

DI BREVETTO

N.

DI DOMANDA

195 ANNO

642096

21999/60



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

INVENZIONE INDUSTRIALE

u 357

ROSA

15 MAG 1961

ORG. DI CAMERA COMM. IND.	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	CATEGORIA									
49	MILANO	49	918223D601142										
20													

21999/60

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

COPOLIMERI DI COMPOSTI INSATURI
DI CUI ALMENO UNO AVENTE DOPPI
LEGAMI CONIUGATI E PROCEDIMENTO
PER OTTENERLI

Inventori designati: *Alta Giulio*
Marino Mario
Parodi Mario

Annotazioni speciali

Diffinizione visione pubblica e tempo

Data di concessione

5 LUG. 1962

IL DIRETTORE
FEDERICO

FID. B.



642096

e o i d

U.357

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri di composti insaturi di cui almeno uno avente

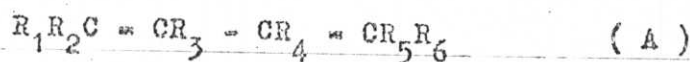
doppi legami coniugati e procedimento per ottenerli"

a nome MONTECATINI SOC. GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E
CHIMICA - Milano

Il presente trovato si riferisce a copolimeri di composti
insaturi di cui almeno uno avente due o più doppi legami co
niugati ed ad un procedimento per ottenerli.

Più particolarmente la presente invenzione si riferisce a
copolimeri di composti insaturi del tipo suddetto aventi
una funzione carbossilica o una funzione derivata da detta
funzione carbossilica, come ad esempio ammidi o nitrile.

Oggetto della presente invenzione sono quindi dei copolime-
ri tra uno o più composti compresi nella formula generale
(A)



(in cui R_1, R_2, R_3, R_4 ed R_5 , uguali o diversi fra loro,
rappresentano idrogeno, oppure un gruppo alchilico, cicloal
chilico o arilico contenente da 1 a 16 atomi di carbonio;
 R è un gruppo carbossilico, carbossilico salificato od este
rificato, ammidico, ammidico sostituito, o $-CN$) ed eventual
mente uno o più composti compresi nella formula (B)



in cui R', R'', R''' , uguali o diversi tra loro, rappresenta-

no idrogeno oppure un gruppo alchilico, cicloalchilico o arilico contenente da 1 a 16 atomi di carbonio; R^{IV} rappresenta un gruppo carbossilico, carbossilico salificato od esterificato, ammidico, ammidico sostituito o -CN.

Come composti polimerizzabili del tipo A citiamo a titolo esemplificativo ma non limitativo i seguenti acidi:

1-carbossi-butadiene, 1-metil-1-carbossi-butadiene, 4-metil-1-carbossi-butadiene (= acido sorbico), 1,4-dimetil-1-carbossi-butadiene (= α -metil sorbico),

1,2,4-trimetil-1-carbossi-butadiene, 2,3,4-trimetil-

1-carbossi-butadiene, 4-fenil-1-carbossi-butadiene, 1-metil-

4-fenil-1-carbossi-butadiene, 2-metil-4-fenil-1-carbossi-

butadiene, 4,4'-dimetil-1-carbossi-butadiene (= γ -metil sorbico)

nonchè i corrispondenti esteri (metilico, etilico, propilico, isopropilico, butilico, isobutilico, sec. butilico, terz.

butilico, amilico, isoamilico, neopentilico, cicloesilico,

benzilico etc.) i loro nitrili, ammidi, ammidi sostituite ed i sali metallici o di tetralchilammonio.

