MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900387350
Data Deposito	30/08/1994
Data Pubblicazione	01/03/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

COMPOSIZIONE PLASTOELASTOMERICA POLIOLEFINICA VULCANIZZATA E PROCEDIMENTO PER LA SUA PREPARAZIONE

MI 94 A 001790

ENICHEM ELASTOMERI S.r.l. - MILANO

La presente invenzione riguarda miscele polimeriche plastoelastomeriche, preparate per mezzo della vulcanizzazione dinamica, che presentano una interessante combinazione di proprietà elastiche e termoplastiche.

Le miscele plastoelastomeriche della presente invenzione sono ottenute mediante vulcanizzazione dinamica di una matrice termoplastica plastomerica essenzialmente costituita da polipropilene, ed una matrice elastomerica che comprende un terpolimero etilene - propilene - diene (EPDM), polibutadiene, poliisobutene ed opzionalmente un copolimero etilene-propilene (EPM).

Le composizioni polimeriche della presente invenzione fanno parte dei cosiddetti "Termoplastici elastomerici" (TPE) e, nei casi nei quali la fase elastomerica è vulcanizzata, (TPV). Recentemente viene però preferita la denominazione di "Dynamic vulcanizate alloy" (DVA).

Queste composizioni sono generalmente ottenute miscelando una componente elastomerica vulcanizzata con una composizione termoplastica in modo da ottenere che la parte elastomerica sia reticolata ed inoltre intimamente dispersa come fase discreta

in una fase continua costituita dalla fase termoplastica.

Il metodo di ottenimento di DVA prevede la vulcanizzazione della componente elastomerica contemporaneamente alla fase di miscelazione con la componente plastomerica ad una temperatura tale da consentire il raggiungimento dello stato plastico delle resine termoplastiche.

I primi lavori riguardanti la reticolazione di composizioni termoplastiche olefiniche sono descritti da Gassler e Haslett in US-A-3,037,954. Tale documento introduce il concetto di "reticolazione dinamica" secondo il quale conducendo contemporaneamente il processo di mescolamento, della parte termoplastica e di quella elastomerica, ed il processo di vulcanizzazione della fase elastomerica, si ottiene un blend finale costituito da una dispersione micro-gel di elastomero reticolato in una matrice non reticolata di una resina polimerica che viene appunto denominato dynamically vulcanized alloy "DVA".

US-A-3,037,954 descrive composizioni che comprendono polipropilene ed una gomma quale ad esempio la gomma butile, la gomma butile clorurata, il polibutadiene, il policloroprene ed il

poliisobutene. Tali composizioni comprendono da 50% a 95% di polipropilene e da 5% a 50% di gomma.

US-A-3,758,643 e US-A-3,806,558 descrivono invece elastomeri termoplastici olefinici comprendenti una resina poliolefinica termoplastica e come fase elastomerica un copolimero olefinico parzialmente vulcanizzato. Tali composizioni risultano facilmente riprocessabili, sono caratterizzate da buoni aspetti superficiali ma il loro utilizzo è limitato dagli insoddisfacenti valori di compression set e dalle insufficienti temperature di esercizio. I limiti di tali termoplastici sono direttamente riconducibili alla parziale vulcanizzazione della fase elastomerica.

US-A-4,104,210 e US-A-4,130,535, di Coran et al., ottimizzano il processo di ottenimento dei DVA ed ottengono per la prima volta la completa vulcanizzazione della fase elastomerica mediante la vulcanizzazione dinamica; in tal modo vengono superate le limitazioni nelle proprietà fisico meccaniche degli elastomeri termoplastici raggiungendo caratteristiche prestazionali paragonabili a quelle di una gomma vulcanizzata secondo i normali processi di reticolazione.

Successivamente analizzando le caratteristiche

di TPV ottenuti utilizzando diversi tipi di materiali termoplastici e di elastomeri emergeva che il migliore compromesso tra le caratteristiche fisico meccaniche dei materiali in oggetto è rappresentato dal blend tra il polipropilene e le gomme EP(D)M (A. Y. Coran in Thermoplastic Elastomers, N. R. Legge, G. Holden and H. E. Schroeder, eds., New York (1987), pp. 133.).

In US-A-4,212,787 di Matsuda et al, viene preparato un elastomero termoplastico ottenuto mediante vulcanizzazione dinamica parziale con perossidi di un blend contenente determinate quantità di un termoplastico olefinico (polipropilene o polietilene), un copolimero EPDM ed una gomma non vulcanizzabile a perossidi costituita ad esempio da poliisobutene. Tale composizione ottenuta miscelando tre tipi di polimeri poliolefinici ha buone caratteristiche di aspetto superficiale mantenendo contemporaneamente sufficienti resistenza al calore, tensile strength, flessibilità, ritorno elastico.

US-A-4,202,801 di Petersen descrive un blend ottenuto vulcanizzando dinamicamente e parzialmente una miscela costituita da una resina termoplastica olefinica, un copolimero EPM o

terpolimero EPDM e una gomma olefinica insatura, ossia un polimero ottenuto polimerizzando o copolimerizzando monomeri dotati di doppi legami coniugati (quali ad esempio poliisoprene, polibutadiene o policloroprene). Tale termoplastico è caratterizzato da buoni compression set e alta tensile strength ad elevate temperature.

In US-A-4,616,052 di Habibullah viene descritto un termoplastico elastomerico contenente come componente principale un blend polimerico di polipropilene e terpolimero EPDM vulcanizzato dinamicamente (dal 65% al 90%), come secondo maggior componente una gomma della famiglia della gomma butile (dal 5% al 20%) ed inoltre come plastificante da 1% a 20% peso di poliisobutene. Tale composizione presenta elevata resistenza al creep alle alte temperature, ma presenta lo svantaggio che il suo ottenimento necessita di uno stadio lavorativo ulteriore rispetto alle altre composizioni plastoelastomeriche.

