

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 588803

Classe

C08d

U 190

**MONTECATINI - Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano**  
*Inventori designati: Giulio Natta, Giovanni Crespi e Giancarlo Borsini**Data di deposito: 27 novembre 1957**Data di concessione: 18 febbraio 1959***Gomme rinforzate con fibre da polimeri delle alfa-olefine e procedimento  
per la loro preparazione**

Il presente brevetto si riferisce a nuovi prodotti, costituiti da gomme elastiche rinforzate con fibre tessili ottenute da poli-alfa-olefine, particolarmente da polipropilene.

5 In precedenti brevetti della richiedente è stata descritta la possibilità di ottenere fibre aventi ottime qualità, partendo dai polimeri sostanzialmente isotattici delle alfa-olefine. In particolare è stato indicato che con il polipropilene isotattico si possono ottenere fili aventi carichi di rottura fino a 7 g/den, allungamenti a rottura del 20-30% e dotati di buona elasticità, flessibilità, resistenza a fatica e stabilità al calore. Le fibre di polipropilene si prestano così ottimamente sia da sole, sia in miscela con altre fibre naturali e sintetiche, per l'ottenimento di corde, tessuti, ecc.

20 In molti manufatti di gomma naturale e sintetica vengono come è noto usati, come rinforzanti, tessuti o corde di cotone, rayon, nailon etc., esempi di tale accoppiamento tessuto-gomma si hanno nelle carcasse per pneumatici, cinghie di trasmissione, nastri trasportatori, tubi flessibili etc.

30 L'accoppiamento tessuto-gomma è necessario per ottenere un manufatto dotato di elevate caratteristiche di resistenza a trazione, in modo da assicurare una notevole stabilità di forma sotto carico, lasciando inalterate la flessibilità e l'elasticità propria della gomma vulcanizzata.

Vari tipi di fibre, sia naturali che sintetiche, sono stati proposti come rinforzanti di gomme; e però necessario che queste fibre abbiano una buona combinazione di proprietà che le rendano adatte a questo scopo. E' infatti indispensabile che le fibre possiedano carichi di rottura sufficientemente elevati, un'ottima resistenza a fatica, una notevole resistenza alle sollecitazioni improvvise, moduli elastici iniziali sufficientemente elevati, e soprattutto una completa elasticità nelle condizioni d'impiego.

Per il rinforzo di gomme vengono normalmente usati il cotone ed il rayon; queste fibre presentano un modulo elastico iniziale abbastanza elevato (40-50 g/den) ma carichi di rottura poco elevati (2-3 g/den). Per ottenere una buona azione rinforzante si rende necessario l'uso di tessuti o corde di notevoli spessori. Ciò porta a realizzare manufatti di maggiori dimensioni, e di conseguenza rende difficile la dissipazione del calore che si origina quando il manufatto deve sopportare l'azione di carichi esterni variabili continuamente (ad es. nei pneumatici, nelle cinghie di trasmissione etc.). Il nailon, avendo carichi di rottura molto più elevati, permette di realizzare una buona azione rinforzante con spessori notevolmente minori. Però, poichè il nailon ha un modulo elastico iniziale basso (circa 20 g/den), il manufatto non ha, sotto carico, la stabilità di forma che si ha con il co-

40

45

50

55

60

65

70

tone od il rayon.

Per il rinforzo delle gomme in generale appare ora particolarmente conveniente l'impiego delle nuove fibre, ottenibili secondo precedenti brevetti della richiedente, dagli alti polimeri lineari, ad elevato grado di cristallinità, del propilene.

L'idoneità delle fibre suddette a questo impiego risulta da un esame delle loro proprietà meccaniche, in particolare del modulo elastico iniziale (35-45 g/den),

dello stesso ordine di grandezza di quello del rayon e del cotone; e della sua tenacità (5-7 g/den) pari a quella del nylon. Un'altra caratteristica interessante di queste fibre ai fini del loro impiego come rinforzanti per gomme, è la loro elasticità. Diamo qui sotto alcune caratteristiche meccaniche delle fibre normalmente usate come rinforzanti in confronto con le caratteristiche delle fibre da polipropilene (Tab. 1).

