

659324

3383-61

203

Es. Anonimo	Es. Tecnico	Es. Società
<i>31/10/64</i>	<i>31/10/64</i>	<i>C</i>
<i>A</i>	<i>A</i>	Classe
	<i>08 d</i>	
<i>u.367</i>	<i>A</i>	

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

INVENZIONE INDUSTRIALE

24 OTT. 1961

MI

RIBON

u.367

A

CATEGORIA	CANTIERI	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	CATEGORIE LOCALITÀ							
					A	B	C	D	E	F	G	
361	15	MILANO	A10738	242611128								
	21	15										

MONTECATINI SOCIETA' GENERALE
PER L'INDUSTRIA MINERARIA E
CHIMICA

LARGO DONEGANI 1.2 MILANO

COMPOSIZIONI VULCANIZZABILI A BA
SE DI TERPOLIMERI E DI GOMMA
BUTILE ~~EL~~ ELASTOMERI DA ESSE OT
TENUTI

X,

Inventori: Natta Giulio e Rossi Giovanni

1 procedimento per la produzione
del prodotto vulcanizzato

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

speciali

MICRO-FILM
il 5 OTT 1964
N. 3020

9 GEN. 1964

F. J. MARCHETTI



0000-61

U. 367 858324

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Composizioni vulcanizzabili a base di terpolimeri e di gomma butile ⁽⁰⁾ ed elastomeri da esse ottenuti" ⁽¹⁾
a nome MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica.

el prodotto in cui si fa la produzione del prodotto vulcanizzato

Il presente ritrovato si riferisce a composizioni vulcanizzabili di due o più elastomeri, aventi un basso contenuto in insaturazioni, che danno luogo alla formazione di covulcanizzati aventi proprietà fisiche, chimiche e dinamiche migliorate rispetto a quelle dei singoli elastomeri.

Il più noto elastomero a basso contenuto in insaturazioni è la gomma butile, costituita da un copolimero dell'isobutilene con piccole quantità di isoprene; tale elastomero può essere vulcanizzato impiegando mescole a base di zolfo ed acceleranti del tipo ultrarapido, mescole a base di diossime o di fenoli sostituiti ed altri metodi. I prodotti vulcanizzati presentano alcune interessanti proprietà come una buona resistenza all'invecchiamento ed una limitata permeabilità ai gas. Le proprietà dinamiche di tali elastomeri sono però piuttosto scadenti; tale fatto limita fortemente il loro impiego nei manufatti per i quali è richiesto un basso valore dell'isteresi (ad es. nei pneumatici).

D'altra parte la miscelazione della gomma butile con gomme aventi una bassa isteresi, allo scopo di avere vulcanizzati

di proprietà dinamiche migliorate, non è possibile.

Infatti le proprietà reologiche dei diversi elastomeri rendono difficile già la loro miscelazione in modo omogeneo, ed inoltre la loro differente reattività verso gli agenti vulcanizzanti fornisce prodotti vulcanizzati in modo molto disomogeneo (2) tali da essere praticamente inservibili. Le gomme a bassa isteresi sono infatti costituite da polimeri aventi un elevato numero di insaturazioni ed aventi una reattività verso gli agenti vulcanizzanti molto maggiore di quelle della gomma butile.

Più recentemente è stato preparato un altro tipo di elastomero a basso contenuto di insaturazioni; esso si ottiene per copolimerizzazione dell'etilene con una alfa-olefina e con piccole quantità (0,5-12% in peso) di altri monomeri come isoprene, butadiene, dicitlopentadiene, ciclopentadiene ed altri monomeri dienici non coniugati, come ad esempio il pentadiene 1-4, il 2-metilpentadiene-1-4, l'esadiene-1-5, il 2-fenilesadiene-1-5, l'esadiene-1-4, l'eptadiene-1-5, l'eptadiene-1-6, l'ottadiene-1-5, il 2,6 dimetilottadiene-1,7 etc. etc.

Le caratteristiche di resistenza all'invecchiamento di tali elastomeri sono molto buone a causa del limitato numero di insaturazioni presenti; inoltre essi, essendo costituiti prevalentemente da unità monomeriche etileniche, propilieniche (o butileniche), presentano caratteristiche dinamiche altret-

tanto buone come quelle dei copolimeri etilene-propilene o etilene-butene.