E' stata ora trovata, e ciò costituisce l'oggetto della presente invenzione, una composizione elastomerica termoplastica olefinica, la cui parte elastomerica è pressoché completamente vulcanizzata (dinamicamente), preparabile in un

unico stadio di lavorazione e capace di racchiudere tutte le caratteristiche positive descritte precedentemente (buoni aspetti superficiali, sufficienti compression set, elevata resistenza al calore, ottima tear strength) senza incorrere nei difetti legati ad una solo parziale vulcanizzazione delle fase elastomerica reticolabile. In particolare è stato trovata una composizione caratterizzata da un ritorno elastico sensibilmente superiore a quanto si riscontra nelle composizioni plastoelastomeriche della prior art pur conservando contemporaneamente tutte le proprietà tipiche delle classiche leghe polimeriche elastomeriche termoplastiche vulcanizzate dinamicamente.

In accordo con ciò la presente invenzione riguarda una composizione plastoelastomerica vulcanizzata dinamicamente comprendente:

a) polipropilene o copolimeri del propilene con altre alfa olefine, il tenore massimo di queste alfa olefine essendo del 15%, preferibilmente del 10%, in quantità da 15% a 70% peso, preferibilmente dal 20% al 60% peso, con un grado di vulcanizzazione e/o aggraffaggio da 5% a 50%, preferibilmente da 10% a 40%,

b) poliisobutene dal 2% al 20% in peso,

preferibilmente dal 4% al 15% in peso, pressoché totalmente non vulcanizzato,

c) terpolimero elastomerico etilene - propilene - diene (EPDM) dal 20% al 70% in peso, preferibilmente dal 30% al 60% in peso,

d) copolimero elastomerico etilene - propilene (EPM) da 0 al 35% in peso, preferibilmente da 3% a 30% peso,

e) polibutadiene dal 3% al 30% in peso, preferibilmente dal 5% al 20% in peso,

la somma percentuale dei componenti (c), (d), (e), essendo mediamente vulcanizzata in grado superiore al 92%, preferibilmente superiore al 95%,

la suddetta composizione essendo eventualmente additivata con olii di estensione in quantità da 5% a 60% in peso, preferibilmente da 10% a 55%, rispetto alla suddetta composizione.

Il grado di vulcanizzazione, intendendo con questo termine anche l'eventuale aggraffaggio, viene determinato mediante estrazione con xilene a 135°C, secondo quanto descritto in US-A-4,963,612.

Quando si parla di una certa percentuale di vulcanizzazione, ad esempio del 15%, di una specie polimerica, si intende che il 15% di questa specie risulta insolubile in xilene a 135°C.

Con il termine "pressoché totalmente non vulcanizzato" si intende un grado di vulcanizzazione e/o aggraffaggio inferiore o uguale al 5%.

Come noto, il raggiungimento del livello prestazionale degli elastomeri termoplastici vulcanizzati è strettamente correlato, come già scritto sopra, alla morfologia del DVA ed alla entità e tipo di vulcanizzazione della fase elastomerica dispersa.

E' stato ora trovato che utilizzando polipropilene, poliisobutene, polibutadiene, un terpolimero EPDM ed eventualmente un copolimero EPM nei giusti rapporti e con le adatte caratteristiche, si ottiene il migliore compromesso tra il grado di dispersione della fase elastomerica nella fase plastomerica e la reticolazione della fase elastomerica; conseguentemente si ottimizzano le proprietà meccaniche e quelle elastiche del termoplastico elastomerico.

La soprascritta composizione può opzionalmente contenere anche prodotti non polimerici inorganici e/o organici quali: ZnO, SiO2, TiO2, CaCO3, BaSO4, caolino, nerofumo, stabilizzanti, agenti anti-invecchianti, catalizzatori, coadiuvanti e acceleratori della vulcanizzazione.

Come nel caso delle altre composizioni plastoelastomeriche, anche la composizione della presente invenzione è essenzialmente costituita da una fase elastomerica dispersa in una fase plastica, che funziona da fase continua, la suddetta fase elastomerica essendo costituita da particelle di dimensioni inferiori ai 10 μm, con un minimo del 50% delle particelle aventi una dimensione inferiore ai 5 μm.

Oltre alle usuali proprietà delle composizioni plastoelastomeriche note, la composizione della presente invenzione presenta (come sarà meglio evidenziato dagli esempi sperimentali) una rapida velocità di recupero della deformazione subita. Ciò consente alla composizione della presente invenzione di essere utilizzabile, con migliore successo rispetto ai DVA della prior art, in applicazione, quali:

--- nastri e cinghie di trasmissione del moto; infatti la inferiore dissipazione di energia per attriti interni consente alla composizione della presente invenzione di offrire maggiori garanzie di durata e di efficacia;

--- pavimentazioni sintetiche, grazie al più rapido ritorno elastico;

--- suole da scarpe, per limitare la dissipazione di energia;

--- parabordi per nautica, per assorbire urti impulsivi;

--- altre applicazioni in cui sollecitazioni dinamiche debbano essere assorbite con rapidità senza elevate deformazioni.

Per quanto riguarda i polimeri contenuti nella composizione della presente invenzione, il polipropilene utilizzato può essere un omopolimero oppure un copolimero contenente fino ad un massimo del 15% di altre alfa-olefine, preferibilmente fino ad un massimo del 10%.

Il poliisobutene è preferibilmente caratterizzato da una elevata fluidità (viscosità da 2,6 a 3,8 dl/g).

