

74

N. 557911



u 85

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



BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI

EMITTENTE

B R E V - B R E V C O

DATA

11/3/57

RIFERIMENTI		DESTINATARIO	
Vs.	No.	SEID - SEDE	e p.c. Prof. Natta
	mlm/	→	SEPS
OGGETTO			DOPEC
Concessione di brevetto U.85 - Italia			

Vi comuniciamo che la suddetta richiesta ha fatto luogo a brevetto, di cui Vi diamo in appresso gli estremi definitivi:

N. d'ordine: U.85

Paese: Italia

N. ufficiale: 557.911

Titolare: Soc. Montecatini

Inventore: Prof. Giulio Natta e Dr. Giovanni Crespi

Titolo: Polimeri a blocchi di alfa-olefine e procedimento per la loro preparazione.

Data di deposito: 6/8/55

N. di deposito: 32.200

Data di rilascio: 21/2/57

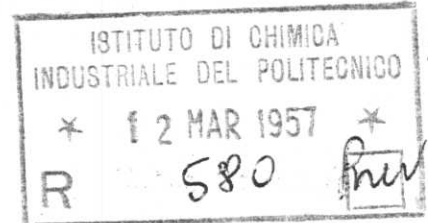
Priorità: //

Durata: 15 anni dalla data di deposito (6/8/55)

Pagamento tasse: Entro il 6/8 di ogni anno.

Termine messa in opera: 21/2/60

Distinti saluti.



COMUNICAZIONE INTERNA

BREVETTI & DOC. TECNICA

Agnati *W*

W

485

Descrizione del trovato avente per titolo:

"POLIMERI A BLOCCHI DI ALFA-OLEFINE E PROCEDIMENTO PER LA
LORO PREPARAZIONE"

della MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano.

-:-:-:-:-

In precedenti brevetti è stata descritta la polimerizzazione di alfa-olefine, in presenza di catalizzatori solidi, preparati da composti di metalli di transizione e composti metallo-alcilici, ottenendosi polimeri lineari con concatenamento testa-coda.

Certi polimeri del tipo suddetto risultano cristallini all'esame coi raggi X allo stato solido, o cristallizzabili a temperature inferiori a quella di fusione. A questi polimeri, che sono costituiti da molecole contenenti sequenze di atomi di carbonio asimmetrici aventi la stessa configurazione sterica, è stato dato il nome di "isotattici". Altri polimeri del tipo indicato sono invece amorfi e non cristallizzabili essendo costituiti da molecole lineari pure con concatenamento testa-coda, ma contenenti atomi di carbonio asimmetrici delle due diverse configurazioni steriche disposti in modo irregolare (polimeri non isotattici).

Le proprietà dei polimeri isotattici allo stato solido sono molto diverse da quelle dei polimeri non isotattici; ad esempio è possibile separare gli uni dagli altri usando parti-

colari solventi.

In uno dei suindicati brevetti è stato anche descritto come sia possibile ottenere direttamente, con certi catalizzatori, prodotti di polimerizzazione particolarmente ricchi in polimeri isotattici, mentre con altri catalizzatori si ottengono polimeri non isotattici, esenti o quasi da polimeri isotattici.

Normalmente con il processo di polimerizzazione accennato in principio si ottengono delle miscele di polimeri dalle quali, per frazionamento con solventi, si hanno delle frazioni facilmente solubili costituite da polimeri amorfi non isotattici, e delle frazioni miste aventi solubilità intermedie, che esaminate ai raggi X rivelano la presenza di una parte cristallina e di una parte amorfa.

Queste frazioni miste sono state considerate come contenenti molecole di polimero isotattico a peso molecolare relativamente basso e quindi relativamente più solubile, tracciate in soluzione dalle molecole di polimero non isotattico facilmente solubile a caldo. La possibilità di solubilizzazione di polimeri cristallini a basso peso molecolare, di per sé non solubili in certi solventi, da parte di polimeri amorfi, era infatti stata osservata in precedenza mediante prove eseguite su miscele artificiali dei due tipi di polimero.

