

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 563508

- classe

C 08 f 1

U 108

MONTECATINI SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, a Milano

Inventori designati: Giulio NATTA, Giorgio MAZZANTI, Mario BRUZZONE

Data di deposito: 24 aprile 1956

Data di concessione: 1° giugno 1957

Elastomeri ad elevate caratteristiche elastiche da copolimeri dell'etilene con alfa-olefine

5 Il presente brevetto riguarda la preparazione di elastomeri da copolimeri amorfi, lineari saturi dell'etilene con le alfa-olefine alifatiche superiori. La preparazione di tali copolimeri è riportata nella domanda di brevetto italiano n. 18119 del 23-12-1955.

10 Intendiamo qui per elastomeri sostanze macromolecolari aventi proprietà viscoelastiche simili a quelle della gomma naturale.

15 E' stato trovato che è possibile ottenere elastomeri aventi eccezionali caratteristiche di elasticità e di resa elastica da detti copolimeri, creando, con metodi opportuni, legami trasversali tra le catene in modo da impedire lo scorrimento cui è soggetto il copolimero non modificato, per effetto di sforzi prolungati. La formazione di tale reticolo tridimensionale può essere  
20 ottenuta in vari modi, ed in particolare per vulcanizzazione di un copolimero in cui siano stati introdotti gruppi, come il gruppo clorosolfonico ( $-SO_2Cl$ ), capaci di formare sali, per es. con sostanze che possono reagire con due gruppi clorosolfonici (ad es. Mg O, Pb O).

30 Sono già noti elastomeri ottenuti da omeopolimeri saturi dell'etilene e di alcune alfa-olefine mediante clorosolfonazione e successiva vulcanizzazione, ma si tratta di prodotti aventi rese elastiche in generale piuttosto basse. Nel caso del polietilene, che presenta una certa cristallinità,  
35 è necessario, per ottenere elastomeri, in-

trodurre, oltre ai gruppi clorosolfonici, elevate quantità di cloro (più del 20% in peso) per distruggere la cristallinità. Tale elevato tenore di cloro provoca però un notevole aumento di densità; l'elastomero risultante è notevolmente rigido e mostra moduli elevati, in confronto con quelli degli altri elastomeri, naturali o sintetici, specialmente alle basse deformazioni, presenta inoltre allungamenti a rottura limitati (400-450%) ed un comportamento elastico non molto soddisfacente, con una forte «isteresi elastica» nei diagrammi sforzo-allungamento.

40 Elastomeri meno rigidi, aventi maggiori allungamenti a rottura e minor isteresi elastica, sono stati ottenuti (vedi brevetto italiano 537.429 e domanda di brev. it. n. verb. Milano 37.031 del 20-4-56) clorosolfonando la frazione amorfa del polipropilene, polialfabutene, polialfapentene o polialfassene, prodotti secondo i procedimenti citati nei brevetti italiani 535.702 e 537.425, e vulcanizzando i prodotti di clorosolfonazione.

50 Tali elastomeri, contenenti tenori in cloro notevolmente più bassi dei polietilene clorosolfonati (Hypalon S-2), hanno però rese elastiche (rebound) molto basse, particolarmente quelli ottenuti da polipropilene e da polialfabutene.

65 Abbiamo ora trovato che i copolimeri etilene-propilene, etilene-butene ecc., sostanzialmente lineari ed amorfi, ottenuti secondo procedimenti descritti nella do- 70

TABELLA I

5 manda di brev. it. 18.119 succitata, dopo clorosolfonazione e successiva vulcanizzazione, danno elastomeri morbidi, aventi allungamenti a rottura molto elevati, (che possono anche superare il 750%), basse isteresi elastiche a trazione, soddisfacenti rese elastiche. Tali rese elastiche, che sono sempre superiori a quelle degli elastomeri ottenuti clorosolfonando  
 10 gli omeopolimeri delle olefine stesse, variano a seconda della composizione dei copolimeri e, per un vasto intervallo di composizione, raggiungono valori compresi tra 55 e 70%, a temperatura ambiente,  
 15 (misure effettuate con apparecchio Pirelli per la determinazione della resa elastica, del tipo a pendolo di Healey, con una altezza di caduta di 0,125 cm. ed una velocità di urto di 5 cm./sec.).

20 I copolimeri più adatti per essere trasformati in elastomeri sono quelli in cui la percentuale media di etilene è piuttosto alta (fra il 20 e l'80% in peso).

25 E' da mettere in evidenza che i migliori prodotti si ottengono da copolimeri che, in relazione alla distribuzione delle unità monomeriche ed alla assenza di lunghe e frequenti sequenze di gruppi metilenici, sono sostanzialmente amorfi. Gli elastomeri prodotti da tali copolimeri presentano  
 30 rese elastiche sorprendentemente elevate in confronto con la maggior parte degli elastomeri sintetici sinora noti, ed in particolare con quelli la cui catena principale è costituita da atomi di carbonio e non  
 35 contiene doppi legami. (vedi tab. I).

Una caratteristica particolarmente importante dei nuovi elastomeri oggetto del presente trovato è indicata dalla forma delle curve sforzo-allungamento, che presentano un flusso, ed un aumento rilevante del modulo elastico ad alte deformazioni. (vedi figure 1-7).

40 Rese elastiche di alcune gomme sintetiche, misurate con apparecchio «Pirelli» per la determinazione della resa elastica, del tipo a pendolo di Healey, con un'altezza di caduta di 0,125 cm., ed una velocità d'urto di 5 cm./sec., a temperatura ambiente.

50 Tale comportamento, che è simile a quello delle gomme naturali, può essere attribuito all'esistenza nelle catene dei nuovi elastomeri di sequenze di gruppi  
 55 CH<sub>2</sub>, che non sono sufficientemente lunghe da provocare una cristallinità allo stato non teso, a causa dei disturbi prodotti dalla presenza dei gruppi metilici laterali, e che soltanto per effetto di un elevato stiro si dispongono in fasci pa-

Elastomero	Resa elastica	Durezza (Shore A)
GR/S (50% di carica attiva)	49,5%	65
Gomma butile (50% carica semi attiva)	19,5%	46
Polipropilene clorosolfonato, vulcanizzato con PbO 40%	22%	79
Poliesene clorosolfonato, vulcanizzato con PbO 40%	36%	< 40
Copolimero etilene-propilene clorosolfonato, vulcanizzato con PbO 40%-Es. n. 13.	61%	57

80 ralleli e tendono ad asciugarsi in microcristalli. L'energia reticolare che tiene associati i tratti di catene metileniche dei prodotti stirati, tende ad impedire lo scorrimento viscoso o ad incrementare notevolmente il modulo di elasticità alle alte deformazioni, per cui l'elastomero, che mostra bassi moduli di elasticità alle deformazioni non troppo elevate, può acquistare una elevata resistenza alla rottura. (vedi tab. II).