Il terpolimero EPDM contiene da 20% al 60% in peso, preferibilmente da 25% a 45% peso, di polipropilene, da 40% a 75% di etilene, e da 2% a 11% di dieni quali ad esempio 1,3-butadiene, 1,4-esadiene, norbornadiene, etiliden-norbornene, diciclopentadiene.

Il copolimero EPM può contenere dal 20% al 60% in peso, ma preferibilmente dal 20 al 45% in peso, di propilene; inoltre usualmente ha un peso

molecolare medio ponderale maggiore di 2 x 10^5, Mw/Mn < 2,7 e r1xr2 ≤ 0.8.

I copolimeri EPM e terpolimeri EPDM sono ottenuti preferibilmente dalla polimerizzazione mediante catalisi tipo Ziegler-Natta; i relativi metodi sono noti nell'arte.

Esempi di catalizzatori tipo Ziegler Natta sono quelli preparati contattando o precontattando composti di un metallo appartenenti ai gruppi: IVa, Va, VIa, VIIa del sistema periodico di Mendeleiev, quali ad esempio Ti, V, Zr o Cr, con composti organometallici di un metallo appartenente ai gruppi: I, II e III A e B della tavola periodica degli elementi contenenti almeno un legame metallo-carbonio, quali ad esempio alluminioalchili ed alluminioalchili parzialmente alogenati oppure ossigenati.

I composti degli elementi dei gruppi IVa, Va, VIa, VIIa possono essere: alogenuri, alcolati, derivati arenici, altri derivati organometallici non supportati oppure supportati su tutti i substrati inerti o non inerti noti.

Il polibutadiene utilizzato è preferibilmente caratterizzato da una elevata purezza strutturale, ossia da un contenuto di cis > 95%, ancor più

preferibilmente > 98%. Il polibutadiene ad alto contenuto di cis è ottenuto preferibilmente mediante catalisi Ziegler Natta.

L'olio di estensione può essere aromatico, naftenico, paraffinico, preferibilmente paraffinico.

La composizione plastoelastomerica della presente invenzione è preparabile mediante la masticazione, o altre analoghe operazioni nelle quali venga fornita energia mediante degli sforzi di taglio, in presenza del sistema vulcanizzante (perossido più eventuali agenti coadiuvanti), di una miscela polimerica comprendente:

a) polipropilene in quantità da 15% a 70% peso, preferibilmente dal 20% al 60% peso,

b) poliisobutene dal 2% al 20% in peso, preferibilmente dal 4% al 15% in peso,

c) terpolimero elastomerico etilene - propilene - diene (EPDM) dal 20% al 70% in peso, preferibilmente dal 30% al 60% in peso,

d) copolimero elastomerico etilene - propilene (EPM) da 0 a 35% in peso, preferibilmente dal 3% al 30% peso,

e) polibutadiene dal 3% al 30% in peso, preferibilmente da 5% a 20 % in peso;

la somma percentuale dei componenti da (a) ad (e) essendo uguale a 100.

Alla composizione sopradescritta è preferibile aggiungere olio di estensione dal 5% a 60% peso, preferibilmente da 10 al 55% peso rispetto alla somma dei polimeri da (a) ad (e).

Per quanto riguarda le caratteristiche dei polimeri da (a) ad (e), si rimanda a quanto sopra riportato.

Tre tipiche composizione da sottoporre a vulcanizzazione sono le formulazioni (A), (B) e (C).

Formulazione A:

--- Polipropilene: 25% peso,

--- Poliisobutene: 6% peso,

--- Terpolimero elastomerico (EPDM) etilene propilene etiliden-norbornene: 50% peso,

--- Copolimero elastomerico etilene propilene (EPM): 13% peso,

--- Polibutadiene: 6% peso,

--- Olii estensori: 42% peso rispetto alla somma dei componenti polimerici.

Formulazione B:

--- Polipropilene: 25% peso,

--- Poliisobutene: 13% peso,

--- Terpolimero elastomerico (EPDM) etilene propilene etiliden-norbornene: 37% peso,

--- Copolimero elastomerico etilene propilene (EPM): 12% peso,

--- Polibutadiene: 13% peso,

--- Olii estensori: 42% peso rispetto alla somma dei componenti polimerici.

Formulazione C:

--- Polipropilene: 35% peso,

--- Poliisobutene: 6% peso,

--- Terpolimero elastomerico (EPDM) etilene propilene etiliden-norbornene: 47% peso,

--- Polibutadiene: 12% peso,

--- Olii estensori: 30% peso rispetto alla somma dei polimeri.

Si sottopone a vulcanizzazione dinamica la composizione sopra riportata ad una temperatura tale da fondere il polipropilene ed alla quale avviene la vulcanizzazione di almeno il 92%, preferibilmente almeno il 95%, delle quantità iniziali di gomma EPR e di polibutadiene .

L'olio di estensione può essere aggiunto all'atto della miscelazione assieme ad uno qualsiasi dei componenti olio estesi, e/o può essere aggiunto separatamente alla composizione

sopraripportata. Nella composizione può essere compreso sino ad un massimo di 4% in peso di polietilene.

Come agenti vulcanizzanti vengono usati perossidi, preferibilmente caratterizzati da tempi di dimezzamento compresi da 10 a 200 secondi nell'intervallo di temperatura di vulcanizzazione, ossia da 100°C a 240°C.

Esempi dei perossidi utilizzabili nel suddetto processo di vulcanizzazione sono il dicumil-perossido, il α,α'-bis(t-butilperossi)-m-, e/o -p-diisopropilbenzene, il 1,1-di-t-butilperossido--3,5,5-trimetilcicloesano; è tuttavia possibile utilizzare qualsiasi altro perossido organico con le caratteristiche di cinetica di decomposizione descritta.

La quantità di perossido utilizzato nella vulcanizzazione è generalmente da 0,1% a 10% peso, preferibilmente da 0,2% a 5% peso, rispetto alla composizione polimerica.