Quali composti polimerizzabili del tipo B citiamo, sempre

a solo titolo esemplificativo, i seguenti acidi: acrilico,

metacrilico, crotonico, tiglico, angelico, cinnamico, alfa

fenilacrilico etc., nonchè i corrispondenti esteri (metili-

co, etilico, propilico, isopropilico, butilico, isobutilico,

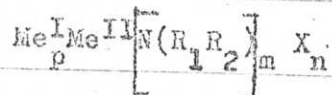
sec. butilico, terz. butilico, amilico, isoamilico, neopen-

tilico, cicloesilico benzilico etc., i loro nitrili, ammidi,

ammidi sostituite ed i sali metallici o di tetraalchilammonio.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un procedimento di copolimerizzazione per ottenere i suddetti copolimeri. Detto procedimento viene effettuato, secondo la presente invenzione, in presenza di catalizzatori anionici costituiti da certi composti di metalli del I°, II° e III° gruppo del sistema periodico degli elementi, scelti fra

- a) composti alchilici, arilici, compresi gli alchil-idruri e alchil-alogenuri di metalli del II° gruppo, specie Mg e Be
- b) composti alchilici e arilici di metalli del I° gruppo
- c) gli idruri di metalli del I°, II°, III° gruppo
- d) composti aventi la seguente formula generale:



in cui R_1 e R_2 sono gruppi alchilici, cicloalchilici, arilici, alchilarilici distinti eguali o diversi tra loro oppure formano insieme con l'atomo di azoto un anello eterociclico; Me^{I} è un metallo alcalino, Me^{II} un metallo del I°, II° o III° gruppo del sistema periodico e X è un idrogeno o un alogeno; p è zero o un numero intero ed $m+n$ è uguale alla somma delle valenze di Me^{I} e Me^{II}) oppure da eterati di detti composti.

Particolarmente attivi si sono mostrati i composti metallo-organici del litio, particolarmente i litio alchili, i composti arilalogenati del magnesio, particolarmente il bromuro di fenil magnesio, ed i composti metalloammidici quali ad

esempio il bromuro di magnesio - dietilammide.

Secondo il presente trovato la polimerizzazione viene effettuata ad una temperatura compresa tra -120° e $+80^{\circ}\text{C}$, preferibilmente tra -80° e $+20^{\circ}\text{C}$, in atmosfera di gas inerte ed in presenza od assenza di solventi inerti rispetto al catalizzatore.

Tra i solventi impiegabili citiamo gli idrocarburi, alifatici ed aromatici, (quali ad esempio eptano, toluolo) e gli eteri come dietil-etere, tetraidrofurano.

I seguenti esempi sono illustrativi ma non limitativi (negli esempi f_1 , f_2 e f_3 rappresentano le frazioni molari dei monomeri nella miscela reagente mentre F_1 , F_2 e F_3 rappresentano le frazioni molari delle unità monomeriche nel copolimero).

Esempio 1 -

0,9 g di metil-sorbato ($f_1 = 23\%$) e 4,1 g di n-butil-sorbato ($f_2 = 77\%$), vengono polimerizzati in 20 cm^3 di toluolo anidro a -40°C in presenza di 3 moli di Litio-n-butile in atmosfera di azoto. Dopo due ore si interrompe la reazione e si coagula con metanolo. Dopo essiccamento si ottengono 0,8 g di polimero.

Dall'esame I.R. si calcola una frazione di unità monomerica derivata dal metil-sorbato $F_1 = 35\%$.

Esempio 2 -

Si opera come in 1, ma con 2,8 g di metil-sorbato ($f_1 = 61\%$).

MONTEDISON
Società per l'Industria Mineraria
Attestato di Autenticità



2,4 g di n-butil-sorbato. $t = -40^{\circ}\text{C}$; durata = 2 h; resa = 0,4 g di polimero ($F_1 = 75\%$).

Esempio 3 -

Si opera come in 1, ma con 3,8 g di metil-sorbato ($f_1 = 86\%$) e 0,9 g di n-butil-sorbato.

$t = -40^{\circ}\text{C}$; durata = 2 h; resa = 0,4 g di polimero ($F_1 = 85\%$).

Esempio 4 -

Si opera come in 1, ma con 4,7 g di n-butil-sorbato ($f_1 = 85\%$) e 1,2 g di n-butil-beta-stirilacrilato. $t = -40^{\circ}\text{C}$; durata = 3 h; resa = 4,1 g di polimero che all'esame ai raggi X risulta leggermente cristallino ($F_1 = 83\%$).