Se si considerano ad esempio due polimeri del propilene,

entrambi a peso molecolare medio di circa 15.000, ma uno di essi molto cristallino e l'altro completamente amorfo, si riscontra che il primo è insolubile in etere e in eptano bollente, mentre il secondo è completamente solubile in etere. Se si prepara ora una miscela dei due polimeri (4 parti in peso di polimero non isotattico e una di polimero isotattico) e la si scioglie in benzolo, e si coagula quindi completamente con acetone, si ottiene un prodotto che all'esame con i raggi X presenta una certa cristallinità.

Se si estrae ora questo prodotto con eptano in un estrattore Kunagawa, esso viene disciolto completamente, mentre come si è detto il polimero isotattico di partenza era insolubile in eptano. Se si effettuano prove analoghe con polimeri a peso molecolare più elevato e con miscele a rapporto più elevato fra polimero cristallino ed amorfo, si ottiene sempre un estratto il cui peso risulta superiore a quello del polimero amorfo inizialmente impiegato, mentre si ha un residuo cristallino in quantità minore di quella del polimero cristallino inizialmente impiegato, e ciò dimostra che il polimero insolubile può essere almeno parzialmente solubilizzato dal polimero amorfo solubile. Così se si prende una miscela contenente il 66,6% di polipropilene cristallino (viscosità intrinseca 1,05, peso molecolare circa 34.500) e 33,3% di polipropilene amorfo (viscosità intrinseca 0,57, peso molecolare circa 13.500) e la si estrae con

eptano in un estrattore Kumagawa, si ottiene un estratto corrispondente al 43,8% del polimero totalmente impiegato, e che risulta parzialmente cristallino all'esame con i raggi X. Il residuo dell'estrazione risulta invece totalmente cristallino ai raggi X.

La frazione intermedia ottenuta come più sopra indicato nella estrazione con solventi dei polimeri grossi del propilene preparati con i catalizzatori accennati, che si poteva ritenere costituita da miscele di polimeri cristallini a peso molecolare più basso e di polimeri amorfi a peso molecolare più alto, ha, per lo più, proprietà meccaniche molto scadenti, gli oggetti preparati da essa per stampaggio presentando carichi di rottura a trazione dell'ordine di 1 kg/mm², a differenza dei 4-5 kg/mm² dei polimeri isotattici, e allungamenti a rottura del 300-400% invece che 600-800% (v. esempio 1).

Si è ora trovato con sorpresa che, per trattamento di certe frazioni a solubilità intermedia con particolari solventi, è possibile separare dei polimeri aventi proprietà molto singolari, i quali non possono essere scissi per ulteriore trattamento con solventi in frazioni completamente amorfe e frazioni completamente cristalline.

Da uno studio con i raggi X risulta che queste frazioni posseggono una parziale cristallinità, ma poiché non contengono una parte cristallina separabile dalla parte amorfa, si

deve ritenere che dette frazioni siano costituite da macromolecole a segmenti (o a blocchi) di costituzione diversa, cioè da macromolecole nelle quali sono contenuti dei segmenti isotattici (costituiti da lunghe sequenze di unità monomeriche contenenti atomi di carbonio asimmetrici, ciascuna sequenza essendo costituita da atomi di carbonio asimmetrici aventi una stessa configurazione sterica) e da segmenti non isotattici nei quali le unità monomeriche aventi diversa configurazione sterica sono distribuite in modo disordinato, o non sufficientemente ordinate, tale da non consentire la cristallizzazione. Se si prende ad esempio un polimero del propilene preparato come sopra indicato, e lo si estrae come detto, si ottiene una frazione amorfa solubile in etere, una frazione estraibile con eptano bollente, parzialmente cristallina, e una frazione cristallina insolubile in eptano. La frazione estraibile con eptano non è omogenea. Essa può essere ulteriormente frazionata per estrazione con liquidi a proprietà solventi intermedie fra quelle dell'etere etilico e quelle dell'eptano, per esempio con etere isopropilico, estraendone una frazione prevalentemente amorfa, mentre rimane un residuo costituito da un polimero cristallino a peso molecolare relativamente basso. La frazione estratta con etere isopropilico presenta proprietà meccaniche particolarissime e molto interessanti. Se si esamina il comportamento a trazione di lastre preparate da questi polimeri per stampag-