Assieme all'agente vulcanizzante possono essere usati tutti i coadiuvanti facenti parte dell'arte nota, capaci di svolgere la funzione desiderata, come ad esempio i derivati furanici 1,5-difurfuril-1,4-pentadien-3-one e

difurfuraldiazina. I suddetti coadiuvanti sono usati in quantità dal 5% a 60% in peso, preferibilmente dal 10 al 30%, rispetto al perossido utilizzato.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione il procedimento di preparazione della composizione plastoelastomerica poliolefinica vulcanizzata della presente invenzione, che comprende i seguenti stadi:

1) Preparazione di una intima miscela, comprendente in % peso:

a) dal 15% al 70%, preferibilmente da 20% a 60% peso di polipropilene,

(b) dal 2% al 20%, preferibilmente dal 4% al 15% in peso di poliisobutene,

(c) dal 20% al 70%, preferibilmente dal 30% al 60%, di un terpolimero elastomerico etilene - propilene - diene (EPDM),

(d) da 0 a 35 % in peso, preferibilmente da 3% a 30 % di un copolimero elastomerico etilene - propilene (EPM),

(e) da 3% a 30% in peso, ma più preferibilmente da 5% a 20%, di polibutadiene,

la somma percentuale dei componenti da (a) a (e) essendo 100,

la suddetta composizione polimerica essendo additivata con:

(f) da 5% a 60% in peso, preferibilmente da 10% a 55% peso, rispetto alla composizione polimerica, di olio di estensione,

(g) da 0.1% a 10%, rispetto alla somma di copolimero (EPM) e terpolimero (EPDM) ed al polibutadiene (c + d + e), di un perossido organico quale agente vulcanizzante,

(h) da 10% a 60%, rispetto al perossido (g), di un coadiuvante di vulcanizzazione,

2) Riscaldamento della miscela, in fase di miscelazione oppure di masticazione o di assoggettamento ad altre forze di taglio, ad una temperatura da 160°C a 240°C sino ad avere una reticolazione >92%, preferibilmente maggiore del 95%, della somma dei componenti elastomerici vulcanizzabili presenti (c + d + e) ed una reticolazione del polipropilene da 5% a 50%, preferibilmente da 10% a 40%.

La temperatura da 160°C a 240°C nella fase (2) è necessaria per una completa fusione del polipropilene.

Alternativamente può essere utilizzato un terpolimero e/o un copolimero EPR olio estesi nel

qual caso si può ridurre o eliminare l'olio del punto (f).

Nell'ambito del processo sopraripportato, variando le condizioni di vulcanizzazione si possono ottenere dopo reticolazione prodotti aventi diversi rapporti tra parte vulcanizzata e parte non-vulcanizzata.

In particolare, ad esempio, variando le concentrazioni di perossido e di coadiuvante di reticolazione è possibile controllare la percentuale di polipropilene reticolato o aggraffato.

La frazione vulcanizzata comprende i prodotti derivati dalla vulcanizzazione dei componenti elastomerici (c), (d), (e), e di parte del polipropilene, nonché i possibili prodotti derivati dagli eventuali aggraffaggi degli stessi componenti, vulcanizzati o meno.

Inoltre per correggere la durezza del prodotto, successivamente alla fase di vulcanizzazione dinamica (2) è possibile aggiungere quantità variabili di polipropilene e/o ulteriore olio di estensione.

I seguenti esempi vengono riportati per una migliore comprensione della presente invenzione e non hanno valore limitativo per essa.

ESEMPI

Nei seguenti esempi gli elastomeri, i plastomeri, i componenti del sistema vulcanizzante, gli additivi di processo e gli eventuali riempitivi vengono caricati, nel rapporto desiderato, in un miscelatore idoneo. Questo può essere ad esempio un mescolatore interno tipo Banbury, o un altro apparato in grado di fornire una masticazione sufficiente alla temperatura desiderata.

Tale apparecchio, può essere preriscaldato per ridurre il tempo richiesto per raggiungere l'intervallo di temperatura desiderato. La temperatura di preriscaldamento deve essere al di sotto della temperatura di decomposizione dell'agente di vulcanizzazione utilizzato. Durante la miscelazione, la temperatura viene portata al di sopra della temperatura di decomposizione dell'agente di vulcanizzazione.

Solitamente la miscelazione viene proseguita per un tempo sufficientemente lungo, tale da assicurare la decomposizione di almeno il 95% del sistema vulcanizzante ed una completa miscelazione del blend.

Dopo avere processato il blend fino al grado desiderato, possono venire addizionati, se non lo

si è fatto precedentemente, altri componenti. In questo caso la mescolazione viene proseguita fino al loro completo miscelamento.

Il blend viene quindi estratto dal mescolatore e passato, se lo si desidera, in un mescolatore aperto in modo da ottenere dei fogli che potranno eventualmente essere granulati.

Questi possono essere utilizzati per formare articoli di forma opportuna mediante estrusione, pressa a iniezione o qualunque altro metodo adatto di manifattura.

Le composizioni elastomeriche termoplastiche poliolefiniche vulcanizzate sono state valutate utilizzando provini ottenuti con la tecnica della pressa ad iniezione, secondo le tipiche caratterizzazioni chimico-fisiche di tali classi di prodotto. Inoltre, allo scopo di valutare il ritorno elastico dei prodotti termoplastici sintetizzati, sono stati effettuati dei cicli di isteresi e sono stati calcolati l'energia dissipata e l'energia immagazzinata dal materiale nel corso del ciclo di carico - rilassamento come descritto in Rubber Chem. Technol., 21, 281 (1948). Il rapporto tra l'energia utilizzata per tirare il provino fino alla lunghezza prefissata

(100%) e l'energia relativa alla fase di ritorno è strettamente correlato alle qualità elastomeriche del materiale.