90 Nel caso dei copolimeri dell'etilene con le alfa olefine si è trovato che, a differenza di quanto avviene per i polimeri dell'etilene, nei quali è necessario, per ottenere degli elastomeri, introdurre forti  
 95 quantità di cloro, i prodotti con le migliori rese elastiche si ottengono dai copolimeri che non contengono cloro nella catena principale o ne contengono soltanto poco.

100 Quando si rendono vulcanizzabili i copolimeri mediante clorosolfonazione, poichè agli effetti della vulcanizzazione gli atomi di cloro sono molto meno attivi dei gruppi SO<sub>2</sub>Cl, è conveniente quindi condurre la clorosolfonazione in condizioni tali da limitare possibilmente l'introduzione di Cl alla quantità corrispondente ai gruppi SO<sub>2</sub>Cl necessari per la vulcanizzazione.

110 I copolimeri dell'etilene con le altre alfa-olefine presentano, nei confronti degli omeopolimeri delle alfa-olefine preparati secondo i brevetti italiani 535.712 e 537.425, l'ulteriore vantaggio di poter essere impiegati direttamente senza frazionamento, per la produzione di elastomeri. Infatti, nel caso del polipropilene, polialfabutene ecc. è utilizzabile soltanto la frazione costituita da polimero solido a-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

morfo, separabile dai prodotti oleosi a basso peso molecolare e dalla frazione cristallina per estrazione con solventi. Nel caso dei copolimeri è invece possibile impiegare tutto il prodotto, in quanto esso è costituito già allo stato grezzo da polimeri lineari, amorfi ad altissimo peso molecolare.

TABELLA II

Confronto tra le proprietà meccaniche degli elastomeri da copolimeri e quelle degli elastomeri da polimeri amorfi delle alfa-olefine

Polimeri	Cl %	S %	Agente vulcanizzante	Caratteristiche meccaniche					
				Rkg/mm <sup>2</sup> (1)	A°/b (2)	M <sub>300</sub> (3)	RE a T amb. (4)	RE a 95° C (4)	Durezza Shore A
Polipropilene clorosolfonato	4,2	1,1	40% PbO	0,76	680	0,34	-	-	-
Polipropilene clorosolfonato	10,5	2,9	40% PbO	2	350	1,82	22	50	79
Poli-alfa-butene clorosolfonato	3,35	1,05	40% PbO	0,85	610	0,44	5	75	46
Poli-alfa-esene clorosolfonato	10,9	0,56	40% PbO	0,6	870	0,12	36	74	<40
Copolimero etilene-propilene secondo l'es. 2	4,4	1,03	40% PbO	2	620	0,53	58,5	76,5	64

(1) Carico di rottura.- (2) Allungamento a rottura.- (3) Modulo secante a 300% di allungamento. Per modulo secante ad un allungamento  $l$  dove  $l = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100$  essendo  $l$  l'allungamento del provino di lunghezza iniziale  $L_0$  s'intende lo sforzo in kg che ha prodotto l'allungamento  $l$  diviso per la sezione iniziale in mm<sup>2</sup> del provino.- (4) Rese elastiche determinate come descritto in tab. I.

Per semplicità si può anche condurre la preparazione dei copolimeri usando come solvente il benzolo, e clorosolfonare quindi direttamente il copolimero nella stessa soluzione benzenica, in presenza di catalizzatori agenti con meccanismo radicalico, che non danno luogo a sensibile clorurazione per sostituzione nel nucleo benzenico. Il benzolo può quindi essere recuperato dopo clorosolfonazione, e riciclato. E' risultato inoltre che è possibile eseguire, in modo abbastanza omogeneo, la clorosolfonazione dei polimeri amorfi senza portarli in soluzione, trattandoli allo stato solido, sotto forma di lamine, fogli ecc., in generale corpi aventi elevato rapporto tra superficie e volume, e disposti in modo da facilitare il contatto con i reattivi.

E' possibile ad es. clorosolfonare un copolimero allo stato solido sospendendo una lamina in un ambiente saturo di vapori di cloruro di solforile, a temperatura ambiente o poco superiore.

Può esser conveniente, per ottenere un prodotto più omogeneamente clorosolfonato, alternare operazioni di clorosolfonazione con laminazioni in calandra. Abbiamo pure trovato che è possibile mescolare il copolimero con lo stesso reagente liquido in un mescolatore adatto, costruito in materiale (ad es. in ghisa smaltata) resistente agli agenti chimici nella clorosolfonazione.

Questo modo di operare non può essere

adottato nel caso del polietilene che, essendo cristallino, è meno permeabile ai gas e non può essere clorosolfonato allo stato solido. Abbiamo infine trovato che è possibile ridurre la degradazione del copolimero durante la clorosolfonazione mediante aggiunta di piccole quantità di antiossidanti (ad es. Dodecilfenolo). La velocità di clorosolfonazione risulta tuttavia sensibilmente ridotta.

La clorosolfonazione può essere convenientemente eseguita in presenza di sostanze organiche azotate (ad es. basi piridiche) che favoriscono la clorosolfonazione piuttosto che la clorurazione.

*Esempio I.*

10 g. di un copolimero etilene-propilene, contenente il 45% in peso di propilene ed avente viscosità intrinseca (in tetralina a 135°C)  $[\eta] = 2,92 \cdot 10^2$  cm.<sup>3</sup>/g, corrispondente ad un peso molecolare di circa 165.000, si sciolgono in 200 cm<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub> e si clorosolfonano versando, in 1 h 30 min., nella soluzione riscaldata a 50°C 1,8 cm<sup>3</sup> di SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disciolti in 50 cm<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub>.

Come catalizzatore di clorosolfonazione si sono impiegati 0.16 cm<sup>3</sup> di piridina.

Si arresta la reazione dopo 2 h, versando la soluzione di polimero in un eccesso di metanolo. Il polimero coagulato viene essiccato a pressione ridotta a 65°C; esso contiene Cl% = 4,4, S% = 1,0 ed ha una viscosità intrinseca di  $[\eta] = 1,54 \cdot 10^2$  cm.<sup>3</sup>/g.

*Esempio 2.*

100 parti in peso del copolimero etilene-propilene clorosolfonato come in 1 solo mescolate per 10 minuti in un mescolatore da laboratorio, i cui cilindri sono mantenuti alla temperatura di 20°C (± 1°), con:

ossido di Pb	40 parti in peso
colofonia	5 » » »
2 mercaptobenzotiazolo	2 » » »
acido stearico	3 » » »

La mescola così ottenuta è vulcanizzabile in stampi chiusi, in una pressa riscaldata elettricamente a 163°C (± 5°), per 40 min. e alla pressione di 50 kg/cm.<sup>2</sup>. Si ottiene così una foglia dallo spessore medio di 0,8 mm. da cui si ricavano tre provini per le prove di trazione, mediante una fustella di dimensioni standard ASTM D 412-51 tipo D. Le caratteristiche meccaniche dell'elastomero sono:

carico di rottura unitario kg/mm. <sup>2</sup>	2,00
allungamento a rottura %	620
modulo a 300% kg/mm. <sup>2</sup>	0,52

Le determinazioni sono state eseguite con una macchina a trazione orizzontale AMSLER a bassa velocità di prova (25 mm./1') e ad una temperatura ambiente di 17°C.

