimero etilene-propilene, contenente il 50% in moli di propilene ed avente un peso molecolare di 350.000, si mescolano con 10 parti in peso di zolfo in un mescolatore a cilindri alla temperatura di 115°C, e la miscela viene poi riscaldata in una pressa a stampi chiusi alla temperatura di 250°C per 30 minuti.

Il prodotto spugnoso risultante viene estratto con acetone; lo zolfo combinato (non estraibile con acetone) è 1,48% in peso.

a) Il prodotto estratto si plastifica in un mescolatore a cilindri a 60°C e quindi si mescola nelle seguenti proporzioni:

rezza.

(2) RE — Microresa elastica determinata con apparecchio Pirelli del tipo a pendolo di Healey, con altezza di caduta di 0,125 mm e con una velocità di urto di 5 cm/sec.

b) Il prodotto estratto si plastifica in un mescolatore a cilindri a 60°C e quindi si mescola nelle seguenti proporzioni:
copolimero solforato 100 p. in peso

nero fumo MPC

20 »

ossido di zinco

5 »

ac. stearico

1 »

zolfo

1 »

zinco-ditio-carbammato

1 »

Polyac

1 »

La miscela si vulcanizza in pressa a 160°C per 30 min. ottenendo un prodotto

vulcanizzato avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura 90 Kg/cm²

Allungamento a rottura 385%

5 Modulo al 200% di allung. 39 Kg/cm²

RE a 18°C - 62%

GID a 18°C - 64,5

Esempio 2

10 Il prodotto solforato ed estratto con acetone descritto nell'es. 1) si mescola con gomma butile, Polysar Butyl 100 (a bassa insaturazione) in proporzione 50 : 50 in peso. Il prodotto viene quindi mescolato cogli ingredienti di vulcanizzazione secondo la seguente ricetta:

Miscela copolimero solforato

100 p. in peso

gomma butile 50 : 50

20 nero fumo MPC 40 »

ossido di zinco 5 »

ac. stearico 1 p. in peso

zolfo 1 »

TMTD 1 »

Polyac 1 »

25 La miscela si vulcanizza in pressa a 160°C per 30 min. ottenendo un prodotto vulcanizzato avente le seguenti caratteristiche:

30 Carico di rottura 207 - Kg/cm²

allungamento a rottura - 565%

Modulo al 200% di allung. - 36 Kg/cm²

RE a 18°C - 33%

GID a 18°C - 59,5

Esempio 3

35 100 parti in peso di un copolimero etilene-propilene, contenente il 43% in moli di propilene ed avente un peso molecolare di 200.000, vengono mescolate con 10 parti in peso di zolfo in un mescolatore a cilindri, alla temperatura di 60°C, e la miscela viene poi riscaldata in una pressa a stampi chiusi alla temperatura di 250°C per 30 min.

45 a) Il prodotto ottenuto si plastifica in un mescolatore a cilindri a 60°C e quindi lo si mescola con gomma naturale (smoked sheet) in modo da ottenere una miscela 50 : 50 in peso. Il prodotto viene quindi mescolato cogli ingredienti di vulcanizzazione secondo la seguente ricetta:

Miscela copolimero solforato

100 p. in peso

gomma naturale 50 : 50

55 ossido di zinco 5 »

ac. stearico 1 »

benzotiazildisolfuro 1 »

fenil beta naftilammina 1 »

60 La miscela viene vulcanizzata in una pressa alla temperatura di 140°C per 20

min. ottenendo un prodotto dalle seguenti caratteristiche:

Carico di rottura - 115 Kg/cm²

Allungamento a rottura - 730%

Modulo al 200% di allung. - 15 Kg/cm² 65

GID a 18°C - 46

RE a 20°C - 77%

b) Il prodotto ottenuto si plastifica in un mescolatore a cilindri a 60°C e quindi lo si mescola con gomma naturale (smoked sheet) in modo di ottenere una miscela contenente 75 parti di gomma naturale e 25 parti di copolimero solforato (in peso). Il prodotto viene mescolato cogli ingredienti di vulcanizzazione secondo la seguente ricetta:

Miscela copolimero solforato

100 p. in peso

gomma naturale 25 : 75

ossido di zinco 2,5 » 80

ac. stearico 0,5 »

benzotiazildisolfuro 0,5 »

fenil beta naftilammina 5 »

La miscela si vulcanizza in pressa a 140°C per 20 min. ottenendo un prodotto vulcanizzato avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura - 156 Kg/cm²