gio o di fili ottenuti per estrusione, si ottengono dei diagrammi sforzo-allungamento come quelli indicati nelle figure 1, 2, 3 e 4. Un manufatto prestirato, ad esempio del 700%, presenta un diagramma sforzo-allungamento paragonabile a quello di un elastomero (figura 3, es. 1). Si tenga presente che si ha a che fare con un polimero a peso molecolare relativamente basso e non vulcanizzato.

L'elasticità di questo tipo di polimero può essere attribuita alla presenza di parti anerfe la cui catena mantiene, anche a freddo, una notevole mobilità. Mentre però un polimero amorfo avente bassa temperatura di transizione presenta una scarsa resistenza meccanica, e se sottoposto a sforzo meccanico si deforma in modo continuo (scorrimento viscoso), questa frazione, dopo essere stata stirata, presenta una elevata elasticità e lo scorrimento viscoso è praticamente nullo. Questo comportamento, paragonabile a quello di una gomma vulcanizzata, presentata da un materiale che non ha subito alcuna operazione chimica corrispondente ad una vulcanizzazione, deve essere attribuito alla presenza di una parte cri-stallizzabile. Mentre però i comuni elastomeri, come la gomma naturale, sono amorfi allo stato non stirato e diventano cristallini sotto stiro, la frazione di polipropilene estraibile con etere isopropilico presenta una certa cristallinità anche allo stato non stirato. Le curve sforzo-allungamento di frazioni di questo tipo, che si deve presumere contengano

macromolecole costituite da blocchi isotattici e blocchi non isotattici, sono ben diverse dalle curve corrispondenti di miscele meccaniche di polimeri amorfi e di polimeri cristallini.

Mentre queste miscele artificiali, se sottoposte a sforzo per tempi brevi, presentano una certa elasticità, cosicchè può sembrare che abbiano proprietà simili a quelle dei polimeri a blocchi, notevoli differenze di comportamento si osservano invece se si considera lo scorrimento viscoso, che si riscontra nelle miscele meccaniche anzidette, mentre è praticamente nullo per i polimeri a blocchi. A parità di cristallinità le caratteristiche meccaniche delle miscele artificiali anzidette sono in generale notevolmente peggiori, anche per quanto riguarda il carico di rottura, di quelle dei polimeri a blocchi.

Si può evitare che le frazioni intermedie risultino costituite da miscele di polimeri di costituzione diversa, se si effettua l'estrazione dei polimeri grezzi in modo accurato impiegando solventi adatti a proprietà dissolventi via via crescenti, ed in tal caso si riduce al minimo la eterogeneità delle singole frazioni. Se ad es. un polimero del propilene molto ricco in parte amorfa, preparato impiegando un catalizzatore ottenuto da tetracloruro di titanio e da alluminio tripropile, viene estratto prima con acetone per sciogliere la parte oleosa e poi con eptano bollente per scio-

gliere completamente la parte amorfa, risulta che la frazione eptanica così ottenuta contiene non solo tutta la parte amorfa ma anche contemporaneamente notevoli quantità di parte cristallina. Infatti il residuo all'estrazione in acetone risulta quasi completamente solubile in eptano bollente. Se invece dopo l'estrazione con acetone si fa una estrazione con etere, e poi quella con eptano, risulta maggiore il residuo all'estrazione eptanica. Ma anche in questo caso l'estratto eptanico non è omogeneo. Se invece si effettua dopo l'estrazione con etere una serie di estrazioni con idrocarburi solventi che bollono a temperatura più bassa dell'eptano e che presentano capacità solvente intermedia tra quella dell'eptano e quella dell'etere, si riesce ad ottenere delle frazioni più omogenee, e che non sono costituite da miscele di polimero amorfo e di polimero cristallino, ma sono costituite da molecole contenenti rapporti diversi tra segmenti isotattici e segmenti amorfi non cristallizzabili.

