

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

Data di deposito: 30 settembre 1959

Data di concessione: 9 maggio 1961

Procedimento per la preparazione e la vulcanizzazione di copolimeri olefinici  
contenenti insaturazioni

E' noto che la vulcanizzazione dei copolimeri dell'etilene con alfaolefine in particolare dei copolimeri etilene - propilene, etilene - butene, non può essere condotta con i normali ingredienti usati nel campo delle gomme insature a causa dell'assenza di insaturazioni e della inferiore reattività dell'idrogeno terziario rispetto a quella dell'idrogeno alilico.

Per questi motivi sia l'impiego dello zolfo con i normali acceleranti, sia l'impiego dello zolfo con gli ultracceleranti (i quali danno luogo a formazione di crosslinks sostitutivi nella gomma naturale) non ha dato risultato positivo.

In un precedente brevetto della richiedente si è cercato di rendere vulcanizzabile i copolimeri in questione deidrogenandoli per azione dello zolfo ad elevata temperatura (180-300° C). I prodotti deidrogenanti in questo modo sono vulcanizzabili con i normali agenti vulcanizzanti ed acceleranti impiegati per le gomme insature.

Un altro metodo che permette la vulcanizzazione dei copolimeri etilene - propilene con i normali ingredienti delle gomme insature consiste nella clorurazione di tali copolimeri, (brevetto italiano n. 571.587 a nome Du Pont). Secondo tale bre-

vetto il copolimero etilene - propilene è vulcanizzabile con gli ingredienti tradizionalmente impiegati nel campo delle gomme insature quando esso venga previamente clorurato sino ad avere tenori in cloro compresi tra il 10 ed il 35% in peso (e preferibilmente tra il 15 ed il 25% in peso).

Le caratteristiche dinamiche di tali elastomeri però non sono soddisfacenti a causa dell'elevato contenuto in cloro che riduce la flessibilità delle catene delle macromolecole.

Ad esempio, la temperatura di minima resa elastica, per un copolimero contenente il 50% in moli di etilene e clorurato fino ad un contenuto in cloro del 20% in peso, è intorno agli 0° C.

D'altra parte un contenuto di cloro superiore al 10% è necessario per raggiungere un sufficiente grado di vulcanizzazione. Infatti il compression set è indesiderabilmente elevato per il prodotto contenente solo il 12,9% in peso di cloro, dell'esempio 3 del brevetto sopracitato.

Inoltre i copolimeri contenenti quantità di cloro elevate (superiori al 10%) richiedono una stabilizzazione con opportune sostanze (come ad esempio, resine epossidiche a basso peso molecolare); nonostante tale stabilizzazione e specialmente se la

40

45

50

55

60

65

70

temperatura di impiego di tali elastomeri é elevata, il vulcanizzato può cedere facilmente acido cloridrico, che può dar luogo a deterioramenti delle sostanze con cui l'elastomero é in contatto (ad esempio, tessuti, corde o fili metallici incorporati nell'elastomero). Inoltre lo sviluppo di acido cloridrico può rendere il vulcanizzato piú aggredibile da parte degli agenti d'invecchiamento (ossigeno, ozono, agenti atmosferici) e può provocare l'incurimento dei vulcanizzati di colore chiaro.

Scopo principale della presente invenzione é quello di creare lungo le catene dei copolimeri olefinici saturi, amorfi, omogenei, esenti da omopolimeri, e contenenti etilene, delle insaturazioni evitando il piú possibile l'introduzione di altri gruppi reattivi come i gruppi alogenici che, pur favorendo la vulcanizzazione, determinano un peggioramento delle proprietà dinamiche (resa elastica, velocità di retrazione etc.) e della resistenza all'invecchiamento.

Secondo l'invenzione, lo scopo precedente é realizzato eseguendo una clorurazione dei copolimeri olefinici, ad esempio etilene - propilene, etilene - butene, a tenori di cloro estremamente bassi (di un ordine 10 volte inferiore a quello finora impiegato, ad esempio nel brevetto Du Pont) seguita da una deidroclorurazione, condotta in condizioni limite, in modo da ottenere un copolimero insaturo che contiene solo una quantità trascurabile di cloro combinato.