La fig. 1 riporta un ciclo di isteresi a trazione, al 200% di allungamento (velocità di prova 25 mm./min.).

La fig. 2 riporta la curva completa sforzo-allungamento.

*Esempio 3.*

100 parti in peso del copolimero etilene-propilene clorosolfonato descritto nell'es. 1 sono mescolate con:

tiourea	10,5 parti in peso
colofonia	2,5 » » »

nelle condizioni di cui all'es. 2. La miscela viene vulcanizzata sotto pressa in stampi chiusi a 150°C (± 5°) per 30 min.

La foglia ottenuta ha uno spessore di 0,9 mm. Le prove di trazione (eseguite alla velocità di 25 mm./1' e a 16°C) danno i risultati seguenti:

carico di rottura unitario kg/mm. <sup>2</sup>	0,52
allungamento a rottura %	430
modulo a 300% kg/mm. <sup>2</sup>	0,27

La resa elastica (determinata con apparecchio Pirelli) è del 58% alla temperatura ambiente e dell'81% a 90°C.

La fig. 3 riporta un ciclo di isteresi a trazione, al 200% di allungamento, (velocità di prova 25 mm./min.).

La fig. 4 riporta la curva completa sforzo-allungamento.

*Esempio 4.*

10 g. di un copolimero etilene-propilene, contenente il 45% in peso di propilene ed avente viscosità intrinseca  $[\eta] = 2,92 \cdot 10^2$  cm.<sup>3</sup>/g, corrispondente ad un peso molecolare di circa 165.000, si sciolgono in 200 cm.<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub> e si clorosolfonano, versando in 30 min. nella soluzione riscaldata a 50°C 0,9 cm.<sup>3</sup> di SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disciolti in 50 cm.<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub>. Come catalizzatore di clorosolfonazione si sono impiegati 0,13 cm.<sup>3</sup> di piridina.

Si arresta la reazione dopo 30 minuti, versando la soluzione in un eccesso di metanolo. Il polimero coagulato viene essiccato a pressione ridotta a 65°C; esso contiene Cl% = 1,44, S% = 0,33 ed ha viscosità intrinseca di  $[\eta] = 1,73 \cdot 10^2$  cm.<sup>3</sup>/g.

*Esempio 5.*

100 parti in peso del copolimero etilene-propilene clorosolfonato descritto nell'es. 4 sono mescolate con

tiourea	10 parti in peso
colofonia	2,5 » » »
nerofumo MPC	30 » » »

nelle condizioni indicate nell'esempio 2. Si vulcanizza sotto pressa in stampi chiusi per 30 min. a 155°C (± 5°), ottenendo una foglia dello spessore di 0,8 mm. Le prove di trazione (veloc. 25 mm./1' - temp. 16°C) hanno dato i seguenti risultati.

carico di rottura unitario kg/mm. <sup>2</sup>	0,90
allungamento a rottura %	820
modulo a 300% kg/mm. <sup>2</sup>	0,20

*Esempio 6.*

10 g. di un copolimero etilene-propilene, contenente il 60% in peso di propilene ed avente viscosità intrinseca  $[\eta] = 2,04 \cdot 10^2$  cm.<sup>3</sup>/g, corrispondente ad un peso molecolare di circa 95.000, si sciolgono in 200 cm.<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub> e si clorosolfonano versando in 1 h nella soluzione riscaldata a 50°C 1,6 cm.<sup>3</sup> di SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disciolti in 50 cm.<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub>. Come catalizzatore di clorosolfonazione si sono impiegati 0,16 cm.<sup>3</sup> di piridina. Per evitare forti degradazioni del polimero durante la reazione, si sono inoltre aggiunti g. 0,08 di dodecilfenolo. Si arresta la reazione dopo 2 h versando la soluzione in un eccesso di metanolo. Il polimero coagulato viene essiccato a pressione ridotta a 65°C. Esso contiene: Cl % = 1,55, S% =

carico di rottura unitario kg/mm. <sup>2</sup>	0,90
allungamento a rottura %	820
modulo a 300% kg/mm. <sup>2</sup>	0,20

= 0,25 ed ha una viscosità intrinseca di  $[\eta] = 1,93 \cdot 10^2 \text{ cm.}^3/\text{g.}$

*Esempio 7.*

5 100 parti in peso del copolimero etilene-propilene clorosolfonato descritto nell'es. 6 vengono mescolate con:

tiourea 10 parti in peso  
colofonia 2,5 » » »

70 10 nelle condizioni di cui all'esempio 2. Si vulcanizza poi per 45 min. a 150°C (± 5°). La foglia ottenuta ha uno spessore medio di 0,8 mm. Le prove di trazione, eseguite a bassa velocità di prova e a temperatura ambiente (17°C), danno i seguenti risultati:

75 15 carico di rottura unitario kg/mm.<sup>2</sup> 0,73  
allungamento a rottura % 1035  
80 20 modulo a 300% kg/mm.<sup>2</sup> 0,16

*Esempio 8.*

85 25 10 g. di un copolimero etilene-propilene, contenente il 60% in peso di propilene ed evente viscosità intrinseca  $[\eta] = 2,55 \cdot 10^2 \text{ cm.}^3/\text{g.}$ , corrispondente ad un peso molecolare di circa 130.000, si sciolgono in 200 cm.<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub> e si clorosolfonano, versando in 1 h nella soluzione riscaldata a 50°C 1,7 cm.<sup>3</sup> di SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disciolti in 50 cm.<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub>. Come catalizzatore di clorosolfonazione si sono impiegati 0,17 cm.<sup>3</sup> di piridina. Per evitare forte degradazione del polimero durante la reazione, si sono inoltre aggiunti g. 30 0,04 di dodecilfenolo.