Ad esempio lo stesso polipropilene è stato frazionato per estrazione in un estrattore Kumagawa con i risultati esposti nella seguente tabella:

Frazioni successive- mente estratte con:	% del poli- mero totale	Percentuale di cri- stallinità (+)
1 Acetone	15.40	prodotti oleosi.
2 Etere etilico	41.80	amorfo
3 n-Pentano	2.23	20
4 n-Esano	9.42	30
5 n-Eptano	7.45	60
6 2-Etillesano	13.60	90
7 Residuo	10.10	100

(+) - La percentuale di cristallinità è calcolata, assu-
mendo quella del residuo = 100

Le frazioni estratte con pentano ed esano posseggono proprie-
tà corrispondenti a quelle della frazione ottenuta dall'e-
stratto eptanico con etere isopropilico secondo l'esempio
1, e sono costituite da polimeri a blocchi.

Una frazione a bassa cristallinità avente proprietà analo-
ghe a quella delle frazioni 3 e 4 della tabella, si può ot-
tenere estraendo direttamente con etere isopropilico il re-
siduo della estrazione in etere etilico.

Le frazioni ottenute con solventi più altobollenti (eptano,
etillesano) contengono pure polimeri a blocchi ma sono più
ricche di polimeri isotattici, e presentano più elevata re-

sistenza meccanica e minore elasticità.

Se si considerano le caratteristiche di solubilità dei polimeri a blocchi, si constata che esse sono influenzate dal rapporto fra parte amorfa e parte cristallina presenti nella macromolecola. Così le caratteristiche di solubilità di macromolecole sostanzialmente non isotattiche, contenente piccolissime parti isotattiche, e corrispondentemente quelle di macromolecole sostanzialmente isotattiche, differiscono di poco da quelle di macromolecole completamente non isotattiche, rispettivamente isotattiche.

Nel caso del polipropilene, frazionando per estrazione un polimero a peso molecolare molto alto, ad esempio con viscosità intrinseca determinata in tetralina a 135° compresa fra 2e6, può risultare che nel residuo dell'estrazione con octano rimanga una certa frazione contenente macromolecole a blocchi aventi una piccola parte non isotattica; per separare queste ultime è necessario usare un solvente alifatico a punto di ebollizione più alto dell'octano, per es. il 2-etilesano; come risulta dalla tabella a pag. 9 si porta così in soluzione un polimero a cristallinità elevata, minore però di quella del residuo.

Per il frazionamento dei polimeri grezzi ottenuti da olefine superiori al propilene, per esempio dei poli-alfa-buteni e dei poli-alfa-penteni, si può procedere analogamente a quanto descritto per il polipropilene, ma se si effettua

l'estrazione alla temperatura di ebollizione dei solventi è necessario, per ottenere i risultati desiderati, usare solventi più volatili. Infatti, i polimeri cristallizzabili (isotattici) si differenziano notevolmente, anche per quanto riguarda la solubilità, da quelli non cristallizzabili (non isotattici) soltanto a quelle temperature alle quali il polimero isotattico si trova cristallizzato; con l'abbassarsi della temperatura di transizione del polimero cristallino occorre perciò impiegare solventi a più basso punto di ebollizione.

Così, confrontando il comportamento del poli-alfa-butene con quello del polipropilene, i cui polimeri cristallini hanno punto di fusione rispettivamente di circa 150° e di oltre 160°, si riscontra che l'estrazione con eptano bollente è meno efficace per la separazione dei prodotti ricchi in parte amorfa: nel caso del poli-alfa-butene grezzo che per il polipropilene, e infatti in molti casi il poli-alfa-butene grezzo risulta estraibile completamente con eptano. Se si opera invece con normal-pentano si ottengono col poli-alfa-butene risultati analoghi a quelli che si ottengono operando con eptano sul polipropilene (v. es. 4). Nel caso del polipentene simili risultati si possono ottenere operando con etere etilico (vedi es. 5). In questo modo è possibile usando, per una determinata miscela di polimeri, una serie di solventi caratterizzata da potere solvente via via cro-

*Offina
efflu
e altro
a temperatura
più bassa.*

*Il punto di
fusione
del polimero
cristallino
è
più alto
che
il punto di
fusione
del polimero
amorfo
di
pari
composizione
chimica.*

scente, separare anche da polibutene e da polipentene gres-
zo frazioni amorfe che sono liquidi viscosi, frazioni con-
tenenti macromolecole parzialmente cristalline che presenta-
no elevata elasticità, e frazioni molto cristalline scarsa-
mente elastiche.