La presente invenzione consente inoltre di effettuare la clorurazione in modo da avere un prodotto clorurato omogeneamente (il che é indispensabile per le successive operazioni) anche operando con soluzioni estremamente concentrate di copolimero o con il copolimero allo stato rigonfiato o addirittura con il copolimero allo stato solido e di effettuare la deidroclorurazione con alta resa operando a temperature singolarmente elevate senza degradare sensibilmente il copolimero.

La formazione di doppi legami mediante deidroclorurazione di polimeri clorurati é cosa nota già a

proposito di altri polimeri vinilici contenenti alogeni, come ad esempio, il polivinilcloruro. Si può quindi ammettere che nel caso del brevetto Du Pont sopracitato, avvenga una certa deidroclorurazione durante la fase di vulcanizzazione del copolimero clorurato; quest'ultimo, contenendo una elevata quantità di cloro, tende a perdere acido cloridrico anche a temperature relativamente basse.

E' stato ora trovato che i copolimeri dell'etilene con alfa olefine contenenti un quantitativo di cloro anche estremamente basso (1-3% in peso) e distribuito omogeneamente lungo le catene, possono essere deidroclorurati in modo completo (si asporta dal 60 al 100% del Cl inizialmente combinato) purché si esegua la deidroclorurazione a temperature eccezionalmente elevate (180-250° C) per tempi sufficientemente lunghi (da 5 a 100 ore) (a meno che non si operi in presenza di opportuni catalizzatori).

Nonostante che i copolimeri in questione contengano una notevole percentuale di carboni terziari e che quindi gran parte del cloro sia legato a tali atomi di carbonio, si é trovato che la deidroclorurazione é particolarmente difficile, specie quando i quantitativi di cloro fissato sono molto bassi e distribuiti omogeneamente. I copolimeri contenenti poche unità per cento di cloro sono singolarmente stabili ed occorre operare a temperature molto elevate, per avere un sufficiente grado di deidroclorurazione in tempi ragionevolmente limitati.

Temperature di deidroclorurazione cosí elevate sono sopportabili soltanto da polimeri che hanno un contenuto di cloro molto basso e distribuito omogeneamente, perché in caso contrario avvengono delle reazioni violente di deidroclorurazione localizzate nei punti ad alto contenuto in cloro con conseguente degradazione e/o reticolazione indesiderabile del copolimero.

Il copolimero a basso contenuto di cloro, dopo aver subito la deidroclorurazione ad elevate temperature prevista dalla presente invenzione, é facilmente vulcanizzabile con i normali ingredienti impiegati per le

gomme insature.

I vulcanizzati mostrano inoltre caratteristiche singolarmente stabili anche se la temperatura di esercizio é elevata e non danno luogo ad ulteriori perdite di acido cloridrico, avendo già subito un processo di deidroclorurazione molto spinto nello stadio precedente.

Come é stato detto, occorre avere un copolimero clorurato in modo omogeneo. Ciò é stato possibile, anche quando si sono impiegate soluzioni molto concentrate di copolimero, utilizzando per la clorurazione delle soluzioni di cloro (in solventi opportuni come ad esempio CCl<sub>4</sub>) invece di fare gorgogliare quest'ultimo in una soluzione di copolimero, ed effettuando la miscelazione completa della soluzione di cloro al copolimero rigonfiato a temperatura bassa, in modo tale che a causa del periodo di induzione (tanto maggiore quanto piú bassa é la temperatura) la soluzione non reagisse finché l'omogeneità non veniva raggiunta. A questo punto la miscela veniva riscaldata finché la reazione non era completata.

Una clorurazione omogenea del copolimero, in assenza di solventi e di rigonfianti, risulta meno facile, poiché la clorurazione tende ad effettuarsi prevalentemente in superficie. E' stato però trovato che operando a temperature molto basse, di poco superiori alla temperatura di transizione delle macromolecole piú ricche in propilene o butene presenti, é possibile fare assorbire cloro da una miscela di cloro e di un gas inerte (ad esempio azoto) nel copolimero, in modo che esso si scioglia senza reagire. Il copolimero deve essere tenuto a bassa temperatura per un tempo sufficientemente lungo (ad esempio diverse ore) in modo che il cloro diffonda all'interno dei granuli del copolimero. La clorurazione ha luogo per successivo riscaldamento del copolimero, preferibilmente in assenza di una fase gassosa.