E' stato ora trovato che é possibile miscelare i terpolimeri costituiti da etilene, propilene o butene e da un monomero dienico a legami non coniugati ⁽³⁾ lineari o ciclici, con la gomma butile in tutti i rapporti, ottenendo prodotti vulcanizzati che presentano interessanti proprietà meccaniche, dinamiche e di resistenza all'invecchiamento.

La preparazione di prodotti vulcanizzati a partire da miscele di elastomeri non é sempre facile o conveniente; infatti i polimeri di partenza presentano spesso pesi molecolari diversi e caratteristiche intrinseche molto disuguali (viscosità, variazioni di viscosità durante la masticazione etc.). Il loro diverso comportamento reologico dà spesso luogo inoltre ad una diversità di comportamento nel mescolatore (sia in quello a cilindri che in quello chiuso) ed a una differente ricettività nell'incorporazione delle cariche e degli agenti vulcanizzanti. La vulcanizzazione delle miscele di elastomeri presenta notevoli difficoltà in quanto la reattività verso gli agenti vulcanizzanti é diversa per ogni singolo elastomero.

(4)

I vulcanizzanti ottenuti da miscele di elastomeri non sempre presentano proprietà soddisfacenti, perché i due elastomeri non hanno lo stesso grado di reticolazione ed il reticolo misto così formato deve sopportare sollecitazioni non ben di-

stribuite. Inoltre il diverso comportamento ai fattori di degradazione può causare degli squilibri che portano ad un rapido deterioramento del manufatto. Secondo l'invenzione è stato ora invece sorprendentemente trovato che gli elastomeri costituiti essenzialmente da copolimeri etilene-alfa-olefine contenenti piccole quantità di insaturazioni possono essere facilmente miscelati con i copolimeri costituiti da isobutilene con piccole quantità di isoprene (gomma butile) e che la vulcanizzazione di tali miscele fornisce gomme vulcanizzate di ottime proprietà.

La miscelazione dei due tipi di elastomeri sopra menzionati può essere eseguita nei normali tipi di mescolatori per gomma senza alcuna difficoltà. Sul mescolatore a cilindri ad esempio si ottiene facilmente dopo pochi minuti una miscela omogenea, che incorpora cariche ed agenti vulcanizzanti come se fosse un unico elastomero.

La miscelabilità dei due tipi di elastomero può avvenire in qualsiasi rapporto a dimostrazione della loro perfetta compatibilità.

Gli ingredienti di vulcanizzazione introdotti nella miscela sono quelli tipici per le gomme a basso numero di insaturazioni quali ad esempio lo zolfo in combinazione con acceleranti del tipo ultrarapido (tetrametiltiouramedisolfuro, telluriodietilditiocarbammato, zincodietilditiocarbammato etc.) e con acceleranti secondari (mercaptobenzotiazolo, di-

Montecatini
Società per Azioni
Montecatini Terme - Pistoia
Montecatini Terme
Montecatini Terme

fenilguanidina etc.) oppure diossime insieme ad agenti ossidanti come il Pb_3O_4 od il mercaptobenzotiazoldisolfuro.

La vulcanizzazione delle mescole così preparate può essere effettuata con i metodi normalmente impiegati, ad esempio per riscaldamento in pressa, in autoclave etc. a 120° - $220^{\circ}C$. I vulcanizzati ottenuti dalle miscele degli elastomeri sopradetti, si presentano come prodotti omogenei le cui proprietà dipendono dalla mescola impiegata, dalle condizioni di vulcanizzazione e dal rapporto dei due elastomeri impiegati. A parità di mescole e delle condizioni di vulcanizzazione le caratteristiche meccaniche sono uguali o superiori a quelle dei singoli elastomeri. E' quindi probabile che nella vulcanizzazione di tali miscele si formi un reticolo misto al quale partecipano in uguale misura le catene dei due singoli polimeri; il prodotto vulcanizzato risulta così capace di resistere ottimamente anche a sforzi variabili e ripetuti. In genere nella vulcanizzazione di tali miscele risultano migliorati il modulo al 300%, il carico di rottura e la durezza.

Le proprietà dinamiche sono intermedie a quelle dei due elastomeri; la resa elastica infatti risulta la media ponderale delle rese elastiche della gomma butile e del terpolimero.

Inoltre la curva di resa elastica in funzione della temperatura risulta media a quelle delle curve dei due elastome-

ri; tale curva presenta un solo minimo di resa elastica anche per una miscela 1:1 dei due tipi di elastomeri. Tale fatto rivela che la vulcanizzazione di questa miscela ha portato all'ottenimento di un reticolo misto al quale partecipano in uguale misura i due tipi di macromolecole.