Risultati analoghi a quelli che si ottengono impiegando se-
rie di solventi puri con caratteristiche solventi gradual-
mente diverse possono essere ottenuti usando miscele di due
o più solventi, in rapporti adatti; con queste miscele è pos-
sibile separare analogamente polimeri a blocchi da polime-
ri amorfi e da polimeri molto cristallini.

Le proprietà elastiche dei polimeri a blocchi possono essere
utilizzate per migliorare le caratteristiche di elasticità
dei polimeri cristallini.

Così mescolando un polimero altamente cristallino del poli-
propilene avente un basso allungamento elastico (per esempio
7%) col 20% di un polimero del propilene a blocchi avente una
cristallinità di circa il 25% e calandrando la miscela a 190°
si può avere un miglioramento del 40-50% del valore dell'al-
lungamento elastico. Risultati anche migliori si possono ot-
tenere omogeneizzando per fusione a temperatura più alte i
due tipi di polimeri. E' così possibile ottenere lamine e la-
stre flessibili trasparenti, aventi, oltre che elevate ca-
ratteristiche di resistenza a trazione, anche notevole
elasticità.

ESEMPIO 1

Se si estrae un polimero del propilene, ottenuto impiegando un catalizzatore preparato da tetracloruro di titanio e alluminio trietile, in un estrattore Kumagava, prima con acetone, poi con etere etilico e infine con eptano all'ebollizione, la frazione eptanica ottenuta, una volta evaporato il solvente, risulta parzialmente cristallina (50+70%). Se si stampa questa frazione a 140-150°C, ricavandone dei provini secondo le norme A.S.T.M.D 412/51 T Tipo C, essi forniscono alla prova di trazione un diagramma sforzo-allungamento come quello della figura 1 (in questo come negli esempi successivi la prova di trazione è eseguita con una velocità di allontanamento dei morsetti di 50 mm/1').

Si nota un punto di snervamento con carico di rottura di 1 kg/mm², e un allungamento a rottura del 380%.

Se questa frazione viene sottoposta a estrazione con etere isopropilico, si ha un residuo molto cristallino, mentre la parte estratta, dopo svaporamento del solvente, risulta poco cristallina (circa 20%) e presenta un peso molecolare medio di 21.000 (viscosità intrinseca 0,765). Da questa frazione sono stati preparati i provini secondo le norme A.S.T.M. D 412/51 T per pressofusione. Le caratteristiche meccaniche del prodotto non stirato sono indicate in figura 2. La curva sforzo-allungamento non presenta un punto di snervamento (yield point). L'allungamento $\Delta L/L_0$ è 850%, il ca-

rico di rottura è di 0,5 kg/mm², corrispondente a 4,7 kg/mm² sulla sezione calcolata di rottura. L'allungamento elastico reversibile è del 100%, indipendentemente dalle condizioni di stiro, il modulo secante a 200% di allungamento è di 32 kg/cm². Le caratteristiche del prodotto prestirato al 700% sono date dalla figura 3, nella quale si osserva che questo prodotto presenta un allungamento elastico reversibile di circa il 100%, indipendente dallo stiro ulteriore. Il carico di rottura risulta di circa 2 kg/mm², corrispondente a 7 kg/mm² sulla sezione calcolata di rottura, l'allungamento a rottura risulta del 270%.

ESEMPIO 2

Si è frazionato come nell'esempio 1 un polimero del propilene ottenuto usando un catalizzatore preparato da ossicloruro di vanadio e alluminio trietile.