T A B E L L A I

	Carico di rottura g/den	Allungamento a rottura %	Deformazione permanente per un allungamento del 15 per cento	
Polipropilene	5-7	20-30	2-3	
Nylon	5-7	20-25	2-3	
Terylene	4-5	15-20	6-8	
Rayon	2-3	15-18	8-10	
Cotone	1,5-2,5	5-7	1-1,5(*)	

(\*) La deformazione permanente per il cotone è misurata per un allungamento del 5%.

Dalle caratteristiche riportate è evidente come la fibra di polipropilene sia altamente elastica e per allungamenti inferiori al 10%, possa recuperare quasi totalmente la deformazione imposta.

Un'altra importante caratteristica della fibra di polipropilene, in relazione alle applicazioni come rinforzante di gomma è la resistenza alle sollecitazioni ripetute,

nel senso che il manufatto può subire sollecitazioni di notevole frequenza ed intensità, senza per questo rivelare una deformazione sensibile nè un progressivo incrudimento con diminuzione di allungamento alla rottura e infragilimento conseguente. Nella Tab. II riportiamo prove di confronto eseguite su diverse fibre nelle medesime condizioni (frequenza delle sollecitazioni 50 cicli/min).

T A B E L L A I I

	Proprietà iniziali	Proprietà dopo 100 cicli Sollecitazioni comprese tra 0 e 2,5 g/den 0 e 5 g/den		Proprietà dopo 1000 cicli Sollecitazioni comprese tra 0 e 2,5 g/den	
Polipropilene					
Deformazione residua % allungamento %	—	0,6	2	2	
tenacità g/den	28	27	25	25	
Nylon					
Deformazione residua % allungamento %	—	1,4	i fili si rompono durante le prove a 67 cicli	3,2	
tenacità g/den	30	25		23	
Terilene					
Deformazione residua % allungamento %	—	3	i fili si rompono durante le prove a 41 cicli	5,5	
tenacità g/den	16	13		9	
	5,2	5,5		11	
				5,7	

Mentre queste ottime proprietà meccaniche ed elastiche, unite al basso peso specifico, ed al basso costo di produzione, indicano le fibre di polipropilene come un ottimo sostituto delle fibre sin qui usate per il rinforzo di gomme, si poteva attendersi delle notevoli difficoltà nello impiego pratico, in ragione della bassa temperatura di fusione del polimero, che non rende possibile l'impiego di temperature di vulcanizzazione superiori a 150° C, ed in considerazione delle scarse proprietà adesive in generale delle fibre di polipropilene stesse. Si è ora trovato non solo che è possibile impiegare le fibre di polipropilene come rinforzante delle gomme, ma sorprendentemente si è anche trovato che è possibile mediante il procedimento, che è uno degli oggetti del presente brevetto, ottenere dei risultati superiori sotto certi punti di vista a quelli ottenibili con altre fibre. E' noto come nel caso delle gomme rinforzate con filati o tessuti sia di fondamentale importanza avere una buona adesione tra gomma e fibre. In un manufatto di gomma rinforzata con tessuto soggetto a sforzi ripetuti, si può in caso di cattiva adesione avere il distacco della gomma dalla fibra, perchè i due materiali, avendo moduli elastici diversi, tendono a deformarsi in modo disuguale.

Per altre fibre è noto come sia necessario, affinchè l'adesione raggiunga i più alti valori possibili, e quando la fibra non presenta i requisiti sufficienti per potersi legare direttamente alla gomma, ricoprirla con opportune sostanze.

Così, mentre il cotone non necessita di adesivo, per il rayon si usano speciali miscele costituite da mescole di lattice con resorcinol-formaldeide oppure da diotriisocianati in soluzione.

E' stato ora trovato che nel caso del polipropilene è possibile ottenere, mediante il procedimento che sarà più avanti descritto, un'ottima adesione con gomme.

Per quanto il polipropilene sia un prodotto sostanzialmente saturo, è sorprendentemente possibile combinarlo, mediante legami a ponte, con gli idrocarburi della gomma.