La percentuale di vulcanizzazione dei componenti elastomerici reticolabili è stata valutata mediante la determinazione del residuo insolubile dopo estrazione in xilene bollente (135°C) per 5 ore secondo quanto descritto in US-A-4,963,612.

Il calcolo della frazione non reticolata è effettuato tenendo conto delle cariche inerti introdotte e della quantità di materiale polimerico solubile in xilene bollente.

Tutte le prove sono state eseguite utilizzando la procedura generale illustrata precedentemente.

Il terpolimero EPDM utilizzato è caratterizzato da un contenuto di propilene pari al 28% peso, di etilene del 68% e di etiliden-norbornene del 4%, da una viscosità Mooney ML(1+4)125 di 43 e da un contenuto di olio paraffinico del 40%.

Il copolimero EPM è invece caratterizzato da un contenuto in propilene pari al 26 %, r1xr2 = 0.8, viscosità Mooney ML(1+4)125 di 72, Mw/Mn uguale a 2.6 e Mw = 2×10^5.

Il polipropilene contiene circa il 4% di etilene e circa il 6% di butene, distribuiti nella

catena polimerica con ordine random, ed è caratterizzato da un grado di fluidità (a 230°C e 2160 grammi, ASTM D 1238/L) uguale a 6 dg/min, peso specifico 0.9 g/cm^3 e da un punto di fusione di 135°C.

Il tipo di poliisobutene utilizzato è caratterizzato da una viscosità intrinseca di 3.7 dl/g in di-isobutilene e da un peso specifico di 0.92 g/cm^3.

La gomma butadienica utilizzata è caratterizzata da viscosità Mooney ML(1+4)100 uguale a 43 ed un contenuto di microstruttura cis > 98 %.

Come sistema vulcanizzante è stata utilizzata la coppia Peroximon F40 e 1,5-difurfuril-1,4--pentadien-3-one.

Per effettuare le prove riportate in tabella 1, gli ingredienti sono stati alimentati in un mescolatore interno tipo Banbury preriscaldato alla temperatura di 110-120°C.

Solitamente dopo un tempo di 3-4 minuti si registra un picco di energia, legato alla variazione di viscosità della miscela in seguito alla vulcanizzazione della fase elastomerica; la miscelazione viene continuata per un periodo di altri 3-4 minuti.

La variazione di temperatura che si registra durante la prova, determinata mediante una termocoppia situata sulla parete della camera di miscelazione, è solitamente di 90°C.

Tutte le composizioni relative agli esempi riportati contengono, oltre ai componenti polimerici ed al sistema vulcanizzante espressi in parti, cariche minerali, agenti antinvecchiamento ed altri additivi di processo e prodotto per un totale di 60 phr (parti per 100 parti di gomma).

Allo scopo di rendere più confrontabili i dati relativi alla energia immagazzinata tutte le composizioni plastoelastomeriche relative agli esempi riportati sono caratterizzate da analoghe percentuali di olio di estensione; in altre parole le variazioni dovute alle diverse quantità di terpolimero EPDM olio esteso sono state compensate dall'aggiunta delle calcolate quantità di olio puro. Inoltre tutte le composizione presentano lo stesso rapporto tra componente elastomerica e componente plastomerica.

Fanno parte della presente invenzione gli esempi 5 e 6, mentre tutti gli altri, preceduti dalla lettera C, sono a scopo comparativo.

Tutte le composizioni relative agli esempi

riportati hanno rivelato una vulcanizzazione delle frazioni elastomeriche reticolabili ≥ 95%, con l'esclusione della composizione (C8) poiché in tal caso si è appunto voluto determinare le caratteristiche di una mescola termoplastica non completamente vulcanizzata.

I dati sono riportati nelle tabelle 1 e 2. In tabella 1 con EPDM si indica la quantità di terpolimero puro (prescindendo quindi dalla quantità di olio in cui è normalmente diluito), con PP si indica il polipropilene, con BR si indica il polibutadiene, con PIB il poliisobutene, con Ag. vulc. l'agente di vulcanizzazione, con Coad. v. il coadiuvante di vulcanizzazione, con olio par. l'olio paraffinico (si intende con questo termine l'olio paraffinico puro e l'olio di competenza della soluzione di EPDM in olio), con % pl/el il % peso della componente plastomerica rispetto alla componente elastomerica.

In tabella 2 con Strength si indica il tensile strength in MPa, con 100% Mod. il Modulo 100%, con 200% Mod. il Modulo 200%, con Elong. l'allungamento a rottura, con Hard. la durezza (Shore A), con Tear il Tear Strength in kg/cm, con Tens. set il % di Tensile set al 75%,. con Comp. set il % di

Compression set dopo 22h a 100°C, con En. imm. il % di energia immagazzinata.

ESEMPI 1C e 2C

Secondo le modalità sopraripportate, negli esempi dal 1C a 2C sono state preparate due composizioni elastomeriche termoplastiche, seguendo le modalità operative illustrate in precedenza, aggiungendo rispettivamente (a EPM + EPDM + PP) 10 e 20 phr di cis - polibutadiene (vedi tabella n 1).

Per quanto concerne la composizione del prodotto dopo vulcanizzazione, la composizione di esempio 1C (le percentuali si riferiscono alla composizione polimerica globale, quindi il 100% si riferisce alla somma dei polimeri sia solubili che insolubili in xilene) è la seguente:

a) il residuo insolubile in xilene a 135°C è costituito da EPM + EPDM + polibutadiene (PB) vulcanizzati = 72%, polipropilene (PP) = 4%;

b) la parte solubile in xilene a 135°C è costituita da polipropilene = 21%, (EPM + EPDM + PB non vulcanizzati) = 3%.

