



12620/65

U.460

698014

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Composizioni polimeriche a base di cloruro di polivinil  
a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINE-  
RARIA E CHIMICA - MILANO.

-----  
Il procedimento oggetto del presente brevetto si riferisce  
all'ottenimento di polimeri innestati del cloruro di vinile  
che presentano migliorata resistenza all'urto rispetto ai  
comuni polimeri del cloruro di vinile.

In precedenti brevetti della Richiedente sono stati descrit-  
ti procedimenti per l'ottenimento di polimeri a innesto del  
cloruro di vinile dotati di elevate proprietà meccaniche e  
preparati polimerizzando in sospensione il cloruro di vinile  
in presenza di derivati perossidici di polimeri o copolime-  
ri olefinici.

E' stato ora sorprendentemente trovato che è possibile ot-  
tenere composizioni polimeriche del cloruro di vinile dotate  
di elevate proprietà meccaniche polimerizzando in sospen-  
sione il monomero in presenza di polimeri lineari amorfi  
aventi peso molecolare compreso fra 10000 e 500.000 delle  
alfa-olefine alifatiche o di copolimeri amorfi delle stes-  
se fra loro e/o con etilene o di terpolimeri delle stesse  
con etilene e un diene. Si possono impiegare ad esempio  
polimeri lineari amorfi a concatenamento testa-coda del  
butene-1 e del propilene, copolimeri amorfi del propilene



l'Ufficiale Rogante  
(Gino Zamboni)

o del butene-1 con l'etilene ma anche terpolimeri ottenuti copolimerizzando ad esempio il propilene con l'etilene in presenza di piccole quantità di un diene quale ad esempio il dicitlopentadiene, il butadiene, il cicloottadiene etc. e altre diolefine preferibilmente non coniugate a catena lineare o ciclica.

Oggetto della presente invenzione sono quindi delle composizioni polimeriche dotate di elevate proprietà meccaniche e in particolare di elevati valori della resistenza all'urto comprendenti un polimero del cloruro di vinile aggredito su una sostanza scelta fra i polimeri amorfi a peso molecolare medio compreso fra 1.000 e 500.000 delle olefine  $CH_2 = CHR$  dove R è un gruppo alchilico e i copolimeri lineari amorfi delle stesse fra loro e/o con etilene e i terpolimeri lineari amorfi delle stesse con etilene e con un idrocarburo dienico.

Un ulteriore oggetto dell'invenzione è costituito da un procedimento per la preparazione delle suddette composizioni polimeriche dotate di elevate proprietà meccaniche e in particolare di elevati valori della resilienza, caratterizzato dal fatto che si polimerizza ad innesto il cloruro di vinile su una sostanza scelta tra i polimeri delle alfa-olefine, i copolimeri delle alfa-olefine fra loro e/o con etilene ed i terpolimeri di una alfa-olefina con etilene e con un idrocarburo dienico, detti polimeri e copolimeri

avendo struttura lineare o reticolata, operando a temperatura tra 0° e 90°C in presenza di un iniziatore radicalico. Per l'ottenimento di composizioni polimere antiurto del cloruro di vinile secondo il procedimento oggetto del presente brevetto i polimeri e i copolimeri olefinici o i terpolimeri possono essere impiegati non modificati o parzialmente reticolati. In particolare la polimerizzazione a innesto del cloruro di vinile in presenza di un polimero o copolimero olefinico parzialmente reticolato procede con formazione di prodotti dotati di proprietà meccaniche eccellenti e caratterizzati da elevati valori della resilienza senza riduzione notevole dei valori della durezza.

L'impiego di copolimeri propilene-etilene o butene-etilene o di terpolimeri delle alfa-olefine con etilene e un idrocarburo dienico è particolarmente interessante in quanto, dato il valore molto basso della temperatura di infragilimento di questi copolimeri, è possibile ottenere prodotti innestati del cloruro di vinile capaci di mantenere anche a basse temperature le elevate proprietà meccaniche che li caratterizzano a temperature superiori a 0°C.