Allungamento a rottura - 860%

Modulo 200% di allungamento 8 Kg/cm² 91

Esempio 4

100 parti in peso di un copolimero etilene-propilene, contenente il 43% in moli di polipropilene ed avente un peso molecolare di 200.000, vengono mescolate con 10 parti in peso di zolfo in un mescolatore a cilindri, alla temperatura di 60°C e la miscela viene poi riscaldata in una pressa a stampi chiusi alla temperatura di 250°C per 30 min.

a) 100 parti della massa spugnosa così ottenuta vengono plastificate in un mescolatore a cilindri a 60°C, aggiungendo poi 10 parti di perossido di calcio avente l'80% di ossigeno attivo e mescolando sino ad avere una miscela omogenea. Questa viene poi vulcanizzata in pressa a 160°C per 30 minuti, ottenendo un prodotto vulcanizzato avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura - 40 Kg/cm²

Allungamento a rottura - 680%

Modulo al 200% di allungamento 11 Kg/cm² 115

GID a 18°C - 54

RE a 20°C - 65%

b) 100 parti della massa spugnosa ven-

gono mescolate in un mescolatore a ci- 120

lindri alla temperatura di 60°C con 5 parti di ossido di zinco e 1,5 parti di parachinondiossima, sino ad avere una miscela omogenea. Questa viene vulcanizzata in pressa alla temperatura di 160°C per 30 minuti, ottenendo una gomma avente le seguenti caratteristiche:
 Carico di rottura - 40 Kg/cm²
 Allungamento a rottura - 490%
 Modulo al 200% di allungamento 15 Kg/cm²

GID a 18°C - 53
 RE a 20°C - 70%

c) 100 parti della massa spugnosa vengono mescolate in un mescolatore a cilindri alla temperatura di 70°C con 1,75 parti di parachinondiossima, 1,1 parti di dibenzo-p-chinondiossima, 8,5 parti di Pb₃O₄, 1,25 parti di ZnO 0,25 parti di acido stearico, fino ad ottenere una miscela omogenea. Questa viene vulcanizzata in pressa a 170°C per 15 minuti, ottenendo una gomma avente le seguenti caratteristiche:
 Carico di rottura - 50 Kg/cm²
 allungamento a rottura - 400%
 Modulo al 200% allungamento 23 Kg/cm²

GID a 18°C - 56
 RE a 20°C - 70%

d) La massa spugnosa ottenuta come descritto sopra viene estratta con acetone per separarla dall'eccesso di zolfo non reagito. Il polimero estratto contiene l'1,5% in peso di zolfo chimicamente combinato. 100 parti di polimero solforato così ottenuto vengono mescolate nel mescolatore a cilindri alla temperatura di 60°C con 10 parti di Polyac (Du Pont) sino ad ottenere una miscela omogenea. Questa miscela viene vulcanizzata in pressa alla temperatura di 160°C per 30 min., ottenendo una gomma avente le seguenti caratteristiche:
 Carico di rottura - 65 Kg/cm²
 Allungamento a rottura - 480%
 Modulo al 200% allungamento 23 Kg/cm²

GID a 18°C - 50
 RE a 20°C - 74%

Esempio 5

100 parti in peso di copolimero etilene-propilene contenente il 45% in moli di polipropilene ed avente un peso molecolare di 200.000, vengono mescolate in un mescolatore a cilindri alla temperatura di 60°C con 5 parti in peso di zolfo e la miscela viene poi riscaldata in pressa alla temperatura di 250°C per 15 minuti.

100 parti della massa spugnosa che così si ottiene vengono mescolate in un mescolatore a cilindri alla temperatura di 60°C con 30 parti di ossido di zinco, 6 parti di cumil-idroperossido, 3,5 parti di difenilguanidina (come attivamente dell'idroperossido), fino ad ottenere una miscela omogenea. La miscela così ottenuta viene vulcanizzata in pressa alla temperatura di 160°C per 30 minuti, ottenendo una gomma avente le seguenti caratteristiche:

Carico di rottura - 54 Kg/cm²
 Allungamento a rottura - 430%
 Modulo al 200% allungamento 23 Kg/cm²

Esempio 6

100 parti in peso di un copolimero etilene-propilene, contenente il 43% in moli di propilene ed avente un peso molecolare di 200.000, vengono mescolate con 10 parti in peso di P₂S₅ in mescolatore a cilindri alla temperatura di 60°C, e la miscela viene poi riscaldata in una pressa a stampi chiusi alla temperatura di 250°C per 15 minuti. 100 parti della massa spugnosa così ottenuta si mescolano con Polyac 15 parti, ZnO 10 parti e si vulcanizza in una pressa a 160°C per 30 minuti ottenendo un vulcanizzato delle seguenti caratteristiche:

Carico di rottura - 56 Kg/cm²
 Allungamento a rottura - 310%
 Modulo al 200% di allungamento 38 Kg/cm²

GID a 18°C - 61,5
 RE a 20°C - 70%

Effettuando delle prove in condizioni identiche a quelle indicate negli esempi precedenti, ma impiegando, invece che copolimeri etilene-propilene, dei polimeri lineari testa-coda atattici di alfa-olefine ad es. polipropilene o polibuenene, si ottengono dei risultati del tutto simili, con la sola differenza che la resa elastica dei vulcanizzati risulta più bassa. E' da osservare che nel caso che si parta da polimeri lineari di alfaolefine, parzialmente cristallini (polimeri contenenti stereoblocchi di parti isotattiche) la cristallinità dopo la solforazione viene ridotta o completamente.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la preparazione di elastomeri vulcanizzati con l'impiego di polimeri lineari ad alto peso molecolare sostanzialmente saturi, amorfi delle

alfa-olefine o di copolimeri delle stesse tra loro e/o con etilene, consistente nel riscaldare detti polimeri e copolimeri, a temperature comprese tra 180 e 300°C, con 1-15% di zolfo e/o sostanze donatrici di zolfo, come per esempio P₂S₅, sino all'ottenimento di una massa spugnosa omogenea e nel vulcanizzare successivamente la massa così ottenuta, da sola o in miscela con gomma naturale o gomme sintetiche idrocarburiche non vulcanizzate.

2) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il riscaldamento con zolfo viene eseguito in presenza di ossidi o solfuri metallici, come per es. ossido di zinco o piombo o solfuro di molibdeno, atti a catalizzare la reazione tra zolfo e idrocarburi.

3) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che i prodotti ottenuti per riscaldamento con zolfo vengono, prima della vulcanizzazione, estratti con solventi atti a sciogliere lo zolfo non combinato.

4) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la massa ottenuta per trattamento con zolfo e/o con sostanze donatrici di zolfo è vulcanizzata da sola, previa mescolazione con i normali agenti usati nella vulcanizzazione di gomme insature, ed eventualmente anche con sostanze di tipo ossidante.

5) Procedimento come da rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che la massa ottenuta per trattamento con zolfo e/o sostanze donatrici di zolfo, viene vulcanizzata da sola, dopo miscelazione con ossidanti di natura inorganica od organica.

6) Procedimento come da rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che l'ossidante usato nella vulcanizzazione è un perossido alcalino o alcalino-terroso.

7) Procedimento come da rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che l'os-

sidante usato nella vulcanizzazione è almeno un composto organico scelto fra nitroso derivati aromatici, quali il di-nitroso-benzolo e i poli-di-nitroso-benzoli, perossidi o idroperossidi organici, o un sistema ossidante costituito da una miscela di una diossima, come la chinon-diossima o una chinon-diossima sostituita, con ossidi o perossidi inorganici.

8) Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la vulcanizzazione è eseguita in presenza di rinforzanti, cariche, plastificanti normalmente usati nelle operazioni di vulcanizzazione delle gomme insature.

9) Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che si impiega un copolimero lineare ad alto peso molecolare, sostanzialmente saturo e amorfo, del propilene con etilene.

10) Elastomeri vulcanizzati, contenenti polimeri lineari ad alto peso molecolare sostanzialmente saturi e amorfi delle alfa-olefine o copolimeri delle stesse tra loro e/o con etilene, o loro miscele con gomme naturali e/o gomme sintetiche insature, ottenuti secondo i procedimenti delle precedenti rivendicazioni.

11) Elastomeri vulcanizzati, contenenti prodotti di reazione con zolfo di polimeri lineari ad alto peso molecolare, sostanzialmente saturi e amorfi, delle alfa-olefine o di copolimeri delle stesse tra loro e/o con etilene.

12) Elastomeri vulcanizzati contenenti prodotti di reazione con zolfo di polimeri lineari ad alto peso molecolare, sostanzialmente saturi e amorfi, delle alfa-olefine o di copolimeri delle stesse tra loro e/o con etilene, co-vulcanizzati con gomme naturali o gomme sintetiche insature.

13) Elastomeri vulcanizzati come da rivendicazioni precedenti, ottenuti da copolimeri lineari sostanzialmente saturi e amorfi dell'etilene con propilene.