La % di vulcanizzazione degli elastomeri vulcanizzabili (EPM + EPDM + PB) è del 96% ed il prodotto finito contiene il 42% (fatta 100 la

somma dei polimeri) di olio estensore.

Per quanto riguarda la composizione di esempio 2C:

a) il residuo insolubile in xilene a 135°C è costituito da (EPM + EPDM + PB) vulcanizzati = 74%, polipropilene = 6%;

b) la parte solubile è costituita da PP = 18%, (EPM + EPDM + PB non vulcanizzati) = 4%.

La % di vulcanizzazione degli elastomeri vulcanizzabili (EPM + EPDM + PB) è del 98% ed il prodotto finito contiene il 41% di olii estensori.

Confrontando i valori dell'energia immagazzinata (vedi tabella 2) relativa agli esempi 1C e 2C con quella della composizione C7, preparata utilizzando come elastomero unicamente le gomme EPM e EPDM, si evidenzia l'influenza migliorativa del polibutadiene sul ritorno elastico.

Infatti si ha che l'energia immagazzinata passa successivamente da 30,8 a 32,8 ed a 34,7 %.

ESEMPI 3C e 4C

Negli esempi dal 3C a 4C sono state ripetute la composizione degli esempi 1 e 2, sostituendo il polibutadiene con il poliisobutene (PIB).

Per quanto riguarda la composizione di esempio 3C:

a) il residuo insolubile in xilene a 135°C è costituito da (EPM + EPDM + PB vulcanizzati) = 65%, da polipropilene = 5%;

b) la parte solubile è costituita da PP = 20%, da (EPM + EPDM + PB non vulcanizzati) = 4%, da poliisobutene = 7%.

La % di vulcanizzazione degli elastomeri vulcanizzabili (EPM + EPDM + PB) è del 95% ed il prodotto finito contiene il 42% di olii estensori.

Per quanto riguarda la composizione di esempio 4C:

a) il residuo insolubile in xilene a 135°C è costituito da (EPM + EPDM + PB vulcanizzati) = 59%, da polipropilene = 4;

b) la parte solubile è costituita da PP = 21%, da (EPM + EPDM + PB non vulcanizzati) = 3%, da poliisobutene = 13%.

La % di vulcanizzazione degli elastomeri vulcanizzabili (EPM + EPDM + PB) è del 95% ed il prodotto finito contiene il 42% di olii estensori.

Confrontando i valori dell'energia immagazzinata relativa a tali esempi (vedi tabella 2) con quella della composizione 7C, preparata utilizzando come elastomero unicamente la gomma EPM e EPDM, si evidenzia che limitando a 10 phr la quantità di

poliisobutene si ha un aumento dell'energia immagazzinata mentre raggiungendo i 20 phr tale grandezza torna a diminuire.

Tale andamento è probabilmente legato al fatto che oltre i 10 phr di poliisobutene l'effetto positivo di tale componente viene influenzato negativamente dalla diminuzione della quantità di gomma vulcanizzata.

ESEMPI 5 e 6

Gli esempi 5 e 6 sono costituiti da mescole termoplastiche vulcanizzate preparate utilizzando contemporaneamente sia il polibutadiene che il poliisobutene. In particolare nell'esempio 5 per entrambi i componenti sono state utilizzati 10 phr mentre nell'esempio 6 tale quantità è passata a 20 phr.

Per quanto riguarda la composizione di esempio 5:

a) il residuo insolubile in xilene a 135°C è costituito da (EPM + EPDM + PB vulcanizzati) = 66%, da polipropilene = 4;

b) la parte solubile è costituita da PP = 21%, da (EPM + EPDM + PB non vulcanizzati) = 3%, da poliisobutene = 6%.

La % di vulcanizzazione degli elastomeri

vulcanizzabili (EPM + EPDM + PB) è del 96% ed il prodotto finito contiene il 41% di olii estensori.

Per quanto riguarda la composizione di esempio 6:

a) il residuo insolubile in xilene a 135°C è costituito da (EPM + EPDM + PB vulcanizzati) = 61%, da polipropilene = 6%;

b) la parte solubile è costituita da PP = 19%, da (EPM + EPDM + PB non vulcanizzati) = 2%, da poliisobutene = 12%.

La % di vulcanizzazione degli elastomeri vulcanizzabili (EPM + EPDM + PB) è del 96% ed il prodotto finito contiene il 41% di olii estensori.

Analizzando l'energia immagazzinata delle composizioni si evidenzia che nell'esempio 5 è stato ottenuto un ulteriore miglioramento rispetto agli esempi precedenti.

In particolare confrontando l'esempio 5 con la preparazione C7, dove sono assenti sia il polibutadiene che il poliisobutene, si ha una energia immagazzinata di 36,3 % contro il valore di base 30,8.

La composizione dell'esempio 6 rispetto all'esempio 5 è caratterizzata da un valore di energia immagazzinata significativamente

inferiore, essendo evidentemente risultata esigua la quantità di gomma EPM e EPDM rispetto alla frazione elastomerica globale.

ESEMPI COMPARATIVI C7 e C8.

La composizione C7 ha come unico componente elastomerico la gomma EPM e EPDM.

La composizione C8 è stata preparata allo scopo di verificare l'influenza del grado di reticolazione delle gomme vulcanizzabili.

In particolare, seguendo le modalità di ottenimento già descritte, si è preparata una composizione (C8) analoga alla 5 in tutti i componenti tranne che nella concentrazione del sistema vulcanizzante.

Per quanto riguarda la composizione di esempio 7C:

a) il residuo insolubile in xilene a 135°C è costituito da (EPM + EPDM + PB vulcanizzati) = 73%, da polipropilene = 5%;

b) la parte solubile è costituita da PP = 20%, da (EPM + EPDM + PB non vulcanizzati) = 3%.