Con queste miscele di elastomeri è quindi possibile preparare delle composizioni vulcanizzabili che danno prodotti vulcanizzati aventi determinate caratteristiche meccaniche o dinamiche. Un aumento della percentuale in gomma butile porta ad una diminuzione della resa elastica e ciò può essere utile nella preparazione di manufatti che devono avere un determinato grado di smorzamento delle oscillazioni (ad es. ammortizzatori ecc.).

Un aumento nella percentuale di terpolimero provoca un aumento di resa elastica ed il vulcanizzato può essere impiegato nei casi dove si richiede una bassa isteresi.

Un aumento di percentuale in gomma butile inoltre può fornire vulcanizzati aventi una bassa permeabilità ai gas, pur avendo proprietà dinamiche migliori di quelle della gomma butile.

Un ulteriore pregio di questi vulcanizzati è la loro elevata resistenza ai fattori di degradazione, a causa del loro limitato numero di insaturazioni. Ciò ne favorisce il loro impiego nei prodotti esposti alle elevate temperature, agli agenti atmosferici anche per impieghi continuati.

Esempio 1

In un mescolatore a cilindri di laboratorio vengono introdotti quantità variabili di gomma butile (Polysar Butyl 400) insieme a quantità pure variabili di terpolimero costituito essenzialmente da etilene-propilene con piccole quantità (8-10%) di dicitlopentadiene.

I due polimeri vengono miscelati omogeneamente ed a tale miscela vengono aggiunti i seguenti ingredienti di vulcanizzazione per 100 parti in peso della miscela polimerica:

fenil/naftilammina	parti	1
acido laurico	"	2
ossido di zinco	"	5
zolfo	"	2
(5) tetrametiluramedisolfuro	"	1
mercaptobenzotiazolo	"	0,5

Le mescole ottenute vengono vulcanizzate in pressa a 150°C per 30 minuti, ottenendo prodotti vulcanizzati aventi le caratteristiche riportate nella seguente tabella:

Composizione della miscela	carico di rottura Kg/cm ²	allungamento a rottura %	modulo al 300% Kg/cm ²	durezza G.I.D.	resa elastica a 20°C %
100% terpolimero	49	410	21,5	49	37
70% terpolimero+	69	385	31,0	50	32
30% Butyl 400					
50% terpolimero+	72	390	30,0	49	30
50% Butyl 400					
30% terpolimero+	49	405	20,5	47	27
70% Butyl 400					
100% Butyl 400	44		15,0		22

Esempio 2

In un mescolatore a cilindri da laboratorio vengono introdotti quantità variabili di gomma butile (Polysar Butyl 400) insieme a quantità pure variabili di un terpolimero costituito essenzialmente di etilene e propilene con piccole quantità (3% circa in peso) di pentadiene 1-4. I due polimeri vengono miscelati omogeneamente ed alla miscela vengono aggiunti gli ingredienti di vulcanizzazione nelle quantità indicate nell'esempio 1.

Le mescole ottenute vengono vulcanizzate in pressa a 150°C per 30 minuti ottenendo prodotti vulcanizzati aventi le caratteristiche riportate nella seguente tabella:

MONTEDISONI
 Società Generale per Industrie Minerarie e Chimiche
 Vittorio Veneto - Venezia

Composizione della miscela	carico di rottura Kg/cm ²	allungamento a rottura %	modulo al 300% Kg/cm ²	durezza G.I.D.	resa elastica a 20°C %
100% terpolimero	23	490	13	50	68
70% terpolimero + 30% Butyl 400	32	440	16	47	53
50% terpolimero + 50% Butyl 400	25	420	14,5	47	42
30% terpolimero + 70% Butyl-400	23	410	14	48	35

Esempio 3

Operando come nell'esempio 1 si sono preparate composizioni e mescole omogenee costituite da quantità variabili di gomma butile e da quantità variabili di terpolimeri secondo le domande di brevetto depositate a Milano a nome della Richiedente rispettivamente il 14/11/1960 (verbale di deposito N. 8128) ed il 25/11/1960 (verbale di deposito N. 8413).

Le mescole sono state vulcanizzate in pressa a 180°C per 30 minuti cogli ingredienti di vulcanizzazione dell'esempio 1.