Esempio 5 -

Si opera come in 1, ma con 2,4 g di n-butil-sorbato ($f_1 = 58\%$) e 2,4 g di n-butil-beta-stiril-acrilato. $t = -40^{\circ}\text{C}$; durata = 3 h; resa = 3,4 g di polimero amorfo ($F_1 = 59\%$).

Esempio 6 -

Si opera come in 1, ma con 1,2 g di n-butil-sorbato ($f_1 = 26\%$) e 4,7 g di n-butil-beta-stiril-acrilato. $t = -40^{\circ}\text{C}$; durata = 3 h; resa = 3,2 g di polimero cristallino $F_1 = 38\%$.

Esempio 7 -

Si opera come in 1, ma con 3,8 g di metil-sorbato ($f_1 = 76\%$) e 0,9 g di metil-metacrilato. $t = -40^{\circ}\text{C}$; durata = 3 h; resa = 0,6 g di polimero amorfo $F_1 = 50\%$.

Esempio 8 -

Si opera come in 1, ma con 2,4 g di metil-sorbato ($f_1 = 43\%$)

e 2,4 g di metil-metacrilato. $t = -40^{\circ}\text{C}$; durata=3 h; resa=1,2 g di polimero amorfo $F_1=40\%$.

Esempio 9 -

Si opera come in 1, ma con 0,9 g di metil-sorbato ($f_1=16\%$) e 3,8 g di metil-metacrilato. $t = -40^{\circ}\text{C}$; durata = 3 h; resa=2,1 g di polimero amorfo $F_1=5\%$.

Esempio 10 -

Si opera come in 1, ma con 3,8 g di metil-sorbato ($f_1=75\%$) e 0,9 g di metil-acrilato. $t = -40^{\circ}\text{C}$; durata = 3 h; resa=1,4 g di polimero parzialmente cristallino $F_1=60\%$.

Esempio 11 -

Si opera come in 1, ma con 2,4 g di metil-sorbato ($f_1=41\%$) e 2,3 g di metil-acrilato. $t = -40^{\circ}\text{C}$; durata=3 h; resa = 1,3 g di polimero amorfo $F_1=20\%$.

Esempio 12 -

Si opera come in 1, ma con 0,9 g di metil-sorbato ($f_1=14\%$) e 3,6 g di metil-acrilato. $t = -40^{\circ}\text{C}$; durata = 3 h; resa=2,0 g di polimero amorfo $F_1=5\%$.

Esempio 13 -

Si opera come in 1, ma con 2,4 g di 5-metil-sorbato di metile ($f_1=39\%$) e 2,3 g di metil-acrilato ed in presenza di 6 moli di bromuro di fenil-magnesio. $t = -40^{\circ}\text{C}$; durata=12 h; resa=0,4 g di polimero amorfo.

Esempio 14 -

Si opera come in 1, ma con 1,9 g di metil-sorbato ($f_1=36\%$) e

1,9 g di n-butil-beta-stiril-acrilato ($f_2=19\%$), 1,9 g di metil-metacrilato ed in presenza di 4 mmoli di litio-n-butile.

$t = -40^\circ\text{C}$; durata = 3 h; resa = 1,7 g di polimero.

Esempio 15 -

Si opera come in 1, ma con 3,8 g di metil-sorbato ($f_1=67\%$)

e 0,8 g di acrilonitrile. $t = -60^\circ\text{C}$; durata = 40'; resa=0,7 g di polimero amorfo.

Esempio 16 -

Si opera come in 1, ma con 1,9 g di metil-sorbato ($f_1=58\%$)

e 1,9 g di N-dietil-sorbil-ammide. $t = -40^\circ\text{C}$; durata = 3 h;

resa = 1,7 g di polimero.

Esempio 17 -

Si opera come in 1, ma con 1,9 g di metil-sorbato ($f_1=45\%$)

e 1,9 g di sorbo-nitrile. $t = -40^\circ\text{C}$; durata = 3 h; resa=0,4 g

di polimero.