La frazione eptanica dopo eliminazione del solvente, è stata sottoposta a estrazione con etere isopropilico; la parte estratta è costituita da un polimero che all'esame con i raggi X risulta contenere circa il 20% di parte cristallina, avente un peso molecolare di circa 33.000. Le caratteristiche meccaniche di questa frazione indicano che essa contiene dei polimeri a blocchi. Infatti se si stampano in una pressa a piani riscaldati dei provini secondo le norme A.S.T. citate, si ottengono dei prodotti che si comportano come indicati in fig.4. La curva sforzo-allungamento non presenta

punto di snervamento (yield point); il carico di rottura è di circa 1 kg/mm², l'allungamento $\Delta L/L_0$ è = 730%. La curva sforzo-allungamento presenta una maggior pendenza che nel caso dell'esempio 1 e lo scorrimento viscoso dei campioni prestirati risulta anche più ridotto. L'allungamento elastico reversibile è di circa 100%, indipendentemente dalle condizioni di stiro. Il modulo secante a 200% di allungamento è di 40 kg/cm². Il residuo alla estrazione con etere isopropilico ha un peso molecolare di circa 40.000 e una cristallinità notevolmente superiore a quella dell'estratto con lo stesso etere isopropilico. Le caratteristiche meccaniche dei provini con esso stampati sono date dalla figura 5. Il carico di rottura a trazione del provino non stirato è di 2,8 kg/mm², l'allungamento a rottura $\Delta L/L_0$ è dell'820%; il carico di rottura sulla sezione attuale è di 26 kg/mm², l'allungamento elastico reversibile è del 12%.

ESEMPIO 3

Per confronto con i polimeri a blocchi descritti negli esempi precedenti si riportano qui le caratteristiche meccaniche di alcune miscele artificiali di polimeri cristallini e amorfi del propilene. Le miscele sono state fatte col polimero ⁽¹⁾ amorfo del propilene a peso molecolare circa 20.000. I provini di questo polimero amorfo presentano un rapido scorrimento viscoso anche sotto carichi di appena 0,01 kg/mm². Le miscele sono state omogeneizzate per coprecipitazione

o per evaporazione del solvente in presenza di antiossidanti.

Miscela 80% amorfo - 20% cristallino.

Essa presenta uno scorrimento viscoso elevatissimo per carichi superiori a 0,2 kg/mm². Sottoponendo il provino a allungamento alla velocità di 50 mm/1' si ha un $\Delta L/L_0 = 650\%$; l'allungamento elastico reversibile è di circa 50%.

Miscela 60% amorfo - 40% cristallino.

Essa pure presenta notevoli scorrimenti viscosi. Sottoponendo il provino alle sollecitazioni indicate per la miscela precedente si hanno i seguenti risultati: carico di rottura = 0,345 kg/mm²; $\Delta L/L_0 = 580\%$; allungamento elastico reversibile = circa 50%.

Come si vede queste miscele presentano un comportamento meccanico molto diverso da quello dei polimeri a blocchi degli esempi 1 e 2.

ESEMPIO 4

Un polimero grezzo del butene-1 preparato impiegando un catalizzatore a base di tetracloruro di vanadio e alluminio trietile, viene estratto a caldo con etere in un estrattore Kumagawa. Il residuo di questa prima estrazione ha una viscosità intrinseca di 2,32 corrispondente a un peso molecolare di circa 115.000. Se si estrae ora analogamente con normal-pentano questo residuo, si ottiene un estratto corrispondente al 12,5% del residuo stesso e avente una cristal

linità di circa il 20% minore. Il residuo all'estrazione con pentano risulta invece più cristallino del prodotto estratto.

(3)

L'estratto con pentano risulta invece più cristallino del prodotto estratto. L'estratto pentanico presenta un'elevata elasticità reversibile corrispondentemente a un contenuto di polimeri a blocchi.