I vulcanizzati da mescole contenenti 70%, 50% e 30% di terpolimeri etilene-propilene con piccole quantità di 1,5-esadiene, di esadiene-1,4, o di 2-metil-1,5 esadiene, ed il 30, 50 e 70% di gomma butile, presentano caratteristiche e proprietà analoghe a quelle dei vulcanizzati dell'esempio 2.

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

- 1) Composizioni vulcanizzabili a base di copolimeri sintetici, caratterizzate dal fatto che contengono almeno un terpolimero a basso contenuto di insaturazioni, formato da etilene, da un'alfa-olefina e da un monomero dienico a legami non coniugati lineari o ciclici, ed un copolimero dell'isobutilene con piccole quantità di isoprene.
- 2) Composizioni vulcanizzabili secondo la rivendicazione 1, caratterizzate dal fatto che il terpolimero è formato da etilene, propilene e da un monomero dienico a legami non coniugati lineari o ciclici.
- 3) Composizioni vulcanizzabili secondo la rivendicazione 2, caratterizzate dal fatto che il monomero dienico è scelto dal gruppo formato da isoprene, butadiene, dicitropentadiene, ciclopentadiene, pentadiene 1-4, 2-metilpentadiene, esadiene 1-5, 2-fenil-esadiene 1-5, esadiene 1-4, ottadiene 1-5, ottadiene 1-6, ottadiene 1-5, 2-6-dimetilottadiene 1-7.
- 4) Composizioni vulcanizzabili secondo le rivendicazioni 2 e 3, caratterizzate dal fatto che la quantità del monomero dienico è compresa tra 0,5-15% in peso rispetto al peso del terpolimero.
- 5) Composizioni vulcanizzabili secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzate dal fatto che la quantità di terpolimero è compresa fra 5 e 95, preferibilmente 20 e 80.

parti in peso par 100 parti in peso di gomma sintetica.

- 6) Composizioni vulcanizzabili secondo una delle rivendicazioni precedenti, contenenti inoltre almeno un accelerante con acceleranti del tipo ultrasapido e acceleranti secondari oppure diossime insieme ad agenti ossidanti tipo ossido metallico o insieme a mercaptobenzotiazilidilsolfuro.
- 7) Procedimento per la preparazione e la vulcanizzazione delle composizioni secondo le rivendicazioni precedenti, consistente nel miscelare omogeneamente il terpolimero e la gomma butile, nell'aggiungere alla miscela gli ingredienti e acceleranti di vulcanizzazione, e nel riscaldare a 120°C e 220°C per 15-60 minuti la miscela totale.
- 8) Elastomeri vulcanizzati formati da un terpolimero etilene- α -olefina-monomero dienico e da gomma butile.
- 9) Elastomeri vulcanizzati formati da un terpolimero etilene-propilene-monomero dienico e da gomma butile e aventi un optimum nelle desiderate caratteristiche meccaniche o dinamiche in funzione della percentuale dei due polimeri nella miscela.
- 10) Elastomeri vulcanizzati ottenuti dalle composizioni di cui alle rivendicazioni e esempi precedenti.

Milano, 24 FEB. 1961



MONTECATINI
Società Generale per la Chimica e la Sintesi
Montecatini S.p.A.



l'Ufficiale Rogante

- (0) A pagina 1, riga 2, dopo la parola : "butile" si annulla la congiunzione "ed" che si sostituisce con una virgola.
- (1) A pagina 1, riga 2, dopo la parola : "ottenuti" aggiungere: "e procedimento per la produzione del prodotto vulcanizzato"
- (2) A pagina 2, righe 5-6, anzichè : "disomogeno" va scritto: "disomogeneo"
- (3) A pagina 3, riga 5, dopo la parola : "coniugati" aggiungere la virgola e sostituire le parole : "lineari o ciclici;" con : "lineare o ciclico,"
- (4) A pagina 3, riga 4 dal basso, anzichè: "I vulcanizzanti" va scritto : "I vulcanizzati"
- (5) A pagina 7, riga 14, anzichè: "tetrametiluramedisolfuro" scrivere: "tetrametiltiuramedisolfuro"
- (6) A pagina 10, rivendicazione 1) riga 5, dopo la parola : "coniugati" aggiungere la virgola e sostituire le parole: "lineari o ciclici," con: "lineare o ciclico,"

Per approvazione:

Milano, 28/12/1961

x RAN

Alberto Ferrar

MONTECATINI

Società Anonima per Azioni

maio Kapsler