Esempio 18 -

Si opera come in 1, ma con 1,9 g di N-dietil-sorbil-ammide

($f_1=34\%$) e 1,8 g di metil-acrilato. $t = -40^\circ\text{C}$; durata=3 h;

resa = 0,3 g di polimero.

Esempio 19 -

Si opera come in 1, ma con 1,9 g di sorbil-nitrile ($f_1=49\%$)

e 1,8 g di metil-acrilato. $t = -40^\circ\text{C}$; durata=3 h; resa=0,3 g

di polimero.

Esempio 20 -

Si opera come in 1, ma con 1,9 g di n-butil-sorbato ($f_1=52\%$)

e 1,9 g di n-butil-beta-stiril-acrilato in presenza di 4 mmoli di litio-butile in 20 cm³ di etere dietilico anidro.

t = -40°C; durata = 4 h; resa = 4,1 g di polimero.

Esempio 21 -

Si opera come in 1, ma con 1,9 g di metil-sorbato ($\eta_1 = 44\%$) e 1,9 g di metil acrilato in 20 cm³ di n-pentano anidro.

t = -40°C; durata = 3 h; resa = 0,3 g di polimero.

Esempio 22 -

Si opera come in 1, ma con 1,9 g di metil sorbato e 1,9 g di metil metacrilato in 25 cm³ di toluolo e in presenza di 6 mmoli di $\text{Mg N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{ Br}$. t = 40°, durata 12 h, resa 0,65 g di polimero amorfo.

Esempio 23 -

Si opera come in 1, ma con 2,4 g di metil sorbato e 2,3 g di metil acrilato in 30 cm³ di toluolo in presenza di 6 mmoli di $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ Mg Br}$. t = -30°, durata 12 h, resa 0,4 g di polimero amorfo.

Esempio 24 -

1,5 g del copolimero butil sorbato, butil beta stiril acrilato come da esempio 5 viene saponificato con una soluzione etilalcolica di potassa al 10%, per 2 ore all'ebollizione. Si ottiene, dopo lavaggio con metanolo, una polvere bianca, solubile in acqua, costituita dal sale potassico del copolimero fra acido sorbico e acido beta stiril acrilico. Dalla soluzione acquosa per acidificazione con acido cloridrico,

MONTEDISON
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alfredo Tassi



precipita il copolimero acido sorbico-acido beta stiril acrilico come polvere bianca solubile in metanolo.

Esempio 25 -

Si opera come in 24, ma con 0,5 g di copolimero metil sorbato-metil metacrilato, di cui all'esempio 9. Il sale potassico del copolimero è solubile in acqua mentre l'acido libero è solubile in metanolo caldo e insolubile in acqua.

L'eventuale copolimero presente accanto ai copolimeri ottenuti secondo il presente ritrovato, può essere separato mediante modi noti come ad esempio estrazione con solventi alla temperatura di ebollizione.

Variando la composizione della miscela di partenza si possono ottenere copolimeri aventi una composizione variabile in modo completo fra i due omopolimeri estremi.

La composizione del copolimero è in generale diversa da quella della miscela di monomeri usata e più ricca nel componente più reattivo. La composizione del prodotto varia altresì con il procedere della reazione: onde evitare la formazione di copolimeri a composizione non omogenea e, verso la fine della reazione in procedimenti discontinui, dello omopolimero del componente meno reattivo, le conversioni debbono essere mantenute piuttosto basse. Tale inconveniente può essere superato in pratica mantenendo la miscela reagente a composizione costante mediante aggiunta graduale dei due monomeri in rapporto uguale a quello in cui sono presenti nel copolimero e a velocità uguale a quella di formazione del copolimero stesso.

Le caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche dei copolimeri in esame variano fortemente a seconda dei tipi di monomeri usati e del rapporto dei componenti nel prodotto.