Si é inoltre trovato che é possibile effettuare una clorurazione omogenea del copolimero in assenza di solventi e di rigonfianti, mescolando, prima di metterlo in contatto con il cloro gassoso, con piccole quantità (ad esempio 0,5 - 3%) di sostanze

(ad esempio composti chimici) che funzionano da ritardanti o, preferibilmente che agiscano nel senso di aumentare il periodo di induzione delle reazioni radicaliche.

In tal modo il cloro puó diffondere nei granuli di polimero senza reagire, anche a temperature molto piú elevate del caso precedentemente indicato (fino a 25 - 30° C). Quando il cloro é omogeneamente disciolto nel polimero, si fa avvenire la clorurazione per riscaldamento del medesimo, preferibilmente in assenza di una fase gassosa.

Il copolimero clorurato puó essere deidroclorurato sia riscaldandolo senza altre aggiunte sia riscaldandolo in presenza di accettori di acido cloridrico, come ad esempio ossidi metallici ed in particolare l'ossido di zinco i cui prodotti di reazione con l'acido cloridrico che si sviluppa dal polimero, hanno mostrato attività catalitica nei confronti della deidroclorurazione. L'aggiunta di tali ossidi o di altri catalizzatori di natura radicalica o ionica (perossidi, azocomposti organici, oppure cloruri di ferro o di alluminio etc.) consente di ridurre utilmente i tempi di deidroclorurazione. La temperatura influisce notevolmente sulla velocità di deidroclorurazione ed ha un effetto particolarmente utile, permettendo una maggior velocità di deidroclorurazione dei gruppi cloro secondari, meno reattivi dei gruppi cloro terziari. In tal modo anche i gruppi cloro secondari hanno parte attiva nella formazione delle insaturazioni.

Nella Tabella I seguente riportiamo i moduli al 300% di allungamento, di vulcanizzati ottenuti da un polimero contenente l'1,98% in peso di cloro, mescolato con 10 p. di ossido di zinco e 10 p. di ossido di magnesio e deidroclorurato a 200° C per tempi crescenti. (mescola e condizioni di vulcanizzazione indicate in tabella).

TABELLA I

Moduli al 300% di vulcanizzati ottenuti da un copolimero etilene-propilene (50% in moli di etilene) clorurato all'1,98% e deidroclorurato per tempi crescenti a 200° C in presenza di 10 p di ZnO e 10 p di MgO per

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

100 p di polimero.

Mescola di vulcanizzazione: Polimero deidroclorurato 100 p solfo 2 p, tetrametilurame -di- solfuro 2 p, mercaptobenzotiazolo 1 p, ac. stearico 2 p, Antiossidante 2246 1 p. Vulcanizzazione a 160 per 30 min.

Tempo di deidroclorurazione (ore)	Modulo al 300% (kg/cm <sup>2</sup> )
1	16,8
5	20
9	20,2
15	21,7
24	22
48	26,6
72	25,4
96	35

Risultati quasi analoghi si sono ottenuti con copolime etilene - butene (50% in moli di etilene), clorurati, deidroclorurati e vulcanizzati in condizioni analoghe a quelle precisate sopra.

Esempio 1

400 g di copolimero etilene - propilene, contenente 50% (in moli) di etilene, si pongono in un recipiente smaltato provvisto di un robusto agitatore ad ancora, assieme a 800 cm<sup>3</sup> di tetracloruro di carbonio.

Alla miscela raffreddata a -10° C, si aggiungono altri 250 cm<sup>3</sup> di tetracloruro di carbonio in cui sono stati disciolti 19,1 g di cloro. Dopo un periodo di omogeneizzazione a bassa temperatura (da -10 a 0° C) la massa viene portata a 60° C e viene tenuta a questa temperatura fino a cessazione dello sviluppo di acido cloridrico.