I migliori risultati si ottengono con prodotti contenenti quantità di polimero o copolimero olefinici o di terpolimeri comprese fra il 2 e il 20%.

Come iniziatori si possono impiegare composti perossidici solubili nel monomero come ad esempio perossido di benzoino,

lauroilperossido; terziario butilperossido, o solubili in acqua come ad esempio il persolfato di potassio, ma possono essere anche impiegati azocomposti come ad esempio l'azog diisobutirronitrile.

La reazione di polimerizzazione viene eseguita in assenza di ossigeno a temperature comprese fra 50 e 100°C ma si può operare anche a temperature comprese fra 0 e 50°C impiegando miscele redox come sistema iniziatore di polimerizzazione.

La reazione di innesto può essere eseguita in diversi modi. Nel caso più semplice il polimero non modificato viene disciolto nel cloruro di vinile e la miscela, dopo aggiunta dell'iniziatore, viene dispersa in acqua contenente un adatto sospendente e scaldata alla temperatura alla quale viene eseguita la polimerizzazione. Allà fine della reazione il prodotto ottenuto sotto forma di perle viene separato dal liquido sospendente e seccato. La polimerizzazione a innesto del cloruro di vinile in presenza del polimero, del copolimero olefinico o del terpolimero reticolato e perciò insolubile nel monomero può essere eseguita ad esempio nel modo seguente.

Il polimero, il copolimero o il terpolimero che si vuole impiegare per la reazione di innesto viene sciolto e rigonfiato in un solvente (eptano, toluolo, benzolo) contenente una adatta sostanza reticolante come ad esempio perossido di

**MONTecatini**  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

braccio e dicurilperossido. La miscela ottenuta viene emulsi-  
onata in acqua in presenza di un adatto tensioattivo. Dal  
lattice così preparato si ottiene dopo distillazione del  
solvente una emulsione acquosa stabile del polimero che vie-  
ne reticolato per riscaldamento a una temperatura alla qua-  
le è notevole la velocità di decomposizione del perossido  
impiegato come reticolante.

La reticolazione di terpolimeri contenenti quantità suffi-  
cienti di un idrocettore di enone può essere anche effettua-  
ta impiegando gli agenti vulcanizzanti normalmente utilizza-  
ti per la vulcanizzazione delle gomme non saturate.

In un autoclave munito di agitatore ad elice si introduce il  
lattice contenente il polimero reticolato, il cloruro di  
vinile e l'iniziatore. Si scalda alla temperatura alla qua-  
le si vuole eseguire la polimerizzazione e alla fine della  
reazione si scarica una sospensione dalla quale si separa  
anche per semplice filtrazione il materiale polimero sotto  
forma di perle.

Le composizioni polimero ottenute secondo il procedimento  
oggetto del presente brevetto hanno proprietà meccaniche  
che non variano praticamente col tempo; ciò è dovuto alla  
natura prevalentemente saturata dei polimeri e copolimeri  
delle clorure e del fatto che questi ultimi sono chimica-  
mente legati a una parte delle molecole di polivinilcloruro.

Le masse plastiche ottenute, dopo aggiunta dei reticolanti stabili



L'Ufficiale Rogante  
(Cario Zamboni)

lizzanti impiegati per i polimeri del cloruro di vinile sono facilmente lavorabili alla calandra e possono essere utilizzati ad esempio per l'ottenimento di film impieghi anche in climi tropicali nel campo dell'imballaggio di generi alimentari dato che il particolare tipo di plastificazione impedisce il trasudamento del plastificante e per la preparazione di manufatti come ad esempio tubi, contenitori o lastre trasparenti eventualmente ondulate dotate di buona rigidità e aventi una migliorata resistenza all'urto.