95 35 Si arresta la reazione dopo 2 h versando la soluzione di un eccesso di metanolo. Il polimero coagulato viene essiccato a pressione ridotta a 65°C. Esso contiene Cl % = 2,27, S % = 0,62 ed ha una viscosità intrinseca  $[\eta] = 2,25 \cdot 10^2 \text{ cm.}^3/\text{g.}$

*Esempio 9.*

100 40 Il copolimero etilene-propilene clorosolfonato descritto nell'es. 8 è mescolato nelle seguenti proporzioni:

105 45 copolimero 100 parti in peso  
ossido di Pb 40 » » »  
110 50 2-mercaptobenzotiazolo 2 » » »

115 55 nelle condizioni riportate nell'es. 2. La miscela è vulcanizzata in stampi chiusi sotto pressa per 30' a 150°C (± 5°) ottenendo una foglia dello spessore di 0,7 mm. Le prove di trazione eseguite a 15°C e a bassa velocità (25 mm./1') hanno dato i seguenti risultati:

120 60 carico di rottura unitario kg/mm.<sup>2</sup> 2,06  
allungamento a rottura M 776  
modulo a 300% kg/mm.<sup>2</sup> 0,40

La fig. 5 riporta la curva completa sforzo-allungamento.

*Esempio 10.*

65 10 g. di un copolimero etilene-propilene, contenente il 77% di propilene in peso ed avente viscosità intrinseca  $[\eta] = 1,19 \cdot 10^2 \text{ cm.}^3/\text{g.}$ , corrispondente ad un P.M. di circa 41.000, si sciolgono in 200 cm.<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub> e si clorosolfonano, versando durante 1 h e 30 min. nella soluzione riscaldata a 50°C 3 cm.<sup>3</sup> di SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> disciolti in 50 cm.<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub>. Come catalizzatore di clorosolfonazione si sono impiegati 0,28 cm.<sup>3</sup> di piridina.

70 75 Si arresta la reazione dopo 2 h versando la soluzione in un eccesso di metanolo. Il polimero coagulato viene essiccato a pressione ridotta a 65°C; esso contiene Cl % = 10,8 S % = 2,12 ed ha una viscosità intrinseca di  $[\eta] = 0,70 \cdot 10^2 \text{ cm.}^3/\text{g.}$

*Esempio 11.*

80 85 Il copolimero etilene-propilene clorosolfonato descritto nell'es. 10 viene mescolato nelle seguenti proporzioni:

90 90 copolimero 100 parti in peso  
ossido di piombo 40 » » »  
colofonia 5 » » »  
2-mercaptobenzotiazolo 2 » » »  
antiossidante 1 » » »

95 95 nelle condizioni di cui all'es. 2. Si vulcanizza poi per 30 min. a 150°C (± 5°). La foglia ottenuta ha uno spessore medio di 0,8 mm. Le prove di trazione eseguite a bassa velocità e a temperatura ambiente (17°C) danno i seguenti risultati:

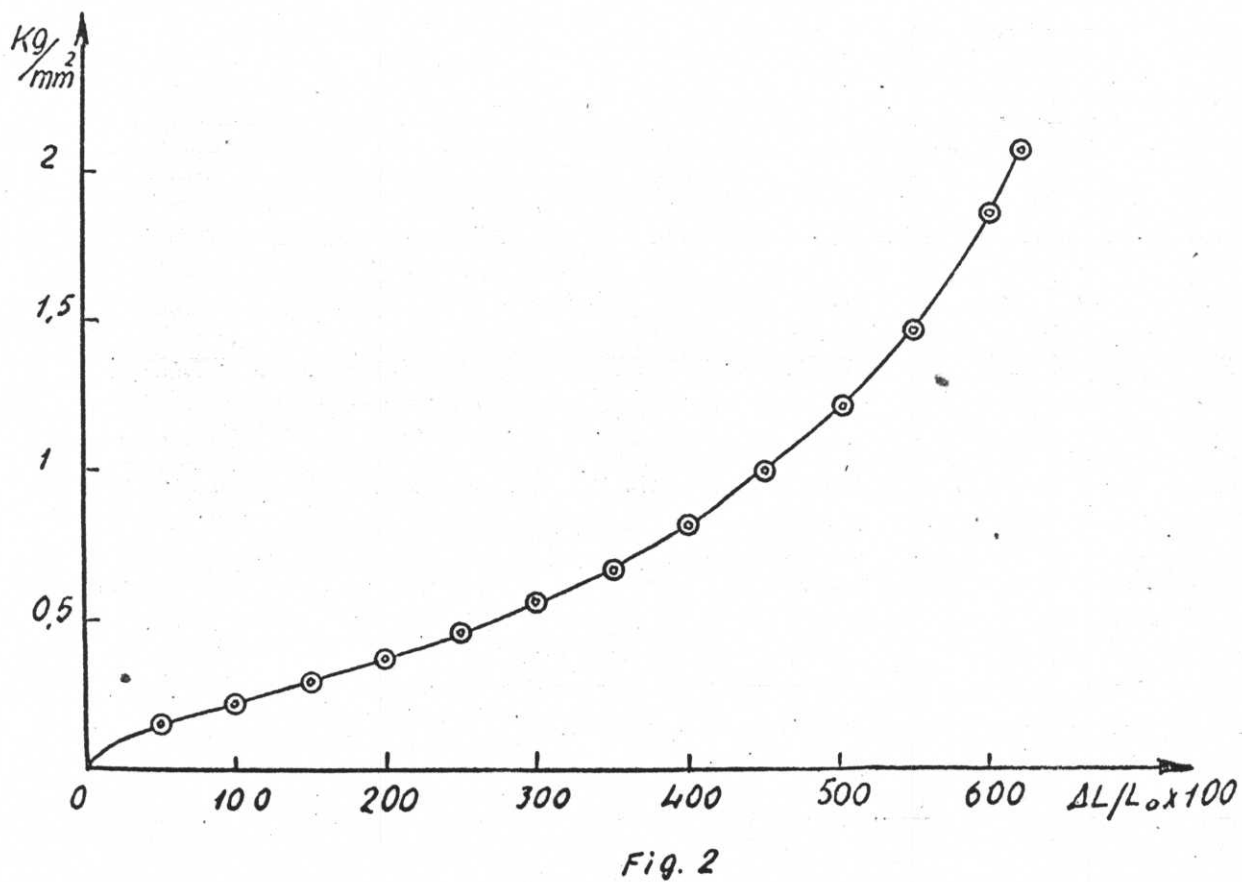
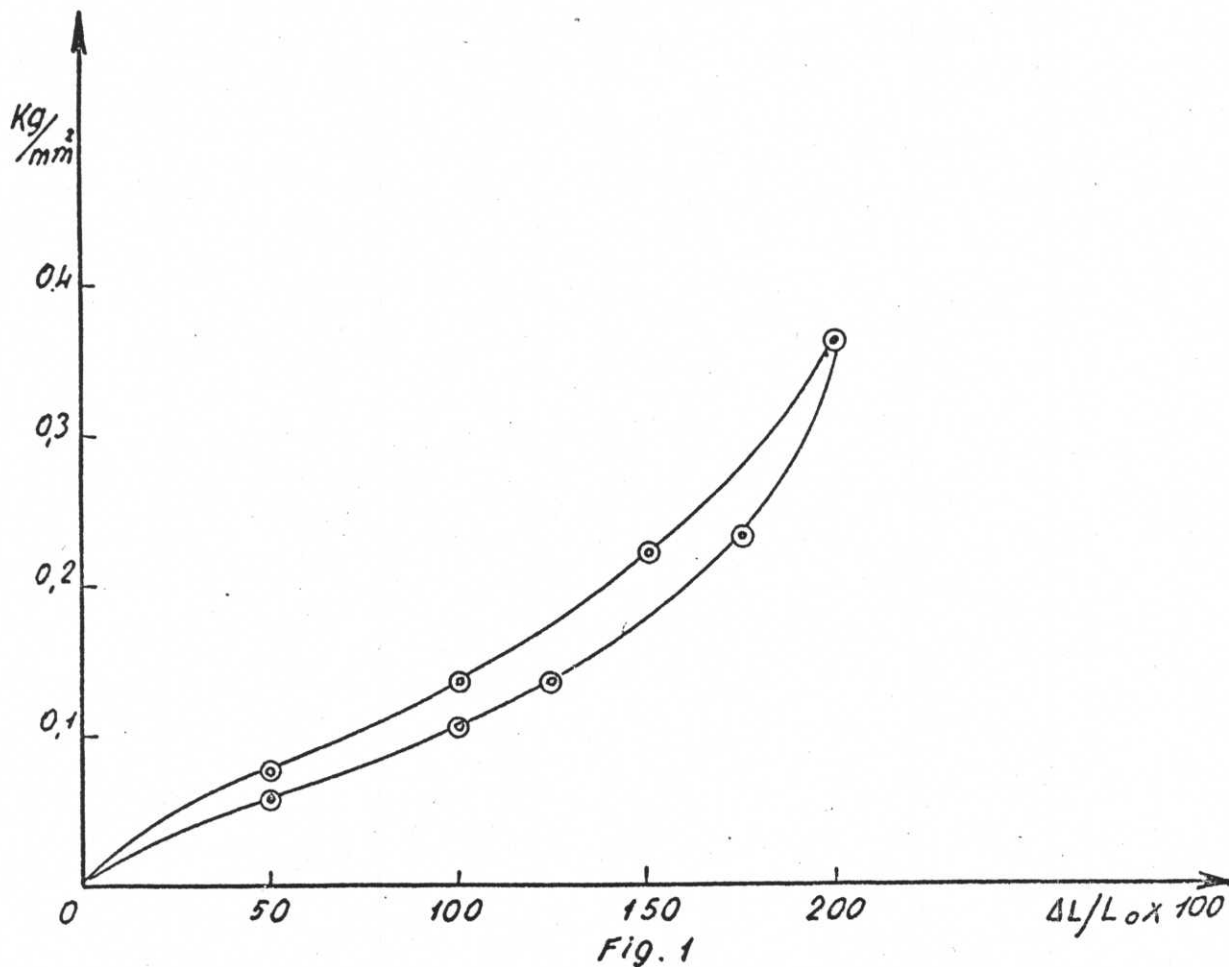
100 100 carico di rottura unitario kg/mm.<sup>2</sup> 2,00  
allungamento a rottura % 530  
modulo a 300% kg/mm.<sup>2</sup> 0,65