L'introduzione in un dato polimero di piccole quantità (ad esempio 5-10% in moli) di unità monomeriche derivate da un altro monomero altera già sensibilmente la cristallinità, la temperatura di fusione, la solubilità e le proprietà meccaniche del prodotto, dando al polimero così modificato caratteristiche tecniche in parte diverse da

quelle dell'omopolimero puro. Quantit. ~~superiori~~ del secondo monomero danno invece generalmente luogo a prodotti che si comportano in modo radicalmente diverso da quello dei due omopolimeri e risultano amorfi, entro larghi limiti di composizione.

Analoghe variazioni di proprietà si osservano per introduzione di un terzo (o quarto ecc.) monomero in un copolimero.

La presente invenzione si riferisce pertanto a 1) polimeri modificati della serie dienica (monomeri del tipo (A)), 2) polimeri modificati della serie ~~acrilica~~ (tipo (B)), come pure a 3) copolimeri aventi percentuali elevate per due o più dei monomeri impiegati.

Nel primo caso si ottengono prodotti in cui si osserva una diminuzione di cristallinità della temperatura di fusione e di transizione rispetto agli omopolimeri dienici, e quindi una più facile lavorabilità; nel secondo i prodotti ottenuti mostrano oltre ad un cambiamento delle proprietà fisiche una reattività chimica diversa da quella degli omopolimeri della serie ~~acrilica~~, possedendo nella macromolecola delle unità monomeriche insature; nel terzo caso si è in presenza di copolimeri insaturi amorfi, alcuni dei quali trasparenti, adatti per rivestimenti e adesivi, altri invece che mostrano proprietà di elastomeri già allo stato non vulcanizzato.

Tutti i prodotti ottenuti secondo il presente trovato, posse-

Pure la funzione carbossilica o altra funzione ad essa strettamente collegata ($-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONR}_2$, $-\text{COO}^-$, $-\text{CN}$ etc.) può essere sede di reazioni chimiche che modificano le proprietà dei prodotti ottenuti. I poliesteri possono infatti essere totalmente o parzialmente saponificati in ambiente alcalino, ottenendo poli sali parzialmente o totalmente solubili in acqua; da questi per acidificazione si possono ottenere poli acidi, insolubili in acqua, ma solubili, almeno parzialmente negli alcoli. Questi prodotti possono venire salificati con cationi di vari metalli o cationi organici (es. tetraalchilammonio), oppure trattati con composti organici ossidrilati o amminici poli funzionali in modo da ottenere polimeri reticolati tridimensionalmente. Le predette funzioni di tipo acido possono venir ridotte con opportuni reagenti ad es. con LiAlH_4 oppure cataliticamente ottenendo poli alcoli o poli ammine.

- 12 -

Handwritten: *Handwritten: [Signature]*



dei copolimeri ottenuti secondo il presente trovato pur essendo puramente indicativo dimostra importanza e vastità di applicazioni che possono aver luogo con i prodotti considerati.

A seconda dei tipi di monomeri, usati, del loro rapporto, del grado di insaturazione, della solubilità, del peso molecolare, della temperatura di transizione, i copolimeri ora trovati possono essere usati quali prodotti termoplastici resistenti anche a basse temperature ottenibili sotto forma di lamina, fili, oggetti stampati, pellicole etc.

I prodotti ad alto contenuto di uno dei monomeri es. di tipo (A) possono venir estrusi in fili aventi ancora un elevato punto di fusione ed una temperatura di transizione inferiore a quella dell'omopolimero corrispondente.

I prodotti solubili in solventi volatili, ad es. in CHCl_3 , possono venir usati per ricoprire materiali anche metallici, con i comuni metodi di rivestimento a spruzzo, ottenendo pellicole trasparenti.

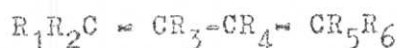
I copolimeri in esame infatti hanno tutti una notevole affinità per i metalli, affinità che può essere aumentata con opportune modifiche del gruppo acido, del tipo di quelle prima accennate. Essi hanno pure notevole affinità per i coloranti dispersi (tipo coloranti all'acetato), e, se parzialmente saponificati, anche per i coloranti basici. Tutti i prodotti ottenuti possono essere sottoposti, sia

per mescola in calandra, sia negli oggetti semilavorati o finiti a un trattamento di reticolazione del doppio legame o nel gruppo di natura acida, in modo da diminuire o addirittura rendere trascurabile la solubilità nei comuni solventi, aumentare le caratteristiche meccaniche, la resistenza alle elevate temperature. I prodotti che posseggono già allo stato grezzo delle proprietà elastomere, possono venire in tal modo vulcanizzati e usati quali gomma di elevate caratteristiche tecniche.