#### Esempio 1

In un autoclave in acciaio inossidabile della capacità di l 1,8 munito di agitatore ad elica, si pongono g 30 di un copolimero etilene-propilene contenente 45% moli di etilene (ottenute secondo il brevetto italiano n°554.803, depositato il 23.12.55) ed avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 2,13 (10<sup>2</sup>, cc/g) cc 200 di acqua bollita e g 4 di polivinilalcol. Dopo aver eliminato l'aria per lavaggio con azoto puro, si introducono cc 350 di cloruro di vinile liquido, e si lascia a riposo per 18 ore in modo che il polimero possa rigonfiarsi ed in parte sciogliersi nel monomero. Mantenendo la massa fortemente agitata la miscela di reazione viene scaldata gradatamente fino a 70°C e mantenuta per 2 ore a questa temperatura. Con una pompa a iniezione si introducono quindi cc 600 di acqua distillata e bollita e g 1,2 di benzilper-

rossido e la miscela sempre sotto forte agitazione viene tenuta a 70°C ancora per 14 ore.

Dopo raffreddamento si elimina il cloruro di vinile che non ha reagito e si scarica il polimero che si presenta sotto forma di perle bianche. Dopo filtrazione e lavaggio con acqua si ottengono g 250 di materiale secco contenente il 12% di copolimero.

La quantità di copolimero che non ha partecipato alla reazione di innesto, determinata in base alla quantità di materiale estraibile con n-eptano in Kumagawa, è il 37,5% del copolimero iniziale.

Il polimero grezzo, stabilizzato con l'1% di dibutilaurato di stagno ed il 3% di stearato bibasico di piombo viene calandrato a 150-160°C. Si ottiene un foglio traslucido che viene stampato a 160°C e il materiale ha le seguenti caratteristiche:

Resilienza Izod (ASTM D 256-56)		Durezza Rockwell (ASTM		
Kg cm/cm di tacca		D 785-54)		
23°C	0°C	R	L	M
non si rompe	12,4	100	49	-

Come confronto si prepara un PVC di tipo normale ~~7~~ introducendo nelle stesse autoclave di acciaio inossidabile cc 750 di acqua distillata e bollita, g 1 di polivinilalcol, g 0,4 di lauroilperossido e, dopo aver eliminato la aria per lavaggio con azoto, cc 300 di cloruro di vinile



liquido. Si mette in moto l'agitatore e si riprende la sospensione a 60°C per 11 ore.

Dopo raffreddamento si elimina il cloruro di vinile che non ha reagito e si scarica il polimero sottoposto a lavare fine bianca separandolo dall'acqua per filtrazione.

Dopo lavaggio con acqua ed essiccazione a 50°C si ottiene g 210 di materiale.

Il polivinilalcol così ottenuto ha una viscosità intrinseca determinata in cicloesano a 30°C di 0,95 che corrisponde ad una costante di Fikentscher di 65. Il prodotto stabilizzato calandrato e stampato come negli esempi precedenti ha le seguenti proprietà:

Resilienza Izod		Durezza Rockwell		
Kg cm/cm di tacca		R	L	M
23°C	0°C			
4,8	3,5	100	84	45

Esempio 2

Nello stesso autoclave usato nell'esempio 1 si introducono g 35 di un terpolimero etilene-propilene-ciclostadiene (ottenuto secondo la domanda di brevetto italiano, numero classif. 13.834/61, depositato il 10.10.1951) contenente 55% moli di propilene e 3% moli di ciclostadiene ad avere una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 1,22 e cc 290 di acqua distillata e bollita contenente g 6 di polivinilalcol. Dopo eliminazione dell'aria si

**MONTecatINI**  
 Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica  
*Alcorno*

introducendo cc 300 di cloruro di vinile liquido e si lascia a riposo per 18 ore a temperatura ambiente, quindi si mette in moto l'agitatore, si porta la temperatura a 70°C e dopo 5 ore si iniettano cc 650 di acqua bollita e g 1,4 di benzoilperossido.

La miscela viene tenuta in agitazione a 70°C ancora per 17 ore. Dopo raffreddamento si scarica il polimero sotto forma di polvere fine e bianca.

Dopo filtrazione e lavaggio con acqua si ottengono g 250 di materiale secco. La quantità di terpolimero che non ha partecipato alla reazione di innesto, determinata in base alla quantità di materiale estraibile con n-eptano in Kumagawa, è il 27% del terpolimero iniziale.