Si recupera quindi il solvente per distillazione. Il polimero clorurato, dopo le opportune operazioni di purificazione, mostra un contenuto di Cl di 2,23% a peso (resa 93% rispetto al cloro impiegato). 100 p del polimero clorurato come sopra vengono mescolati in un mescolatore per gomma con 10 p di ZnO e 10 p di

MgO e quindi scaldato in atmosfera d'azoto a 200° C per 15 ore. Il prodotto ottenuto viene mescolato con S 2 p, ac. stearico 3 p, tetrametilurame 0,5 p, circosol NS 15 p, nero fumo HAF 50 p, fenil beta naftilamina 1 p e vulcanizzato in pressa a 150° C per 30 min. Le caratteristiche del vulcanizzato sono le seguenti:

Carico di rottura . . . . .	155 kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura . . . . .	355 %
modulo al 100% di allungamento	29 kg/cm <sup>2</sup>
modulo al 300% di allungamento	125 kg/cm <sup>2</sup>

Esempio 2

400 g di copolimero etilene - propilene contenenti 50% circa (in moli) di etilene, si pongono in un recipiente smaltato provvisto di un robusto agitatore ad ancora, assieme a 400 cm<sup>3</sup> di tetracloruro di carbonio.

Alla miscela raffreddata a -10° C, si aggiungono altri 260 cm<sup>3</sup> di tetracloruro di carbonio in cui sono stati disciolti 24 g di cloro. Dopo un periodo di omogeneizzazione a bassa temperatura (da -10 a 0° C) la massa viene portata a 60° C e viene tenuta a questa temperatura fino a cessazione dello sviluppo di acido cloridrico.

Si recupera quindi il solvente per distillazione. Il polimero clorurato, dopo le opportune operazioni di purificazione, mostra un contenuto di cloro di 2,52% in peso (resa 84% rispettivamente al cloro impiegato). 100 p del polimero così clorurato vengono mescolati in un mescolatore per gomma con 10 p di ZnO e 10 p di MgO e quindi scaldati in atmosfera di azoto a 200° C per 15 ore. Il prodotto ottenuto viene mescolato con S 2 p, ac. stearico 3 p, tetrametiluramdisolfuro 2 p, mercaptobenzotiazolo 1 p, Circosol NS 15 p, nero fumo HAF 50 p, fenil β naftilamina 1 p e vulcanizzato in pressa a 150° C per 20 min. Le caratteristiche del vulcanizzato sono le seguenti:

Carico di rottura . . . . .	156 kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura . . . . .	335 %
modulo al 100% di allungamento . .	34,5 kg/cm <sup>2</sup>
modulo al 300% di allungamento . .	138 kg/cm <sup>2</sup>

Esempio 3

400 g di copolimero etilene - propilene contenenti 50% circa (in moli) di etilene, si pongono in un recipiente smaltato provvisto di un robusto agitatore ad ancora, assieme a 400 cm<sup>3</sup> di cloruro di metilene.

Alla miscela raffreddata a -10° C si aggiungono altri 260 cm<sup>3</sup> di cloruro di metilene in cui sono stati disciolti 18,2 g di cloro. Dopo un periodo di omogeneizzazione a bassa temperatura (da -10° a 0° C) la massa viene portata alla temperatura di ebollizione del cloruro di metilene 40° C, facendo rifluire quest'ultimo mediante un refrigerante a ricadere raffreddato con acqua a 0° C. Quando cessa lo sviluppo di acido cloridrico si recupera il solvente per distillazione. Il polimero clorurato, dopo le opportune operazioni di purificazione, mostra un contenuto di cloro di 1,48% in peso. 100 p del polimero così clorurato vengono mescolate in un mescolatore per gomma con 10 p di ZnO e 10 p di MgO e quindi riscaldati in atmosfera di azoto a 200° C per 19 ore. Il prodotto ottenuto viene mescolato con S 2 p; ac. stearico 3 p, tetrametiluramedisolfuro 1 p, mercaptobenzotiazolo 0,5 p, circosol NS 15 p, nero fumo HAF 50 p, fenilbetanaftilammina 1 p e vulcanizzato in pressa a 150° C per 30 min. Le caratteristiche del vulcanizzato sono le seguenti:

40	Carico di rottura . . . . .	120 kg/cm <sup>2</sup>
	allungamento a rottura . . . . .	355 %
	modulo al 100% di allungamento .	28 kg/cm <sup>2</sup>
	modulo al 300% di allungamento .	99 kg/cm <sup>2</sup>