ESEMPIO 5

Un polimero grezzo del pentene-1 preparato con catalizzatore a base di tricloruro di titanio e alluminio trietile viene frazionato per estrazione a caldo con acetone e successivamente con acetato di etile. La parte estratta risulta amorfa. Il residuo all'estrazione viene poi estratto con etere etilico; l'estratto eterico, corrispondente a circa 70% del polimero sottoposto all'estrazione, ha una viscosità intrinseca di 1,25 (corrispondente a un peso molecolare di circa 45.000) e risulta parzialmente cristallino all'esame con i raggi X. Esso ha le caratteristiche meccaniche indicate in figura 6, e si deve ritenere che contenga un polimero a blocchi mescolato a un polimero cristallino. L'allungamento elastico reversibile è del 25% indipendentemente dalle condizioni di stiro. Il modulo secante a 200% di allungamento è di 23 kg/cmq.

ESEMPIO 6

Riportiamo qui un esempio dell'influenza dell'aggiunta di un polimero a blocchi sulle proprietà meccaniche di un polimero del propilene altamente cristallino. Da un polimero del pro-

polipilene altamente cristallino, residuo all'estrazione con n-
eptano, avente viscosità intrinseca 4,2 calandrato a 190°C in
presenza dell'1% di fenil-beta-naftilamina come antiossidan-
te, si sono ricavati dei provini secondo le norme A.S.T.M.
suddette, per pressofusione. Alla prova di trazione si sono
avuti i seguenti risultati: carico rottura 3,7 kg/mm², allun-
gamento a rottura $\Delta L/L_0 = 650\%$, ciò che dà un carico sulla
sezione calcolata di rottura di 27,7 kg/mm²; l'allungamento
elastico reversibile allo stato stirato è del 7%. Se nelle
stesse condizioni si calandra una miscela dello stesso poli-
propilene cristallino col 20% di una frazione di polipropi-
lene ottenuto con etere isopropilico da un residuo all'estra-
zione con etere etilico di un polipropilene greggio, e avente
viscosità intrinseca di 0,8, si ottengono provini con le se-
guenti caratteristiche meccaniche a trazione: carico di rot-
tura 3,3 kg/mm², corrispondente, dato un allungamento a rot-
tura $\Delta L/L_0 = 730\%$, a 27,5 kg/mm² sulla sezione attuale
calcolata di rottura; l'allungamento elastico reversibile al-
lo stato stirato è del 10-11%, con un incremento del 40-55%
rispetto all'allungamento elastico reversibile del polipropi-
lene altamente cristallino.

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

- 1 - Polimeri a blocchi sostanzialmente lineari, testa-coda, di una unica alfa-olefina $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ in cui R può essere alchile, arile, caratterizzati dal fatto di essere costituiti da macromolecole nelle quali sono contenuti segmenti cristallizzabili isotattici (formati da lunghe sequenze di unità monomeriche contenenti atomi di carbonio asimmetrici, ciascuna sequenza essendo costituita da atomi di carbonio asimmetrici aventi una stessa configurazione sterica) e segmenti non isotattici, non cristallizzabili, nei quali le unità monomeriche aventi diversa configurazione sterica sono distribuite in modo disordinato.
- 2 - Polimeri a blocchi come da rivendicazione 1, in cui l'alfa-olefina è scelta fra propilene, butene-1 e pentene-1.
- 3 - Procedimento per ottenere i polimeri a blocchi di cui alla rivendicazione 1, consistente nel separare detti polimeri da miscele con polimeri sostanzialmente isotattici e polimeri sostanzialmente non isotattici della stessa alfa-olefina, mediante estrazione con solventi organici o loro miscele.
- 4 - Procedimento per ottenere i polimeri a blocchi di cui alla rivendicazione 1, consistente nel separare detti polimeri da miscele con polimeri sostanzialmente isotatti-

ci della stessa alfa-olefina, mediante estrazione con solventi organici o loro miscele.

