

659282

N. 8869/61

ANNO

212

Es. Tecnico

Sezione

Es. Esplicitatore

Classe

Handwritten signatures and initials: "Zilli", "M. C.", "P. d.", "A." and a large "A" scribble.

u387

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

INVENZIONE INDUSTRIALE

20 DIC. 1961

RISORSA

SEZIONE	CAMERA COMM. PROC.	N. REGISTRO	N. VERBALE
1	MILANO	413063	135611123

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

LARCO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

POLIMERI CRISTALLINI DEL PENTA
DIENE 1.3 A STRUTTURA 1.4 CIS
SINDIOTATTICA

*Autori: Natta Giulio, Lioy Perri, Autunno Carbonaro e
Stoppa Grazianna
Il procedimento per la loro preparazione*

Diffinimento insieme a stampa

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

8 GEN. 1964

MICRO-FILM
 il 15 OTT 1964
 N. 8869/61

F. D. S. 1964



659282³⁸⁷

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Polimeri cristallini del pentadiene-1,3 a struttura 1,4 cis
sindiotattica" (6)

procedimento per la loro preparazione

e nome: Montecatini Società Generale per l'Industria Minera-
ria e Chimica - Milano

E' noto che il pentadiene-1,3 può polimerizzare in differenti
maniere a seconda che nella polimerizzazione è interessato
un solo doppio legame od entrambi i doppi legami coniugati.
Nel primo caso possono ottenersi unità monomeriche 1,2 se
nella polimerizzazione è interessato il vinile, oppure unità
3,4, se nella polimerizzazione è interessato il doppio lega-
me interno; nel secondo caso si ottengono unità 1,4, che pos-
sono essere 1,4 cis oppure 1,4 trans a seconda della configu-
razione del doppio legame.

Mentre nel caso del butadiene non può aversi che un solo polime-
ro-1,4 trans oppure 1,4 cis, nel caso del pentadiene possono
avarsi diversi polimeri costituiti solo da unità 1,4 trans
oppure solo da unità 1,4 cis, differenti tra di loro per il
fatto che presentano diverso ordine nella configurazione de-
gli atomi di carbonio terziari delle catene. Possono aversi
per es. polipentadioni 1,4 trans oppure 1,4 cis in cui la
distribuzione delle configurazioni degli atomi di carbonio
terziari è disordinata, oppure isotattica, oppure a stereoc-
blocchi, ecc.

Noi abbiamo sorprendentemente trovato che con opportuni catalizzatori solubili è possibile polimerizzare il pentadiene a polimeri aventi elevato tenore in unità 1,4 cis ($> 70\%$), caratterizzati dal fatto che presentano un ordinamento sindiotattico delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari. Polimeri di tale tipo non sono stati mai descritti in precedenza e sono pertanto dei prodotti nuovi.

Essi risultano cristallini a temperatura ambiente e presentano una temperatura di fusione che varia a seconda della regolarità di struttura delle catene. Il periodo di identità lungo l'asse delle catene risulta di circa $8,5 \text{ \AA}$, cioè è quasi vicino a quello del polibutadiene 1,4 cis e contiene 2 unità monomeriche. Tale periodo di identità è in accordo solo con una distribuzione sindiotattica delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari. Per una struttura di tipo isotattico sarebbe invece da prevedere un periodo di identità di circa 8 \AA nel caso che tale periodo contenesse 2 unità monomeriche. Lo schema di una catena di polipentadiene 1,4 cis isotattico, considerata arbitrariamente di stesa in un piano, è riportato in figura 1 mentre quello di una catena di polipentadiene 1,4 cis sindiotattico, è riportato in figura 2. Dallo schema appare evidente che i due polimeri sono diversi per la diversa disposizione sterica dei metili, che nel caso del polimero sindiotattico sono tutti da una stessa parte rispetto al piano del disegno,

mentre nel caso del polimero isotattico sono alternativamen-
te da una parte o dall'altra.

Il polipentadiene 1,4 cis sindiotattico può essere preparato,
secondo la presente invenzione, mediante catalizzatori otte-
nuti per reazione tra un composto solubile di cobalto ed un
alluminio alchilidicloruro complessato con una sostanza donatrice di
elettroni del tipo delle basi di Lewis.

Come sostanza complessante può essere impiegata per esempio
una base piridica (piridina, isochinolina, ecc.), tiofene,
furano, in genere composti contenenti azoto, zolfo, ossigeno.