A causa del notevole numero di gruppi carbossilici, i poli acidi, reticolati o no, possono venire inoltre usati come adsorbenti selettivi, letti filtranti e resine scambiatrici di ioni etc.

Rivendicazioni

1) Copolimeri tra uno o più composti compresi nella formula generale



in cui R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 , uguali o diversi, rappresentano idrogeno, oppure un gruppo alchilico, cicloalchilico o arilico contenente da 1 a 16 atomi di carbonio;

R_6 rappresenta un gruppo ⁽¹⁾carbossilico, carbossilico salificato, carbossilico esterificato, ammidico, ammidico sostituito o $-CN$;

ed eventualmente uno o più composti compresi nella formula generale



in cui R^I , R^{II} , R^{III} , uguali o diversi tra loro, rappresentano idrogeno oppure un gruppo alchilico, cicloalchilico o ari-
lico contenente da 1 a 16 atomi di carbonio;

R^{IV} rappresenta un gruppo carbossilico, carbossilico salifi-
cato, carbossilico esterificato, ammidico, ammidico sostitui-
to o $-CN$.

- 2) Copolimeri cristallini secondo rivendicazione 1.
- 3) Copolimeri amorfi secondo rivendicazione 1;
- 4) Copolimeri secondo rivendicazioni 1 e 2 o 3, in cui R_1
è un gruppo metilico o fenilico.
- 5) Copolimeri secondo rivendicazioni 1 e 2 o 3, in cui
 R_2 , R_3 , R_4 e R_5 sono atomi di idrogeno.
- 6) Copolimeri secondo rivendicazioni 1 o 2 o 3, in cui
 R' e R'' sono atomi di idrogeno.
- 7) Copolimeri secondo rivendicazioni 1, 2 o 3, 4, 5 e 6
in cui R''' è un atomo di idrogeno oppure un gruppo metili-
co.
- 8) Copolimeri secondo rivendicazioni 1, 2 o 3, 4 a 7, in
cui R_6 o R^{IV} , uguali o diversi, sono scelti nel gruppo
consistente da un radicale carbossilico esterificato con un
alcol contenente da 1 a 16 atomi di carbonio e una funzio-
ne $-CN$ o $-CON(R)_2$ in cui R rappresenta un atomo di idroge-
no oppure un radicale alchilico.
- 9) Copolimero secondo rivendicazione 8, tra metilsorbato e

o butilsorbato.

10) Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra butil- β -stirila
acrilato e butil sorbato.

11) Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra metil sorbato
o metilacrilato.

12) Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra metilsorbato e
metil metacrilato.

13) Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra metilsorbato
e acrilato nitrile.

14) Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra 5-metil sorbato
di metile e metil acrilato.

15) Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra metil sorbato
e sorbonitrile.

16) Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra metil sorbato
e dietil sorbil amide.

17) Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra dietil sorbilam-
mide e metil acrilato.

18) Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra sorbonitrile e
metil acrilato.

19) Copolimeri secondo rivendicazione 8, tra metilsorbato,
butil- β -stirilaacrilato e metil metacrilato.

20) Copolimeri secondo rivendicazioni 1, 2 o 3, o 4 a 7, in
cui R_6 o R^{IV} sono gruppi COOH.

21) Copolimeri secondo rivendicazione 20, tra gli acidi
sorbico e beta stirilaacrilico.

22) Copolimeri secondo rivendicazione 20, tra gli acidi sorbico o metacrilico.

23) Copolimeri secondo rivendicazioni 1, 2 o 3 o 4 a 7 in cui R_5 o R^{IV} sono gruppi carbossilici salificanti.