Ciò è reso possibile attivando la reattività degli atomi di carbonio terziario contenuti nella catena del polimero.

Questa attivazione può essere provocata o da perossidi usati come agenti vulcanizzati, o dalla presenza di gruppi perossidici legati alla catena del polipropilene.

Noi abbiamo trovato che, effettuando

una perossidazione superficiale del polimero dopo filatura, non si ha un deterioramento del polimero, ma si esalta la sua capacità di reagire superficialmente e di co-vulcanizzare con la gomma.

Impiegando delle fibre di polipropilene contenenti una certa parte di polimero amorfo (ad es. dovuto alla presenza di stereoblocchi isotattici, od alla incompleta cristallizzazione delle parti isotattiche) esse possono venire perossidate non soltanto alla superficie esterna del filo, ma anche nella parte esterna di cristalli situati nell'interno della fibra, che non sono fusi alla temperatura di perossidazione, e ciò si deve alla diffusione dell'ossigeno nel polipropilene non cristallino.

Si ottiene così una perossidazione in profondità, che non altera però le proprietà meccaniche del filato, che sono dovute prevalentemente alla parte cristallina. Tale perossidazione in profondità permette però che alla temperatura di vulcanizzazione, alla quale può aver luogo una miscibilità per diffusione della gomma nel polipropilene amorfo od inversamente, si verifichi una co-vulcanizzazione del materiale costituente la gomma con parte del polimero della fibra, ottenendo una compenetrazione dei due materiali, che può elevare l'adesione a valori altrimenti non immaginabili per una fibra a superficie lucida come quella del polipropilene filato per estrusione. Il polipropilene presenta in particolare ottima adesività, anche senza l'ausilio di particolari adesivi, a gomme idrocarburiche, in particolare a gomme costituite da polimeri e copolimeri sostanzialmente saturi e amorfi delle alfa-olefine, prodotti secondo procedimenti descritti in precedenti brevetti della richiedente.

Le gomme ottenute secondo tali brevetti possono essere convenientemente utilizzate, date le loro buone caratteristiche meccaniche ed elastiche e la loro ottima resistenza all'invecchiamento, per l'ottenimento di vari tipi di manufatti.

Si è trovato che è possibile realizzare una notevole azione rinforzante nelle gomme ottenute per vulcanizzazione di detti polimeri e copolimeri, incorporando nelle gomme stesse, tessuti o corde di polipropilene, e che l'impiego di queste fibre può portare a risultati, sotto certi punti di vista, superiori a quelli che possono essere ottenuti con altre fibre, qualora vengono adottati particolari sistemi di confezione del manufatto.

La vulcanizzazione dei manufatti può

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

5 essere effettuata in tale caso secondo i metodi descritti in precedenti brevetti della richiedente, in particolare secondo i procedimenti che si basano sull'aggiunta di monomeri insaturi polimerizzabili, contenenti o no gruppi funzionali, e di iniziatori radicalici che vengono mescolati ai polimeri e copolimeri sopradetti. In tali casi alla temperatura di vulcanizzazione, decomponendosi l'iniziatore radicalico, s'iniziano delle reazioni di polimerizzazione del monomero aggiunto che danno luogo alla formazione di legami trasversali fra le catene del polimero. Facendo aderire la miscela a tessuti e corde di polipropilene secondo i normali metodi di lavorazione e vulcanizzando è possibile ottenere una ottima adesività. Si può supporre che il monomero aggiunto polimerizzi a contatto sia della fibra di polipropilene che della gomma idrocarburi-  
 10 ca, costituendo legami di natura chimica fra i due materiali.  
 15 Nel caso che sulla fibra preesistano degli iniziatori radicalici, sotto forma di gruppi perossidici o idroperossidici, o che essi vengono introdotti secondo i metodi descritti in altri precedenti brevetti del-  
 20 la richiedente, questi decomponendosi possono formare dei radicali liberi che agiranno in modo analogo a quelli presenti nel polimero o copolimero gommo-  
 25 so. Di conseguenza potrà verificarsi che la reazione di terminazione di una catena in accrescimento avvenga mediante accoppiamento con un radicale situato su di una catena della fibra, determinando così una perfetta adesione fra i due poli-  
 30 meri costituenti rispettivamente l'elastomero e la fibra.  
 L'adesione può essere migliorata notevolmente in certi casi qualora il tessuto o la corda di polipropilene siano preventivamente spalmati di una soluzione costituita da tutti gli ingredienti della mescola, ad eccezione del nerofumo.  
 Tale operazione permette al monomero di penetrare fra i fili del tessuto o di circondare la corda e realizzare così una perfetta adesione. Nella tabella III si riportano i valori d'adesività misurati secondo le norme ASTM D 413-39 su striscie ottenute facendo aderire un nastro di polipropilene ad una lamina di un copolimero etilene-propilene e vulcanizzando poi il tutto.