La % di vulcanizzazione degli elastomeri vulcanizzabili (EPM + EPDM + PB) è del 96% ed il prodotto finito contiene il 42% di olii estensori.

Per quanto riguarda la composizione di esempio

8C:

a) il residuo insolubile in xilene a 135°C è costituito da (EPM + EPDM + PB vulcanizzati) = 61%, da polipropilene = 3%;

b) la parte solubile è costituita da PP = 22%, da (EPM + EPDM + PB non vulcanizzati) = 9%, da PIB = 6%.

La % di vulcanizzazione degli elastomeri vulcanizzabili (EPM + EPDM + PB) è del 89% ed il prodotto finito contiene il 41% di olii estensori.

Confrontando l'energia immagazzinata della composizione C8 corrispondente a 26.7% con quella della composizione 5 completamente vulcanizzata corrispondente a 36.3%, si evidenzia l'influenza fondamentale di tale parametro (ossia il grado di vulcanizzazione) sulle caratteristiche elastomeriche del materiale.

TABELLA 1

	C1	C2	C3	C4	5	6	C7	C8
EPDM	91	80	91	80	80	61	101	80
EPM	20	20	20	20	20	20	20	20
PP	40	40	40	40	40	40	40	40

BR	10	20	--	--	10	20	--	10
PIB	--	--	10	20	10	20	--	10
Ag. vulc.	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	2.7
Coad. v.	1	1	1	1	1	1	1	0.8
olio par.	67	67	67	67	67	67	67	67
% pl/el	25	25	25	25	25	25	25	25

TABELLA 2

	C1	C2	C3	C4	5	6	C7	C8
Strength	4.4	4.5	4.2	3.9	4.6	3.9	4.3	3.2
100% Mod.	3.1	3.0	2.7	2.4	3.5	2.8	3.2	1.8
200% Mod.	4.3	4.4	3.9	3.4	4.4	3.8	4.3	2.6
Elong.	216	212	230	242	212	225	216	297
Hard.	66	65	64	64	64	64	64	64
Tear	24.0	22.4	22.0	20.2	24.0	20.1	22.6	17.0
Tens.set	8	8	8	8	8	8	8	12
Comp.set	41	43	40	41	39	45	38	56
En. imm.	32.8	35.0	34.0	33.1	36.3	32.0	30.8	26.7

Allo scopo di dimostrare la resistenza alla temperatura delle composizioni della presente invenzione, i prodotti degli esempi 5 e 6 sono stati sottoposti a 5 cicli di lavorazione, ossia

preparazione del manufatto e successivo riciclaggio con conseguente rilavorazione a temperature superiori a quella di fusione. Vengono di seguito riportati le proprietà meccaniche dei manufatti, iniziali e dopo 5 cicli di lavorazione.

Esempio 5: Shore A 64-66, Tensile Strength 4.6-4.4, Ultimate Elongation 212-205, Tear Strength 24-26, Tension Set 8-10, Compression Set 39-41.

Esempio 6: Shore A 64-65, Tensile Strength 3.9-3.8, Ultimate Elongation 225-219, Tear Strength 20.1-21.2, Tension Set 8-9.5, Compression Set 45-46.

Le variazioni sopraripportate delle proprietà sono al limite della significatività e sono comunque allineate a quelle riscontrabili in prodotti affini della prior art.

RIVENDICAZIONI

1. Composizione plastoelastomerica vulcanizzata dinamicamente comprendente:

a) polipropilene o copolimeri del propilene con altre alfa olefine, il tenore massimo di queste alfa olefine essendo del 15%, in quantità da 15% a 70% peso con un grado di vulcanizzazione e/o aggraffaggio da 5% a 50%,

b) poliisobutene dal 2% al 20% in peso, pressoché totalmente non vulcanizzato,

c) terpolimero elastomerico etilene - propilene - diene (EPDM) dal 20% al 70% in peso,

d) copolimero elastomerico etilene - propilene (EPM) da 0 al 35 % in peso,

e) polibutadiene dal 3% al 30 % in peso,

la somma dei componenti (c), (d), (e), essendo mediamente vulcanizzata in grado superiore al 92%,

la somma percentuale dei componenti da (a) a (e) essendo uguale a 100,

la suddetta composizione essendo eventualmente additivata con olii di estensione in quantità da 5% a 60 % in peso rispetto alla suddetta composizione.

2. Composizione plastoelastomerica vulcanizzata

dinamicamente secondo la rivendicazione 1, comprendente:

a) polipropilene o copolimeri del propilene con altre alfa olefine, il tenore massimo di queste alfa olefine essendo del 10%, in quantità da 20% a 60% peso, con un grado di vulcanizzazione e/o aggraffaggio da 10% a 40%,

b) poliisobutene dal 4% al 15% in peso, pressoché totalmente non vulcanizzato,

c) terpolimero elastomerico etilene - propilene - diene (EPDM) dal 30% al 60% in peso,

d) copolimero elastomerico etilene - propilene (EPM) da 3% a 30% peso,

e) polibutadiene dal 5% al 20 % in peso,

la somma dei componenti (c), (d), (e), essendo mediamente vulcanizzata in grado superiore al 95%,

la somma percentuale dei componenti da (a) a (e) essendo uguale a 100,

la suddetta composizione essendo eventualmente additivata con olii di estensione in quantità da 10% a 55% in peso rispetto alla suddetta composizione.

3. Composizione secondo la rivendicazione 2, in cui il polipropilene ha un tenore del 4% in

etilene e del 6% in butene.

4. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il polibutadiene ha un contenuto in cis maggiore del 95%.