24) Copolimeri secondo rivendicazione 23, tra i sali potassici dell'acido sorbico e dell'acido beta-stiril acrilico.

25) Copolimeri secondo rivendicazione 23, tra i sali potassici dell'acido sorbico e dell'acido metacrilico.

26) Procedimento di copolimerizzazione tra uno o più composti compresi nella formula generale



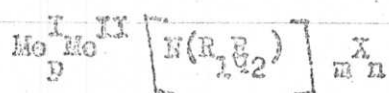
in cui R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 o R_6 hanno il summenzionato significato, ed eventualmente uno o più composti compresi nella formula generale,



in cui R', R'', R''' ed R^{IV} hanno il summenzionato significato, procedimento caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di catalizzatori anionici costituiti da certi composti di metalli del I°, II° o III° gruppo del sistema periodico scelti fra:

- a) composti alchilici, arilici, compresi gli alchilidruuri e alchil-alogenuri di metalli del II° gruppo, specie Mg e Be;
- b) composti alchilici o arilici di metalli del I° gruppo;
- c) gli idruuri di metalli del I°, II° e III° gruppo;

d) composti aventi la seguente formula generale



(in cui R_1 e R_2 sono gruppi alchilici cicloalchilici, arilici, alchilarilici distinti eguali o diversi tra loro oppure formano insieme con l'atomo di azoto un anello eterociclico;

Me^{I} è un metallo alcalino, Me^{II} un metallo del I°, II° o III° gruppo del sistema periodico e X è un idrogeno o un alogeno; p è zero o un numero intero ed m+n è uguale alla somma delle valenze di Me^{I} e Me^{II}) oppure da eterati di detti composti.

27) Procedimento per copolimerizzazione secondo rivendicazione 26, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un catalizzatore costituito da un litio alchile.

28) Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 27 caratterizzato dal fatto che quale litio alchile viene impiegato il litio n - butile.

29) Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 26, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un composto arilalogenato di magnesio.

30) Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 29, caratterizzato dal fatto che quale composto arilalogenato di magnesio viene impiegato il bromuro di fenilmagnesio.

- 31) Procedimento secondo rivendicazione 26, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un composto amidico del magnesio eventualmente alogenato.
- 32) Procedimento secondo rivendicazione 31, caratterizzato dal fatto che quale composto metallamidico del magnesio viene impiegato il bromuro di magnesio dimetilammide.
- 33) Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 26 a 32, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra -120° e $+80^{\circ}\text{C}$, preferibilmente tra -80° e $+20^{\circ}\text{C}$.
- 34) Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 33, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un solvente o una miscela di solvente inerte rispetto al catalizzatore.
- 35) Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 34, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato un idrocarburo alifatico o aromatico.
- 35) Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 35, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato etano o toluolo.
- 36) Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 34, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene impiegato un etere.
- 37) Procedimento di copolimerizzazione secondo rivendicazione 36, caratterizzato dal fatto che quale solvente viene

impiegato il dietilene.

- 39 38) Materiali termoplastici contenenti copolimeri secondo rivendicazioni 1 a 25.
- h3 39) Materiali termoindurenti secondo rivendicazioni 1 a 25.
- h1 40) Fili, fibre e pellicole secondo rivendicazioni 38 e 39.
- h2 41) Lamine, oggetti stampati ed altri manufatti secondo rivendicazioni 38 e 39.
- h3 42) Adesivi contenenti copolimeri secondo rivendicazioni 1 e 3 a 25, 38 e 39.
- h4 43) Elastomeri secondo rivendicazione 38.
- h5 44) Vulcanizzati ottenuti da elastomeri secondo rivendicazioni 39 e 43.
- h6 45) Assorbenti selettivi, letti filtranti e resine scambiatrici di ioni contenenti copolimeri secondo rivendicazioni 38 e 39.

Milano, 23 DIC. 1960

GC/ma



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

(1) A pag. 14, riga 21, anziché "carbossico" leggersi :

"carbossilico"

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



l'Ufficiale Registrato