- 5 - Procedimento per ottenere i polimeri a blocchi di cui alla rivendicazione 1, consistente nel separare detti polimeri da miscele con polimeri sostanzialmente non isotattici della stessa alfa-olefina, mediante estrazione con solventi organici o loro miscele.
- 6 - Procedimento come da rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che le miscele di polimeri vengono estratte successivamente con una serie di solventi aventi proprietà dissolventi crescenti in modo da sciogliere prima soltanto i polimeri non isotattici, poi quelli a blocchi, lasciando indisciolti i polimeri isotattici.
- 7 - Procedimento come da rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che le miscele di polimeri vengono estratte successivamente con una serie di solventi aventi proprietà dissolventi crescenti in modo da sciogliere prima soltanto i polimeri non isotattici, lasciando indisciolti i polimeri isotattici.
- 8 - Procedimento come da rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che un polimero a blocchi di minore cristallinità viene separato da un polimero a blocchi di maggiore cristallinità per estrazione con un idrocarburo alifatico saturo, operando a temperatura sensibilmen-

te inferiore a quella di fusione del polimero a blocchi a cristallinità maggiore.

- 9 - Procedimento come da rivendicazione 3, in cui la alfa-olefina polimerizzata è il propilene e l'estrazione viene condotta successivamente con etere etilico che scioglie sostanzialmente i polimeri amorfi non isotattici, quindi con etere isopropilico che scioglie i polimeri a blocchi, lasciando come residuo i polimeri isotattici.
- 10 - Procedimento come da rivendicazione 7, in cui la alfa-olefina polimerizzata è il propilene e l'estrazione è condotta a temperature non superiori a 120°C usando come solventi idrocarburi alifatici saturi.
- 11 - Procedimento come da rivendicazione 3, in cui la alfa-olefina polimerizzata è il butene-1.
- 12 - Procedimento come da rivendicazione 3, in cui la alfa-olefina polimerizzata è il pentene-1.
- 13 - Polimeri come da rivendicazione 1 caratterizzati dal fatto che allo stato non vulcanizzato presentano, sotto forma di lamine stampate e stirate, allungamenti elastici reversibili non inferiori al 25%.
- 14 - Polimeri come da rivendicazione 1 caratterizzati dal fatto che allo stato non vulcanizzato presentano, sotto forma di lamine stampate e stirate, allungamenti elastici reversibili non inferiori al 25% e moduli secanti a 200% di allungamento compresi fra 20 e 40 kg/cm².

- 15 - Materiali estrusi, quali filamenti e pellicole, costituiti essenzialmente dai polimeri a blocchi della rivendicazione 1, che presentano, dopo stiramento, elevata resistenza a trazione ed elevati allungamenti elastici reversibili.
- 16 - Materiali estrusi, quali filamenti o pellicole come da rivendicazione 15, costituiti da polimeri del propilene ed aventi, dopo stiramento, resistenza a trazione dell'ordine di 2 kg/mm², allungamento a rottura superiore al 250% e allungamento elastico reversibile intorno al 100% indipendentemente dalle condizioni di stiramento.
- 17 - Polimeri sostanzialmente a blocchi, come da rivendicazione 1, aventi cristallinità inferiore al 30% ad elevata elasticità.
- 18 - Polimeri sostanzialmente a blocchi, come da rivendicazione 1, aventi cristallinità superiore al 30% ed allungamenti elastici reversibili superiori al 15% quando orientati per stiramento.
- 19 - Miscela di polimeri isotattici di una alfa-olefina con polimeri a blocchi della stessa alfa-olefina, caratterizzata dal fatto che presentano elevata resistenza a trazione ed elevato allungamento elastico reversibile quando orientate per stiramento.
- 20 - Miscela di polimeri isotattici del propilene con poli-

meri a blocchi del propilene stesso, come da rivendicazione 19, caratterizzata dal fatto che presentano una resistenza a trazione dell'ordine di 3-4 kg/mm², allungamento a rottura del 600-800%, e allungamento elastico reversibile superiore al 10% quando orientate per stiramento.

(1) A pag. 15 - riga 22 - dopo la parola "polimero" inserire "cristallino di cui all'esempio precedente e con un polimero".

(2) A pag. 16 - riga 6 - dopo la parola "si ha" inserire "a rottura".

(3) A pag. 17, si annullano le parole interlineate alle righe 3 e 4.

(4) A pag. 20 - riga 19 - dopo la parola "isotattici", inserire "poi frazioni costituite da polimeri a blocchi con percentuale di cristallinità crescente".