T A B E L L A I I I

35	nastro di polipropilene — Titoli dei fili : 1 350 den catena : 100 fili/10 cm trama : 50 fili/10 cm mescola : copolimero etilene-propilene parti in peso 100, DVB 40; DCP 7,5; Nero MPC (« medium processing channel ») 25; Olio Dutrex 5 vulcanizzazione : 130°C per 60 minuti.		95
40		Potere adesivo kg/cm	100
45	senza soluzione adesiva con soluzione adesiva : copolimero etilene-propilene 10, DVB 300, TBPB 0,5	3,8 7,0	105
50	DVB = miscela formata da divinilbenzolo 60,5%; etilvinilbenzolo 15,4%; idrocarburi arilalchilici saturi 24,1% DCP = dicumilperossido TBPB = terz. butil perbenzoato		110
55	Aumentando la temperatura di vulcanizzazione i valori di adesività crescono notevolmente in quanto i polimeri a stroblocchi presenti in generale nel polipropilene cominciano a fondere favorendo la diffusione dell'elastomero nella fi- 60 bra.	Nella tabella IV si riportano alcuni dati di adesività misurati su campioni preparati con il tessuto e la miscola della tabella III.	115
			120

T A B E L L A I V

Genere di tessuto e mescola : cfr. tabella III

5		Vulcanizzazione		potere adesivo kg/cm	65
		temperatura °C	tempo minuti		
	Senza soluzione adesiva	130	60	3,8	
		150	40	5,8	
10	con soluzione adesiva	130	60	7,0	70
		150	40	rottura della gomma	

15 L'impiego di fibre superficialmente pe-  
rossidate è vantaggioso anche se si usano  
altri processi di vulcanizzazione ed in ge-  
nerale quando si usano delle mescole la  
cui vulcanizzazione è favorita dalla pre-  
senza di iniziatori radicalici. 75

20 **ESEMPIO 1**

25 Si aggiungono a 100 parti in peso di un  
copolimero lineare etilene-propilene 40  
parti di una miscela costituita da 60,5%  
di divinilbenzolo, 24,1% di idrocarburi  
arilalchilici saturi e 15,4% di etilvinilben-  
zolo, e successivamente 25 parti di nero-  
fumo MPU, 5 parti di olio plastificante  
30 Dutrex e 7,5 parti di dicumilperossido,  
mescolando a 50° per 30 minuti. 85

35 La miscela così preparata viene appli-  
cata ad una striscia di tessuto di polipro-  
pilene, costituito da una trama di 5 fili  
per cm nel senso longitudinale e di 10  
fili per cm in quello trasversale e poi di-  
sposta in uno stampo che viene riscalda-  
to a 130° per 1 ora. 90

40 Dalla lastra costituita da tessuto-elasto-  
mero, ottenuta dopo vulcanizzazione, si  
ritagliano dei provini a forma di striscie  
rettangolari larghe cm 1,25 e lunghe 7,  
su cui è determinato, secondo le norme  
45 ASTM, il potere adesivo, espresso in ki-  
logrammi per centimetro di linea di di-  
stacco. 95