Il materiale grezzo ottenuto viene miscelato con una stessa quantità di vipla "KO" (nome commerciale di un PVC prodotto dalla Richiedente) in polvere e la miscela stabilizzata con l'1% di dibutilaurato di stagno ed il 3% di stearato bibasico di piombo viene calandrata a 150-160°C. Si ottiene un foglio che viene stampato a 160°C. Il materiale ottenuto, contenente il 7% di terpolimero ha le seguenti proprietà meccaniche:

Resilienza Izod

Durezza Rockwell

Kg cm/cm di tacca

23°C	0°C	R	L	M
12,2	10,4	100	65	



l'Ufficiale Rogante  
(Guis. Zamboni)

### Esempio 3

Nello stesso autoclave impiegato negli esempi precedenti si introducono g 15 di un copolimero etilene-butene-1 contenente 33 % moli di butene-1 (ottenuto secondo il brevetto italiano n°554.803, depositato il 23.12.55), ed avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 2,9 e cc 200 di acqua distillata e bollita contenente g 2 di polivinilalcole. Dopo aver eliminato l'aria si iniettano cc 200 di cloruro di vinile liquido, e la miscela viene lasciata a riposo a temperatura ambiente per 15 ore. Si mette quindi in moto l'agitatore, si scalda a 70° per 2 ore e dopo aggiunta di cc 400 di acqua bollita e di g 1 di benzoilperossido, si lascia procedere la reazione di polimerizzazione per 12 h a 70°C. Dopo raffreddamento si elimina il cloruro di vinile inalterato e si scarica il polimero sottoforma di polvere bianca fine. Dopo filtrazione e lavaggio si ottengono g 115 di materiale secco. La quantità di copolimero che non ha partecipato alla reazione di innesto, determinata in base alla quantità di materiale estraibile con n-eptano in Kumagawa, è il 35% del copolimero iniziale.

Il polimero grezzo contenente il 13% di copolimero etilene-propilene viene diluito con viala KO fino ad avere il 13% di copolimero e la miscela ottenuta stabilizzata calandrata e stampata come negli esempi 1 e 2 fornisce un mate-

risale che ha le seguenti caratteristiche meccaniche:

Resilienza Izod

Durezza Rockwell

Kg cm/cm di tacca

23°C	0°C	R	L	M
non si rompe	23°	93	37	-

#### Esempio 4

g 10 del copolimero etilene-propilene usato nell'esempio 1 e g 90 di toluolo vengono posti a contatto a temperatura ambiente e dopo 24 ore la miscela viene agitata fino ad ottenere una pasta molto vischiosa ma priva di grumi alla quale agitando vengono aggiunti g 6 di emulsionante Fenopen Co 436, (nome commerciale del sale ammonico dell'estere solforico di un alchilfenossipolietilenossietanolo), g 180 di acqua e g 0,4 di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La miscela ottenuta viene omogeneizzata facendo agire per 5 minuti circa un emulsionatore del tipo Ultra Turrax e l'emulsione ottenuta viene privata del toluolo per distillazione a pressione ridotta dell'azeotropo toluolo-acqua. L'emulsione preparata, dopo aggiunta di 1 g di perossido di benzoina viene diluita a 300 cc con acqua distillata e bollita e posta in autoclave munito di agitatore ad elica. Dopo eliminazione dell'aria si introducono cc 160 di cloro di vinile liquido, si porta la temperatura a 70°C sotto forte agitazione e dopo 6 ore si interrompe la reazione di polimerizzazione.

Dopo raffreddamento si elimina il cloruro di vinile inalterato e la miscela di reazione viene scaricata. Durante la polimerizzazione del cloruro di vinile, l'emulsione iniziale si rompe completamente ed il prodotto di reazione si presenta in perle soffici molto fini e voluminose che assorbono quasi totalmente l'acqua.