La resa elastica (determinata con apparecchio Pirelli) è del 58% alla temperatura ambiente e del 76% a 90°C.

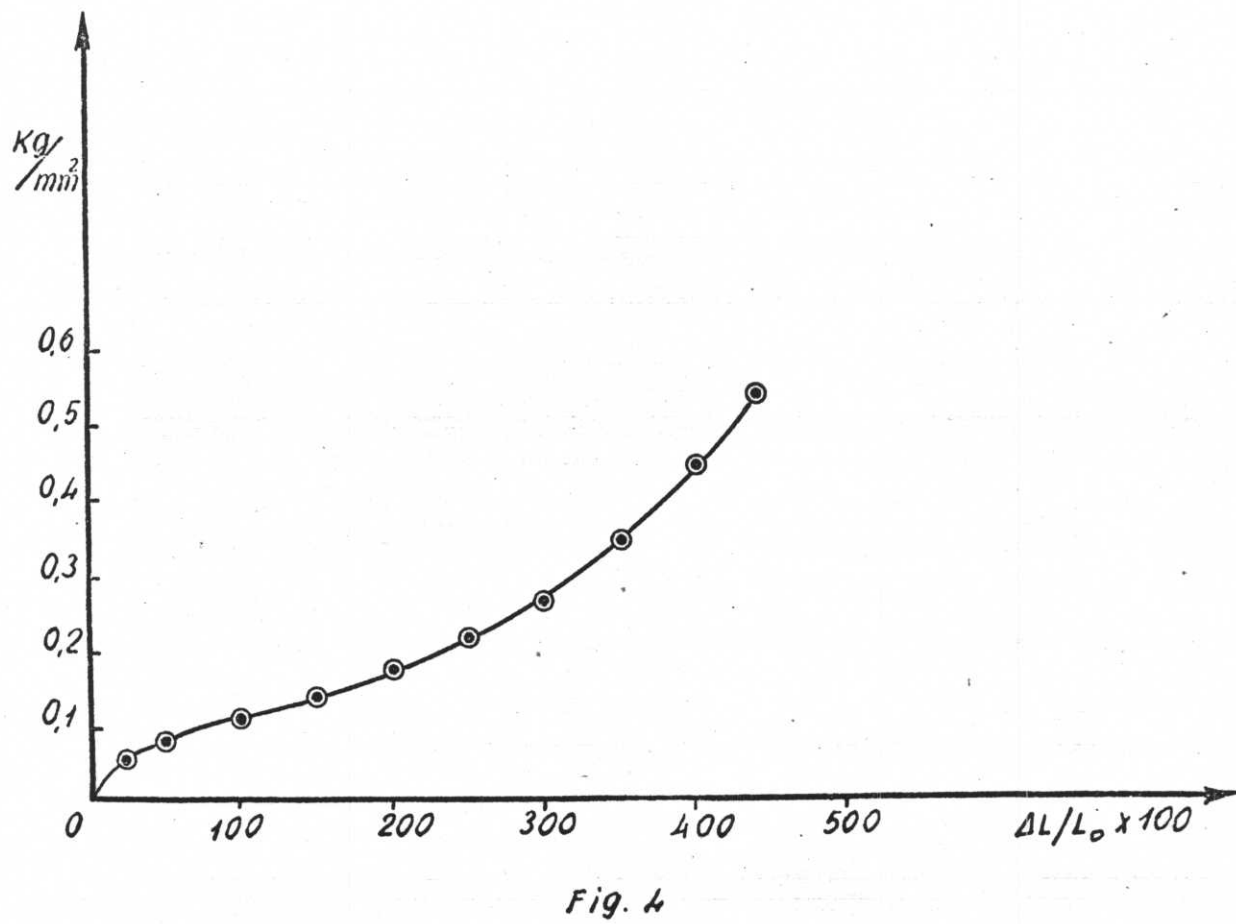
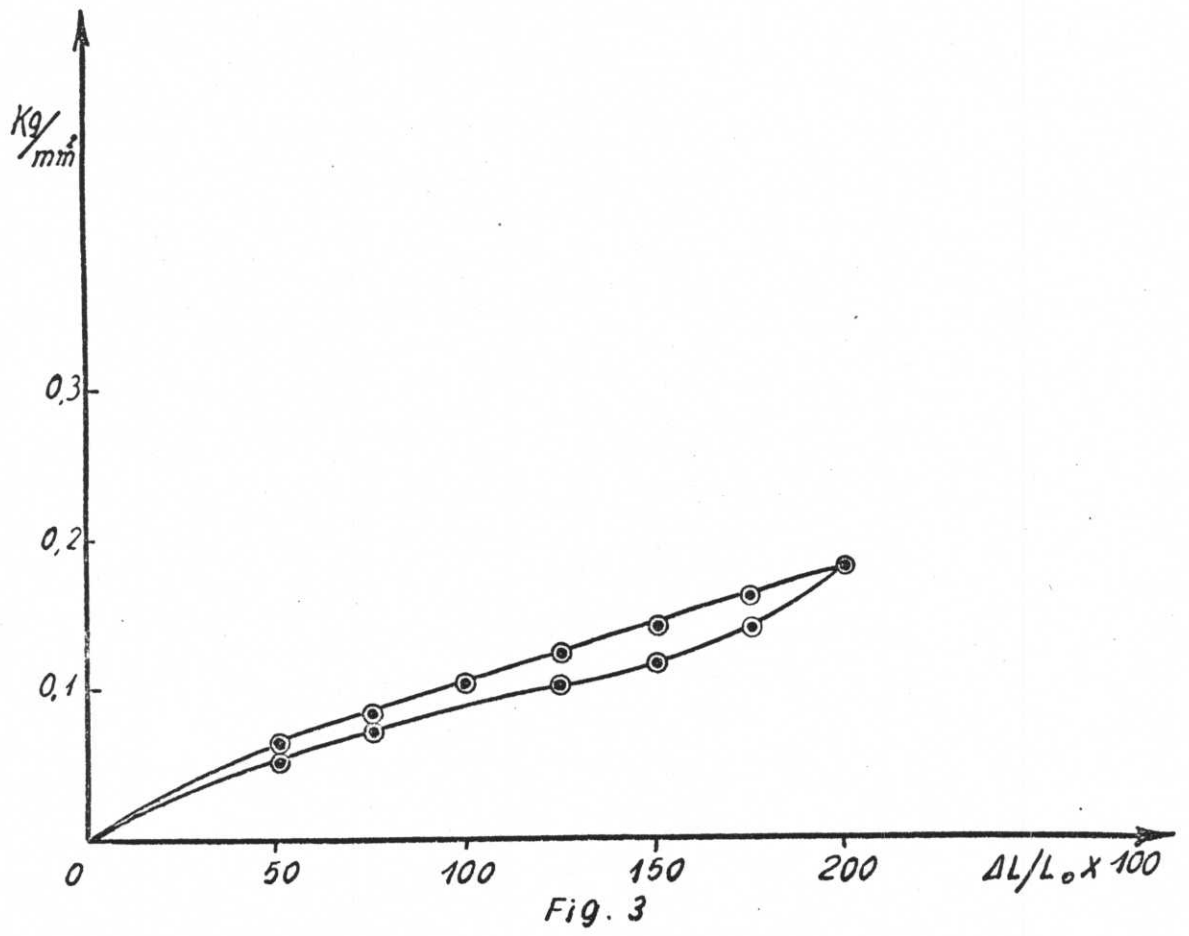
*Esempio 12*

105 110 10 g. di un copolimero etilene-propilene, contenente circa il 50% di propilene in peso, ed avente viscosità intrinseca  $[\eta] = 3,62 \cdot 10^2 \text{ cm.}^3/\text{g.}$ , corrispondente ad un peso molecolare di circa 175.000, si sciolgono in 200 cm.<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub> e si clorosolfonano versando durante 1 h e 30 min. nella soluzione riscaldata a 50°C 1 cm.<sup>3</sup> di SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 50 cm.<sup>3</sup> di CCl<sub>4</sub>. Come catalizzatore di clorosolfonazione si sono impiegati 0,16 cm.<sup>3</sup> di piridina.

115 120 Si arresta la reazione dopo 2 h, versando la soluzione di polimero in un eccesso di metanolo.



34  
21  
65  
on-  
bili  
neri  
ola-  
ami  
ene  
a 6  
e in-  
sti-  
e di  
da  
atti  
om-  
è un  
ome  
e da  
dro-  
enze  
cono  
ter-  
sco-  
cri-  
90  
da  
se-  
ente-  
ione  
o le  
0.  
da  
e di  
fina,  
alla  
in-  
e da  
meri  
i da  
era,  
mo-  
e da  
olfo-  
non  
lliz-  
con  
upe-  
alizi-  
one e  
quel-  
alfa-  
120