Il rapporto molare tra composto di alluminio e complessante
varia a seconda della sostanza complessante usata; per esem-
pio impiegando una base piridica tale rapporto può variare da 1:0,1
a 1:0,99 circa, preferibilmente tra 1:0,5 e 1:0,9, mentre im-
piegando tiofene può variare da 1:0,1 fino a 1:10 circa,
preferibilmente, anche per ragioni economiche, tra 1:0,5 e
1:2.

3)

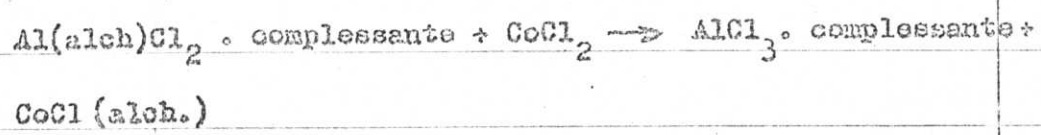
L'impiego di un alluminio alchilidicloruro complessato è con-
dizione necessaria per ottenere polipentadieni cristallini
a struttura 1,4 cis sindiotattica. Infatti i catalizzatori solu-
bili ottenuti da un alluminio dialchilmocoalogenuro ed un composto
di cobalto (per es. cobalto diacetilacetato), che vengono
normalmente usati nella preparazione del polibutadiene 1,4
cis, non danno, nel caso del pentadiene, polimeri aventi
struttura 1,4 cis sindiotattica oggetto della presente in-

3)

venzione.

L'alluminio alchilidicloruro complessato può essere impiegato con qualsiasi composto o complesso solubile di cobalto per ottenere catalizzatori adatti a preparare polipentadiene 1,4 cis sindiotattico. Citiamo tra questi composti o complessi di cobalto gli acetilacetoni, gli alcoolati, i sali di acidi organici, i complessi degli alogenuri di cobalto con basi di Lewis in genere, ecc.

Nel caso che si impieghino i dialogenuri di cobalto, per es. il complesso $CoCl_2 \cdot 2$ piridina, può essere conveniente usare, come alluminio alchile, il composto $AlCl_2$ (alchile) complessante contenente piccole quantità di $Al(alchile)_2Cl$ per neutralizzare il cloruro di alluminio che si forma secondo l'equazione :



Nella preparazione del catalizzatore secondo la presente invenzione il rapporto Al/Co può essere variato entro limiti molto vasti, per es. da 1 fino a più di 1000, preferibilmente

tra 20 e 500 circa. I limiti di temperatura entro i quali si può effettuare la polimerizzazione sono molto ampi, tra -100 e +100 circa, preferibilmente tra -30 e +30°C. Come solvente di polimerizzazione può essere impiegato qualsiasi solvente idrocarburico, preferibilmente un solvente aromatico o un solvente misto aromatico-alifatico. Si può

MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Carlo Vignoli



anche operare senza solvente estraneo, in monomero liquido. Con i catalizzatori oggetto della presente invenzione solo l'isomero trans del pentadiene polimerizza. Non è tuttavia necessario disporre di pentadiene trans puro, poichè anche miscele degli isomeri cis e trans, quali ordinariamente si hanno in commercio, possono essere utilizzate; in tal caso polimerizza l'isomero trans e rimane inalterato l'isomero cis che può essere recuperato alla fine della polimerizzazione, insieme con l'eventuale piccola percentuale di isomero trans non polimerizzato. È noto che l'isomero cis può essere a sua volta isomerizzato con vari metodi per dare una miscela contenente circa l'85% di isomero trans, miscela che può essere di nuovo riutilizzata nella polimerizzazione. Il fatto che l'isomero cis del pentadiene non disturba la polimerizzazione dell'isomero trans può servire quando si voglia operare in assenza di solvente estraneo. Si può in tal caso infatti utilizzare come solvente l'isomero cis stesso. I prodotti grezzi di polimerizzazione del pentadiene ottenuti con i catalizzatori $Al(alk)Cl_2$ - complessante-composto di cobalto non hanno di solito un titolo in unità 1,4 cis superiore all'80% essi risultano in genere costituiti da macro molecole di differente composizione anche se sempre a titolo elevato in unità 1,4 cis. Abbiamo trovato che è possibile allontanare dal prodotto grezzo le macromolecole a titolo in cis più basso mediante ripe-