Dopo filtrazione e lavaggio con acqua si ottengono g 87 di polimero secco contenente l'11,5% di copolimero.

Il polimero grezzo stabilizzato calandrato e stampato come negli esempi precedenti fornisce un materiale che ha le seguenti proprietà meccaniche:

Resilienza Izod		Durezza Rockwell		
Kg cm/cm di tacca		R	L	M
23°C	0°C			
9,2	6,1	97	52	23

Esempio 5

g 25 del copolimero etilene-propilene usato nell'esempio 1 e g 330 di toluolo vengono posti a contatto a temperatura ambiente e dopo 24 h la miscela viene agitata fino ad ottenere una pasta omogenea alla quale vengono aggiunti g 0,75 di dicumilperossido e successivamente g 12,5 di "Fenopon Co 436", cc 250 di acqua e g 1,5 di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La miscela ottenuta viene omogeneizzata facendo agire per 5 minuti circa un emulsionatore tipo Ultra Turrax e l'emulsione preparata viene privata del toluolo per distillazio-


**MONTecatini**  
 Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica  


ne a pressione ridotta all'azeotropo toluolo-acqua. L'emulsione di polimero viene quindi riscaldata in autoclave sotto agitazione a 140-150°C in atmosfera di azoto. Dopo 2 ore si interrompe il riscaldamento e si lascia raffreddare la massa mantenendola in agitazione quindi si scarica l'emulsione contenente il copolimero reticolato.

Una parte del lattice così trattato viene versata in metanolo ed il polimero che si separa è sottoposto ad estrazione con eptano in Kumagawa per 8 ore; nell'estratto eptanico si trova il 40% del polimero iniziale, che rappresenta la parte non reticolata.

Una aliquota dell'emulsione contenente g 8 di copolimero etilene-propilene viene diluita a 400 cc con acqua distillata e bollita ed introdotta in autoclave con 0,5 g di benzoilperossido quindi dopo eliminazione dell'aria per lavaggio con azoto, si aggiungono cc 120 di cloruro di vinile liquido. Mantenendo la massa in agitazione si scalda a 70°C e dopo 17 ore si interrompe la reazione, si elimina a freddo il cloruro di vinile che non ha reagito e si scarica il polimero sottoforma di perle soffici separandolo dall'acqua e dall'emulsionante per centrifugazione. Dopo essiccamento a 50°C si ottengono g 70 di materiale secco contenenti l'11,5 % di copolimero.

Il prodotto stabilizzato calandrato e stampato come negli esempi precedenti ha le seguenti proprietà:



Resilienza Izod

Durezza Rockwell

Kg cm/cm di tacca

<u>23°C</u>	<u>0°C</u>	<u>R</u>	<u>L</u>	<u>M</u>
non si rompe	10	98	55	25

Esempio 6

g 60 di un terpolimero etilene-propilene-cicloottadiene contenente 3% moli di cicloottadiene e 55% moli di propilene ed avente una viscosità intrinseca determinata in toluolo a 30°C di 1,08 vengono posti a contatto con g 400 di toluolo e dopo 24 h la miscela viene agitata fino ad ottenere una pasta omogenea alla quale vengono aggiunti g 2,4 di benzilperossido e dopo mezz'ora di agitazione g 24 di "Funopon Co 436" e quindi cc 250 di acqua e g 1,5 di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La miscela ottenuta viene omogeneizzata facendo agire per 5 minuti circa un emulsionatore del tipo Ultra Turrax e l'emulsione ottenuta viene privata del toluolo per distillazione a pressione ridotta dell'azotropo acqua-toluolo. L'emulsione del polimero viene quindi riscaldata in autoclave sotto agitazione a 100°C in atmosfera di azoto. Dopo due ore si interrompe il riscaldamento, si lascia raffreddare la massa tenendola in agitazione e quindi si scarica l'emulsione contenente il terpolimero reticolato. Si parte del lattice così trattato viene versata in metano ed il polimero che si separa è sottoposto ad estrazione con eptano in Kumagawa per 8 ore; nell'estratto eptanico

si trova il 40% del polimero iniziale, che rappresenta la parte non reticolata.