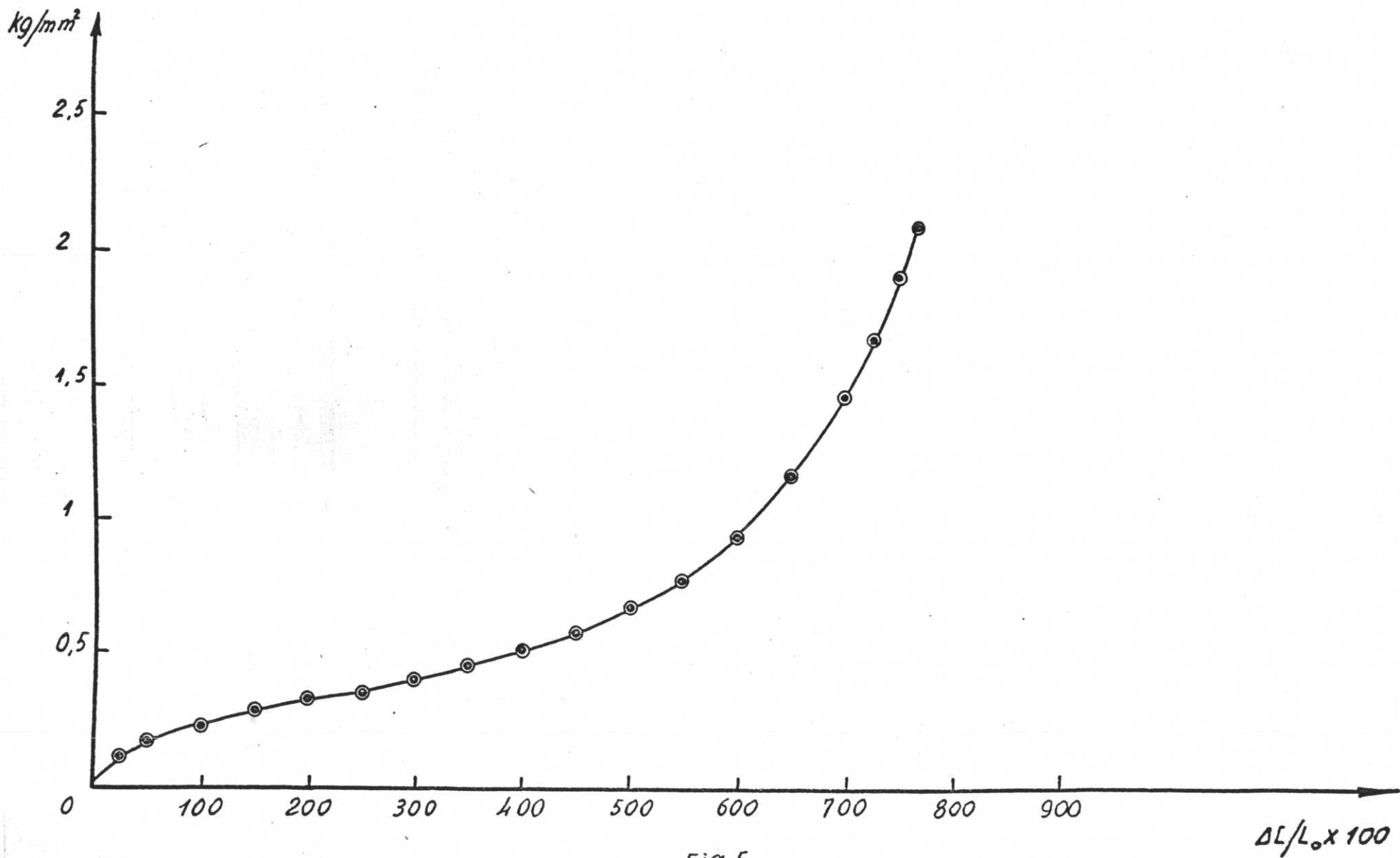
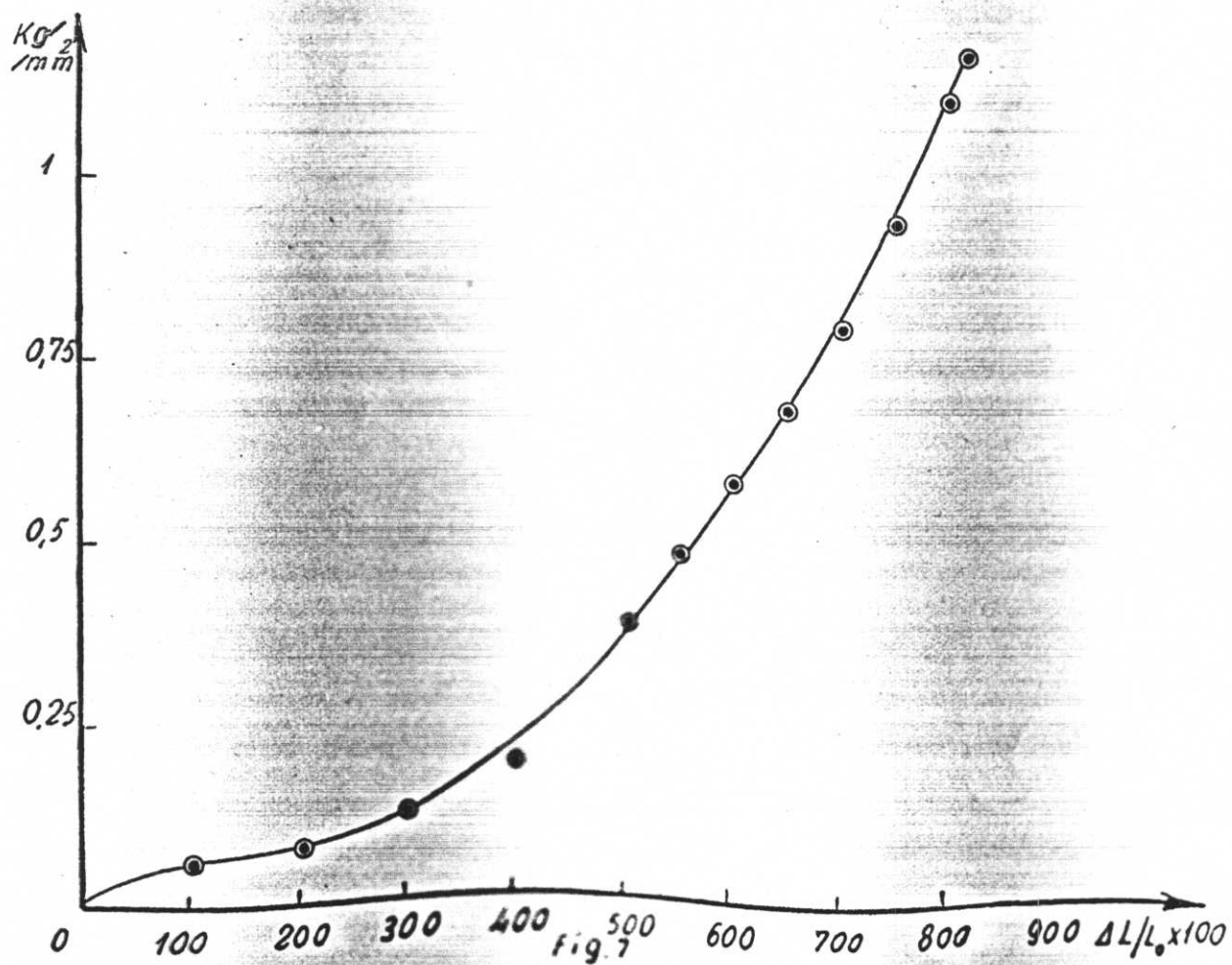