5. Composizione secondo la rivendicazione 4, in cui il polibutadiene ha un contenuto in cis maggiore del 98%.

6. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il terpolimero EPDM contiene da 20% a 60% in peso di propilene, da 40% a 75% di etilene, e da 2% a 11% di dieni.

7. Composizione secondo la rivendicazione 6, in cui il terpolimero EPDM contiene dal 25% a 45% in peso di propilene.

8. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il copolimero EPM conteniene da 20% al 60% in peso di propilene.

9. Composizione secondo la rivendicazione 8, in cui il copolimero EPM contiene da 20% a 45% di propilene.

10. Miscela polimerica da sottoporre a vulcanizzazione che, oltre a riempitivi, olii estensori, agenti di vulcanizzazione, coadiuvanti di vulcanizzazione, comprende:

a) polipropilene in quantità da 15% a 70%

peso,

b) poliisobutene dal 2% al 20% in peso,

c) terpolimero elastomerico etilene - propilene - diene (EPDM) dal 20% al 70% in peso,

d) copolimero elastomerico etilene - propilene (EPM) da 0 a 35% in peso,

e) polibutadiene dal 3% al 30% in peso;

la somma percentuale dei componenti da (a) ad (e) essendo uguale a 100.

11. Miscela polimerica secondo la rivendicazione 10, che comprende:

a) polipropilene in quantità da 20% a 60% peso,

b) poliisobutene dal 4% al 15% in peso,

c) terpolimero elastomerico etilene - propilene - diene (EPDM) dal 30% al 60% in peso,

d) copolimero elastomerico etilene - propilene (EPM) da 3% a 30% peso,

e) polibutadiene dal 5% al 20% in peso;

la somma percentuale dei componenti da (a) ad (e) essendo uguale a 100.

12. Miscela polimerica secondo la rivendicazione 11, che comprende:

a) Polipropilene: 25% peso,

b) Poliisobutene: 6% peso,

c) Terpolimero elastomerico (EPDM) etilene propilene etiliden-norbornene: 50% peso,

d) Copolimero elastomerico etilene propilene (EPM): 13% peso;

e) Polibutadiene: 6% peso.

13. Miscela polimerica secondo la rivendicazione 11, che comprende:

a) Polipropilene: 25% peso,

b) Poliisobutene: 13% peso,

c) Terpolimero elastomerico (EPDM) etilene propilene etiliden-norbornene: 37% peso,

d) Copolimero elastomerico etilene propilene (EPM): 12% peso;

e) Polibutadiene: 13% peso.

14. Miscela polimerica secondo la rivendicazione 11, che comprende:

a) Polipropilene: 35% peso,

b) Poliisobutene: 6% peso,

c) Terpolimero elastomerico (EPDM) etilene propilene etiliden-norbornene: 47% peso,

d) Polibutadiene: 12% peso.

15. Procedimento per la preparazione di composizioni plastoelastomeriche vulcanizzate, che comprende i seguenti stadi:

A) Preparazione di una intima miscela

polimerica, comprendente:

(a) dal 15% al 70% peso di polipropilene,

(b) dal 2% al 20% di poliisobutene,

(c) dal 20% al 70% di un terpolimero elastomerico etilene - propilene - diene (EPDM),

(d) da 0 a 35 % in peso di un copolimero elastomerico etilene - propilene (EPM),

(e) da 3% a 30% in peso di polibutadiene,

la somma percentuale dei componenti da (a) a (e) essendo 100, la suddetta composizione polimerica essendo additivata con:

(f) da 5% a 60% in peso, rispetto alla miscela polimerica, di olio di estensione,

(g) da 0.1% a 10% peso, rispetto alla somma di copolimero (EPM) e terpolimero (EPDM) ed al polibutadiene (c + d + e), di un perossido organico quale agente vulcanizzante,

(h) da 10% a 60%, rispetto al perossido (g), di un coadiuvante di vulcanizzazione;

B) Riscaldamento della miscela ottenuta nello stadio (A), in fase di miscelazione oppure di masticazione o di assoggettamento ad altre forze di taglio, ad una temperatura da 160°C a 240°C sino ad avere una reticolazione della somma dei componenti elastomerici

vulcanizzabili presenti (c + d + e) >92%, ed una reticolazione del polipropilene da 5% a 50%.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15 per la preparazione di composizioni plastoelastomeriche vulcanizzate, che comprende i seguenti stadi:

A) Preparazione di una intima miscela polimerica, comprendente:

(a) da 20% a 60% peso di polipropilene,

(b) dal 4% al 15% in peso di poliisobutene,

(c) dal 30% al 60% di un terpolimero elastomerico etilene - propilene - diene (EPDM),

(d) da 3% a 30 % di un copolimero elastomerico etilene - propilene (EPM),

(e) da 5% a 20%, di polibutadiene,

la somma percentuale dei componenti da (a) a (e) essendo 100, la suddetta composizione polimerica essendo additivata con:

(f) da 10% a 55% peso, rispetto alla composizione polimerica, di olio di estensione,

(g) da 0.1% a 10%, rispetto alla somma di copolimero (EPM) e terpolimero (EPDM) ed al polibutadiene (c + d + e), di un perossido organico quale agente vulcanizzante,

(h) da 10% a 60%, rispetto al perossido (g), di un coadiuvante di vulcanizzazione,

B) Riscaldamento della miscela ottenuta nello stadio (A), in fase di miscelazione oppure di masticazione o di assoggettamento ad altre forze di taglio, ad una temperatura da 160°C a 240°C sino ad avere una reticolazione maggiore del 95% della somma dei componenti elastomerici vulcanizzabili presenti (c + d + e) ed una reticolazione del polipropilene da 10% a 40%.

Il Mandatario Dr. Marco GENNARI

30 AGO. 1994