Una aliquota dell'emulsione contenente g 10 di terpolimero viene diluita a cc 400 con acqua distillata e bollita ed introdotta in autoclave con g 0,5 di benzoilperossido; dopo eliminazione dell'aria per lavaggio con azoto si aggiungono cc 120 di cloruro di vinile liquido. Mantenendo la massa in agitazione si scalda a 70°C e dopo 17 ore si interrompe la reazione.

Si elimina a freddo il cloruro di vinile non reagito e si scarica il polimero sotto forma di perle soffici, separandolo dall'acqua e dall'emulsionante per centrifugazione. Dopo essiccamento a 50°C si ottengono g 60 di materiale.

Il polimero grezzo viene miscelato con g 25 di Vipla KO. La miscela contenente l'11,8% di terpolimero stabilizzata, calandrata e stampata come negli esempi precedenti ha le seguenti proprietà meccaniche:

Resilienza Izod		Durezza Rockwell		
Kg cm/cm di tacca		R	L	M
23°C	0°C			
19,5	11	100	63	34

#### Esempio 7

Nello stesso autoclave usate nell'esempio 1 si introducono cc 500 di acqua distillata e bollita, g 5 di laurilsolfato sodico, g 2 di persolfato ammonico, g 0,8 di metabisolfito



sodico. Dopo eliminazione dell'aria per lavaggio con azoto puro vengono iniettati cc 250 di cloruro di vinile liquido. La polimerizzazione in emulsione decorre in queste condizioni a temperatura ambiente. Dopo 6 h si interrompe l'agitazione, si elimina il cloruro di vinile che non ha reagito e si scarica una emulsione contenente il 23% di polivinilcloruro che ha una viscosità intrinseca determinata in cicloesano a 30°C di 0,97 corrispondente ad una costante di Fikentscher di 67,5.

Si prepara a parte una emulsione di copolimero etilene-propilene operando come nell'esempio 5 e le due emulsioni vengono miscelate in quantità tali da avere nel volume finale 12 parti di copolimero e 88 parti di polivinilcloruro.

La miscela delle due emulsioni viene rotta con metanolo ed il polimero che precipita in polvere finissima viene separato per centrifugazione, lavato con acqua e seccato. Il prodotto stabilizzato e stampato come negli esempi precedenti ha le seguenti proprietà:

Resilienza Izod		Durezza Rockwell
Kg cm/cm di tacca		R
23°C	0°C	
1,2	1,1	59

Se confrontiamo questi dati con quelli degli esempi 4 e 5, vediamo chiaramente come il polimero innestato ottenuto secondo l'invenzione ha caratteristiche nettamente migliore

MONTEDISON  
 Gen. Sirois per l'Industria Chimica e Mineraria

*Stem*

di quella della miscela meccanica di copolimero etilene-propilene e PVC descritta in questo esempio.

### Esempio 3.

g 13 del copolimero etilene-butene-1 impiegato nell'esempio 3 e g 0,52 di benzoilperossido vengono messi a contatto con 138 g di toluolo e la soluzione vischiosa viene agitata fino a scomparsa dei grumi. Vengono poi addizionati alla soluzione tenuta in agitazione g 6 di "Penopon Co 436", 150 cc di acqua distillata e g 0,5 di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . La miscela ottenuta viene omogeneizzata facendo agire per 5 minuti circa un emulsionatore Ultra Turrax e l'emulsione viene privata del toluolo per distillazione a pressione ridotta dell'essotropo toluolo-acqua.

L'emulsione del polimero viene quindi riscaldata sotto agitazione a  $100^\circ\text{C}$  per 2 ore in atmosfera di azoto.

Una parte della emulsione così trattata viene versata in metanolo ed il polimero che si separa è sottoposto ad estrazione con n-eptano in Kumagawa per 8 ore.