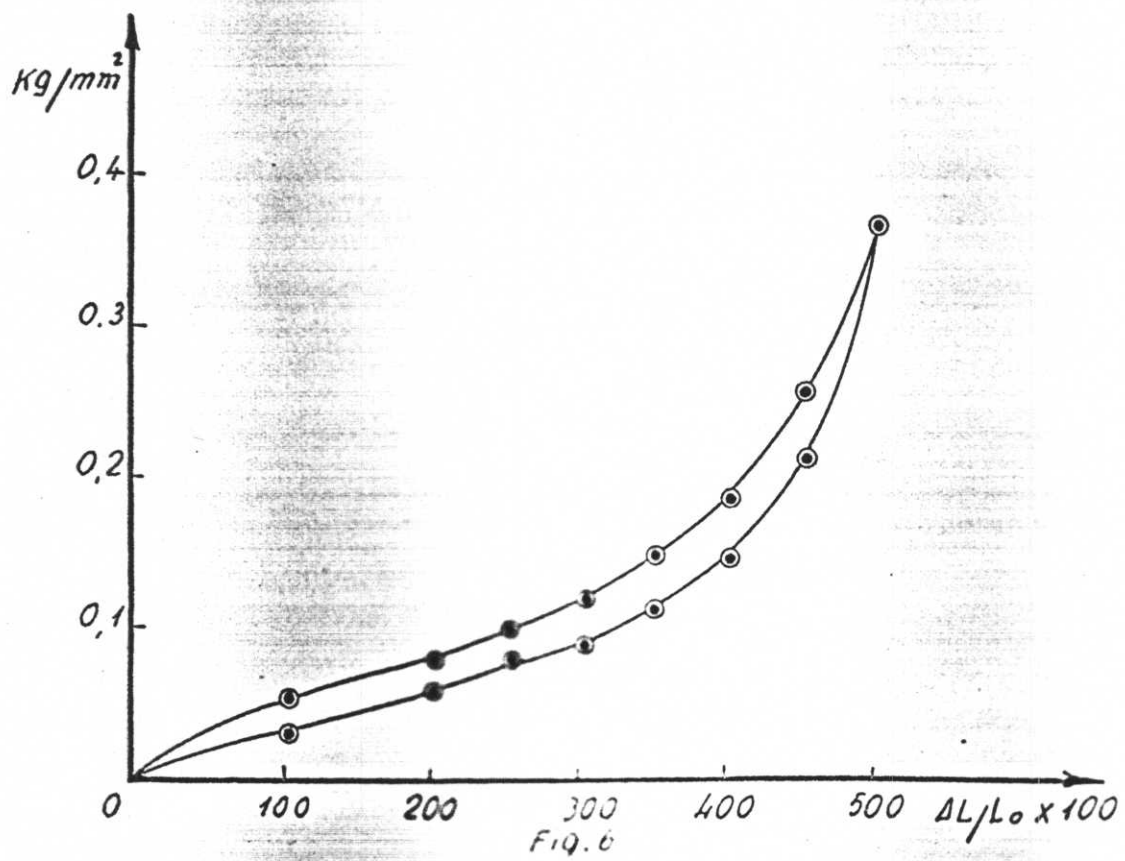