50 Potere adesivo a 20°C = 3,8 kg/cm.  
Vulcanizzando a temperatura superio-  
re, ad es. 150°C per 40 minuti, il potere  
adesivo (a 20°C) cresce a 5,8 kg/cm. 100

**ESEMPIO 2**

55 La miscela preparata come nell'esem-  
pio 1 viene applicata ad una striscia di  
tessuto di polipropilene, costituita da una  
trama di 10 fili per cm nel senso longitu-  
dinale e 5 fili per cm in quello trasversa-  
le, che è stata in precedenza immersa in  
60 una soluzione benzenica di copolimero eti-  
lene-propilene e poi essiccata per allonta-  
nare il solvente. Dopo vulcanizzazione a  
130° per 1 ora alla pressione di 70 kg/cm  
il potere adesivo è di 3,8 kg/cm. 75

**ESEMPIO 3**

80 Si prepara una miscela adesiva aggiun-  
gendo 10 parti di copolimero etilene-pro-  
pilene e 0,5 parti di tez.butil perbenzoato  
a 300 parti in peso della miscela di di-  
vinil benzolo con etilvinilbenzolo e altri  
idrocarburi descritta precedentemente. La  
miscela viene applicata ad una striscia di  
tessuto di polipropilene, disponendo poi  
la faccia spalmata sopra una miscela pre-  
parata come nell'esempio 1. 90

Vulcanizzando a 130° per 1 ora, il pote-  
re è di 7 kg/cm; se si vulcanizza 150°  
per 40 minuti, il potere adesivo supera il  
carico di rottura dell'elastomero vulcaniz-  
zato. 95

**RIVENDICAZIONI**

1. - Gomme elastiche vulcanizzate co-  
stituite da elastomeri idrocarburi rinfor-  
zati con fibre contenenti polimeri lineari  
ad elevata cristallinità delle alfa olefine, 100

2. - Gomme elastiche vulcanizzate co-  
stituite da elastomeri idrocarburi rinfor-  
zati con fibre contenenti polimeri lineari  
ad elevata cristallinità del propilene. 105

3. - Gomme elastiche vulcanizzate co-  
me da rivendicazioni precedenti, in cui  
l'elastomero è scelto fra i polimeri linea-  
ri, sostanzialmente saturi e amorfi delle  
alfa olefine alifatiche e i copolimeri del-  
le stesse fra loro e/o con etilene. 110

4. - Gomme elastiche vulcanizzate co-  
me da rivendicazioni precedenti, in cui  
l'elastomero è un copolimero lineare, so-  
stanzialmente saturo, del propilene con e-  
tilene. 115

5. - Procedimento per ottenere gomme  
elastiche vulcanizzate secondo le prece-  
denti rivendicazioni, caratterizzato dal fat-  
to che l'elastomero idrocarburi viene co- 120

vulcanizzato col manufatto contenente la fibra poliolefinica, provocando la formazione di legami a ponte fra le due sostanze polimere.

5 6. - Procedimento come da rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che la formazione di legami a ponte fra le due sostanze polimere è ottenuta mediante attivazione di atomi di carbonio terziario in esse presenti.

10 7. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'elastomero idrocarburico e il manufatto contenente la fibra poliolefinica sono riscaldati in presenza di un monomero polimerizzabile con meccanismo radicale contenente o no gruppi funzionali, e di un iniziatore radicalico.

15 8. - Procedimento come da rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto

che la fibra poliolefinica impiegata è perossidata superficialmente.

9. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la co-vulcanizzazione viene eseguita mediante riscaldamento in presenza di divinilbenzolo e di un composto perossidico organico. 25

10. - Procedimento come da rivendicazioni 6 e 7 caratterizzato dal fatto che, prima della co-vulcanizzazione, il manufatto contenente la fibra poliolefinica è impregnato con una soluzione in un solvente idrocarburico della gomma idrocarburica, del monomero polimerizzabile e dell'iniziatore. 30

11. - Manufatti, come pneumatici, lastre, nastri, tubi, ecc. costituiti o contenenti gomme elastiche vulcanizzate secondo le rivendicazioni precedenti. 35 40

Prezzo L. 200