Nell'estratto eptanico si trova il 37% del polimero iniziale che rappresenta la parte non reticolata. L'emulsione rimanente contenente g 12 di copolimero viene posta in autoclave con g 1 di benzoilperossido e cc 400 di acqua distillata e bollita.

Dopo eliminazione dell'aria si introducono cc 150 di cloruro di vinile liquido. Si scalda a  $70^\circ\text{C}$  per 7 ore mantenendo

do la massa in agitazione quindi si elimina a freddo il cloruro di vinile che non ha reagito e si scarica il polimero sottoforma di perle finissime e molto voluminose, separandolo dall'acqua e dall'emulsionante per centrifugazione. Dopo essiccamento a 50°C si ottengono g 80 di materiale che vengono miscelati con 20 g di Vipla KO. Il materiale contenente il 12% di copolimero stabilizzato e stampato come negli esempi precedenti ha le seguenti caratteristiche:

Resilienza Izod		Durezza Rockwell		
Kg cm/cm di tacca		R	L	M
23°C	0°C			
non si rompe	11,5	97	49	-

#### Rivendicazioni

1) Composizioni polimeriche dotate di elevate proprietà meccaniche e in particolare di elevati valori della resistenza all'urto comprendenti un polimero del cloruro di vinile aggregato su una sostanza scelta fra i polimeri amorfi a peso molecolare medio compreso fra 1.000 e 500.000 delle olefine  $CH = CHR$  dove R è un gruppo alchilico e i copolimeri lineari amorfi delle stesse fra loro e/o con etilene e i terpolimeri lineari amorfi delle stesse con etilene e con un idrocarburo dienico.

2) Composizioni polimeriche secondo la rivendicazione 1, in cui la percentuale di polimeri, copolimeri o terpolimeri

delle alfa-olefine è compresa fra il 5 e il 25%.

3) Procedimento per la preparazione delle composizioni polimeriche dotate di elevate proprietà meccaniche e in particolare di elevati valori della resilienza secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si polimerizza ad innesto il cloruro di vinile su una sostanza scelta tra i polimeri delle alfa-olefine, i copolimeri delle alfa-olefine fra loro e/o con etilene ed i terpolimeri di una alfa-olefina con etilene e con un idrocarburo dienico, detti polimeri e copolimeri avendo struttura lineare o reticolata, operando a temperature tra 0° e 90°C in presenza di un iniziatore radicalico.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione ad innesto del cloruro di vinile viene effettuata in una emulsione del polimero o copolimero reticolato mediante trattamento in emulsione acquosa a temperatura tra 50 e 150°C con un reticolante scelto tra i composti perossidici e preferibilmente tra il perossido di benzoile e il dicumil perossido.

5) Procedimento come da rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione ad innesto del cloruro di vinile contenente disciolto il polimero, copolimero o terpolimero olefinico viene eseguita in sospensione impiegando colloidali organici idrosolubili come mezzi sospendenti.

6) Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratteriz

zato dal fatto che come iniziatori radicalici possono essere impiegati composti scelti fra i perossidi organici disciolti come ad esempio il perossido di benzoina, il di-t. butilperossido o il dicumilperossido, o fra i perossidi inorganici solubili in acqua come ad esempio il persolfato di potassio o fra gli azoderivati organici come ad esempio l'azobutirrodisonitrile.

7) Procedimento come da rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il polimero impiegato è un copolimero lineare non cristallizzabile del propilene con etilene.

8) Procedimento come da rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il polimero impiegato è un copolimero lineare non cristallizzabile del butene 1 con etilene.

9) Procedimento come da rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il polimero impiegato è un terpolimero del propilene con etilene e cicloottadiene.

10) Procedimento come da rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il polimero impiegato ha un peso molecolare compreso fra 1.000 e 500.000.

11) Articoli formati quali tubi, lastre, pellicole per imballaggio, e manufatti in genere, comunque ottenuti dalle composizioni polimeriche secondo le rivendicazioni 1 e 2.

Milano, 17 GIU 1983

RAM/ga



l'Ufficiale Rogante  
(Cognome)

MOTECATINI  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

*Robert M. ...*