Fig. 5

563508





8. Elastomeri vulcanizzabili come da rivendicazione 7, ottenuti per clorosolfonazione di copolimeri lineari amorfi dell'etilene con propilene preparati mediante catalizzatori ottenuti da composti a valenza massima del titanio o del vanadio e composti alluminioalchilici aventi gruppi alchilici con più di 3 atomi di carbonio. 5
9. Elastomeri vulcanizzabili come da rivendicazione 7, aventi contenuti in etilene sino all'80% in peso, meno del 10% di cloro e 0,2-3% di zolfo. 10
10. Elastomeri sostanzialmente saturi e sostanzialmente costituiti da copolimeri lineari, amorfi, ad elevato peso molecolare dell'etilene con alfa olefine alifatiche aventi da 3 a 6 atomi di carbonio, modificati mediante introduzione nelle macromolecole di sostituenti o radicali atti alla formazione di legami trasversali, e vulcanizzati. 15
11. Elastomeri sostanzialmente saturi ottenuti per vulcanizzazione moderata, tale da consentire un allungamento elastico superiore al 400%, dei prodotti delle rivendicazioni 1-9, e caratterizzati da basso modulo elastico a deformazioni basse, da elevati allungamenti elastici reversibili ed alta resa elastica. 20
12. Elastomeri sostanzialmente saturi, ottenuti per vulcanizzazione moderata dei prodotti della rivendicazione 9, aventi un contenuto medio in peso di etilene fra 30 e 80%, carichi di rottura a trazione di 1-3 kg/mm<sup>2</sup>, modulo secante a 300% di allungamento dell'ordine di 0,2-0,5 kg/mm<sup>2</sup>, allungamenti a rottura tra 400 e 1000%, rese elastiche superiori al 50% a temperatura ambiente, e sino al 90% a 90°. 25
13. Elastomeri sostanzialmente saturi, ottenuti per vulcanizzazione moderata dei prodotti della rivendicazione 9, contenenti sino al 30% in peso di etilene, e aventi bassi moduli secanti anche per allungamenti superiori al 400%. 30
14. Procedimento per la preparazione di elastomeri come da rivendicazioni precedenti, consistente nel vulcanizzare copolimeri lineari, amorfi, sostanzialmente saturi dell'etilene con alfa-olefine aventi da 3 a 6 atomi di carbonio, in cui sono stati introdotti sostituenti o radicali atti alla formazione di legami trasversali. 35
15. Procedimento per la preparazione di elastomeri come da rivendicazioni precedenti, consistente nel clorosolfonare copolimeri, lineari, amorfi, sostanzialmente saturi dell'etilene con alfa olefine contenenti da 3 a 6 atomi di carbonio e nel vulcanizzare i prodotti così ottenuti. 40
16. Procedimento come da rivendicazioni precedenti, in cui i copolimeri di partenza sono copolimeri dell'etilene con propilene aventi un contenuto medio in peso di etilene fra 30 e 80% e peso molecolare superiore a 50.000. 45
17. Procedimento come da rivendicazioni 13 e 14, in cui i copolimeri di partenza sono copolimeri dell'etilene con propilene, aventi un contenuto medio in peso di etilene fra 30 e 80% e peso molecolare compreso fra 20.000 e 50.000. 50
18. Procedimento come da rivendicazioni 14 e 15, in cui i copolimeri di partenza sono copolimeri dell'etilene con propilene, contenenti sino al 30% di etilene, a peso molecolare superiore a 20.000. 55
19. Procedimento come da rivendicazioni 15, 16 e 17, caratterizzato dal fatto che la clorosolfonazione viene eseguita sul polimero disciolto in un solvente, con cloruro di solforile, in presenza di una base piridica come catalizzatore. 60
20. Procedimento come da rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che la clorosolfonazione viene eseguita in presenza di sostanze inibitrici della depolimerizzazione. 65
21. Procedimento come da rivendicazioni 15, 16, 17, caratterizzato dal fatto che la clorosolfonazione viene eseguita sul copolimero allo stato non disciolto, mediante cloruro di solforile. 70
22. Procedimento come da rivendicazioni 15, 16 e 17, caratterizzato dal fatto che la vulcanizzazione viene eseguita per riscaldamento con ossidi di metalli bivalenti, come ossido di piombo, in presenza di acceleranti. 75
- 50

Allegati 4 fogli di disegni

Prezzo L. 400