Esempio 4

25 g di copolimero etilene - propilene contenente 50% circa (in moli) di etilene, si mescolano con 0,25 g di idrochinone mediante un mescolatore per gomma. La miscela viene finemente suddivisa e posta in una torre di assorbimento in vetro, entro cui viene fatto passare un flusso di cloro gassoso di 0,08 normal litri/min, alla temperatura di 23° C. Dopo 1 ora il cloro assorbito ammonta a 2,1 g. Si interrompe il flusso di cloro e si fa passare aria nella

una regolare diminuzione del contenuto di cloro contenuto nel polimero. Si arresta la fase di disassorbimento quando il contenuto di cloro ammonta a 1,3 g. Si scalda a 100° C per 1 ora, col che il cloro assorbito reagisce col polimero. Il contenuto in cloro del polimero clorurato è 3,91% in peso. 100 parti del polimero così clorurato vengono mescolate in un mescolatore per gomma con 10 p di ZnO e 10 p di MgO e quindi scaldati in atmosfera di azoto a 200° C per 17 ore. Il prodotto ottenuto viene mescolato con S 2 p, ac. stearico 2 p, tetrametiluramedisolfuro 2 p, mercaptobenzotiazolo 1 p, fenilbetanaftilammina 1 p e vulcanizzato in pressa a 160° C per 30 min. Le caratteristiche del vulcanizzato sono le seguenti:

	carico di rottura . . . . .	44 kg/cm <sup>2</sup>
	allungamento a rottura . . . . .	270 %
	modulo al 100% di allungamento .	13 kg/cm <sup>2</sup>

Esempio 5

400 g di copolimero etilene - propilene, contenente 50% circa (in moli) di etilene, si pongono in un recipiente smaltato provvisto di un robusto agitatore ad ancora, assieme a 400 cm<sup>3</sup> di cloruro di metilene. Alla miscela raffreddata a -10° C, si aggiungono altri 130 cm<sup>3</sup> di cloruro di metilene in cui sono stati disciolti 9,1 g di cloro. Dopo un periodo di omogeneizzazione a bassa temperatura (da -10 a 0° C) la massa viene portata alla temperatura di ebollizione del cloruro di metilene (40° C), facendo rifluire quest'ultimo mediante un refrigerante a ricadere raffreddato con acqua a 0° C. Quando cessa lo sviluppo di acido cloridrico si recupera il solvente per distillazione. Il polimero clorurato, dopo le opportune operazioni di purificazione, mostra un contenuto di cloro di 0,96% in peso.

100 p del polimero così clorurato vengono mescolati in un mescolatore per gomma con 10 p di ZnO e 10 p di MgO e quindi scaldato in pressa a 250° C per 3 ore.

Il prodotto ottenuto viene mescolato con S 2 p, ac. stearico 2 p, tetrametiluramedisolfuro 2 p, mer-

5 captobenzotiazolo 1 p, fenilbetanaftilammina 1 p e vulcanizzato in pressa a 150° C per 30 min. Le caratteristiche del vulcanizzato sono le seguenti:

- Carico di rottura . . . . . 31 kg/cm<sup>2</sup>
- allungamento a rottura . . . . . 875 %
- 10 modulo al 300% di allungamento . . 11 kg/cm<sup>2</sup>

Esempio 6

15 400 g di copolimero etilene - butene, contenente 50% circa (in moli) di etilene, si pongono in un recipiente smaltato provvisto di un robusto  
 20 agitatore ad ancora, assieme a 400 cm<sup>3</sup> di cloruro di metilene. Alla miscela raffreddata a -10° C si aggiungono altri 130 cm<sup>3</sup> di cloruro di metilene in cui sono stati disciolti  
 25 9,1 g di cloro. Dopo un periodo di omogeneizzazione a bassa temperatura (da -10 a 0° C) la massa viene portata alla temperatura di ebollizione del cloruro di metilene (40° C),  
 30 facendo rifluire quest'ultimo mediante un refrigerante a ricadere raffreddato con acqua a 0° C.

Quando cessa lo sviluppo di HCl si recupera il solvente per distillazione. Il polimero clorurato, dopo le opportune operazioni di purificazione, mostra un contenuto di cloro di 1,05 in peso.

Il copolimero clorurato viene posto  
 40 in un recipiente, che viene successivamente evacuato, e viene quindi riscaldato a 200° C per 15 ore. Il prodotto ottenuto viene mescolato con  
 45 S 2 p, ac. stearico 2 p, tetrametilurandisolfuro 2 p, mercaptobenzotiazolo 1 p, fenilbetanaftilammina 1 p e vulcanizzato in pressa a 150° C per 30 min.

Il vulcanizzato mostra buone caratteristiche meccaniche e soddisfacenti caratteristiche dinamiche.

RIVENDICAZIONI

55 1. Procedimento per la preparazione di copolimeri insaturi ad alto peso molecolare, vulcanizzabili con gli ingredienti normalmente impiegati per le gomme insature, partendo  
 60 da copolimeri saturi, amorfi, omoge-

nei, esenti da omeopolimeri, e la cui catena é sostanzialmente costituita da una successione di unità monomeriche etileniche, propileniche e/o buteniche, caratterizzato dal fatto che le insaturazioni vengono introdotte nel copolimero saturo di partenza mediante clorurazione del medesimo a tenori di cloro inferiori al 5% in peso e mediante successiva deidroclorurazione a fondo, a temperature elevate, superiori a 160° C, in presenza o in assenza di catalizzatori, fino ad eliminazione pressoché totale del cloro combinato.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il copolimero impiegato per la preparazione del polimero insaturo contiene 30 + 80 moli % di etilene e per il resto propilene e/o butene e possiede un elevato peso molecolare, superiore a 100.000.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che il copolimero viene clorurato a tenori di cloro inferiori al 5%, preferibilmente tra 1 e 3%.

4. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratterizzato dal fatto che la deidroclorurazione viene condotta a temperature comprese, preferibilmente, tra 180 e 240° C, per tempi sufficientemente lunghi, superiori a 2 ore, in modo che la massima parte, dal 60 al 100% del cloro combinato si liberi come HCl preferibilmente in modo che il cloro si liberi completamente.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che la deidroclorurazione viene effettuata in presenza di catalizzatori costituiti da ossidi o sali di Zn, Al, in particolare di cloruri dei medesimi, e/o da perossidi organici.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la clorurazione viene eseguita mescolando a bassa temperatura, preferibilmente intorno -10° C il polimero, rigonfiato con una quantità uguale al suo peso di un idrocarburo clorurato, quali CHCl<sub>3</sub> CCl<sub>4</sub>, con una soluzione di cloro in un idrocarburo clorurato fino a completa omogeneizzazione della massa pastosa e innescando solo in seguito la clorurazione mediante riscaldamento del reattore.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la clorurazione viene eseguita sul polimero in assenza di solventi, mettendolo a contatto allo stato suddiviso con una corrente di cloro gassoso od una miscela di cloro e di un gas inerte a bassa temperatura e per un tempo sufficientemente lungo, in modo che il cloro si scioglia omogeneamente nel polimero senza reagire, e riscaldando quindi la massa, preferibilmente in assenza di una fase gassosa, in modo da iniziare e da completare la clorurazione.

8. Procedimento di clorurazione secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che si mescola il polimero, prima di metterlo a contatto con il cloro, con piccole quantità di sostanze che funzionano da inibitori o da rallentatori nelle reazioni radicaliche, ad esempio composti chinonici, in modo che il cloro inizialmente possa disciogliersi

nel polimero senza reagire, e successivamente, si fa avvenire la clorurazione per riscaldamento della massa, preferibilmente in assenza di una fase gassosa.

9. Polimeri insaturi ad alto peso molecolare, ottenuti secondo i procedimenti precedenti, in cui le catene polimeriche sono sostanzialmente costituite da una successione di unità monomeriche etileniche, propileniche e/o buteniche, e contengono quantità di cloro combinato inferiori a 2,6% in peso.

10. Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei polimeri insaturi come in 9, mediante mescole a base di zolfo o a base di prodotti chinonici caratterizzati da elevate caratteristiche dinamiche (resa elastica > 60%) e da rimarchevoli caratteristiche meccaniche  $\delta = 1 + 2 \text{ Kg/mm}^2$ ,  $\xi \% = 400 - 600$ ,  $Mg_{300} = 0,5 + 1,5 \text{ kg/mm}^2$ ) particolarmente in presenza di neri fumi rinforzati.

30

35

40

45

50