tute dissoluzioni del polimero in benzolo e riprecipitazione con metiletilchetone. Per es. un polimero grezzo ottenuto col sistema catalitico $Al(C_2H_5)Cl_2 \cdot 0,5$ piridina-cobalto diaacetilacetato ed avente un titolo in unità 1,4 cis del 70%, dopo 4 successive dissoluzioni in benzolo e riprecipitazioni con metiletilchetone raggiunge un titolo superiore all'85%. Questo metodo di purificazione del polimero grezzo si basa sul fatto che la solubilità delle macromolecole, quando il loro peso molecolare non è molto diverso, varia col variare della purezza sterica, la macromolecole meno pure essendo le più solubili. Per la maggior parte degli usi il polipentadiene grezzo ottenuto secondo il procedimento qui descritto può essere impiegato tal quale, potendo ricorrere al metodo di purificazione sopra esposto solo quando si desiderino prodotti a titolo in cis più elevato.

Un aspetto interessante dei catalizzatori oggetto della presente invenzione è che variando il complessante legato allo $Al(alch)Cl_2$ è possibile variare entro certi limiti la stereoregolarità e quindi il punto di fusione dei polipentadieni 1,4 cis cristallini. Per es. un polipentadiene ottenuto col sistema catalitico $Al(C_2H_5)Cl_2 \cdot 0,5 C_6H_5N$ -cobalto diaacetilacetato ha una temperatura finale di fusione compresa tra 50 e 55°C; un polipentadiene ottenuto col sistema $Al(C_2H_5)Cl_2 \cdot$ tiofene - cobalto diaacetilacetato ha una temperatura finale di fusione intorno a 40°C. Questo fatto è

notevolmente importante dal punto di vista pratico poichè per differenti utilizzazioni possono essere preferiti prodotti aventi temperatura di fusione differente.

Il polipentadiene 1,4 cis sindiotattico può essere vulcanizzato con i metodi normalmente usati per dare vulcanizzati che nel caso dei prodotti ad alto punto di fusione ($>50^\circ$) sono gomme adatte all'impiego ad alta temperatura, nel caso dei prodotti a più basso punto di fusione sono gomme adatte allo impiego a temperatura ambiente.

Tali vulcanizzati sono caratterizzati dal fatto che presentano ottime proprietà meccaniche, anche in assenza di cariche rinforzanti, e buona resa elastica.

Le elevate proprietà meccaniche sono da attribuire al fatto che anche allo stato vulcanizzato le macromolecole, amorphe allo stato non stirato, sono capaci di cristallizzare sotto stiramento.

L'analisi dei polipentadieni oggetto della presente invenzione è stata effettuata mediante spettrografia nell'infrarosso.

Il polimero è stato esaminato in soluzione di CS_2 (60-100 mg di polimero in 10 ml di soluzione). Per la determinazione dell'insaturazione di tipo trans ci si è serviti della banda a $10,35\mu$, prendendo come coefficiente di assorbimento $10 \cdot 10^4$, che corrisponde al valore medio fornito dalla letteratura [cfr. H.L. Mc Murray, V. Thornton, Anal.Chem. 24, 318(1952)].

L'insaturazione di tipo vinilico, che avrebbe dovuto essere

rivelata da una banda a 11μ , è risultata assente. L'insaturazione di tipo cis è stata determinata per differenza a 100. La densità ottica della banda a $10,35\mu$ è stata letta rispetto ad una linea base tracciata tra $10,08\mu$ e $10,55\mu$.

La percentuale di insaturazione di tipo trans è stata calcolata con l'espressione:

$$1) \quad C_t \% = \frac{D_{10,35} \cdot 54 \cdot 10}{S \cdot P}$$

dove

$D_{10,35}$ = densità ottica della banda a $10,35\mu$

S = spessore della cella impiegata in cm;

P = mg di polimero disciolti in 10 ml di soluzione.

La percentuale di insaturazione di tipo cis è stata calcolata per differenza, cioè con l'espressione:

$$C_{cis} \% = 100 - C_t \%$$

Altri metodi di analisi possono essere impiegati per la determinazione del tenore in unità 1,4 cis dei polipentadieni.

I vari metodi possibili forniscono in genere valori che differiscono leggermente tra di loro.

È necessario perciò, nel dichiarare il titolo in unità 1,4 cis di un polipentadiene, tenere presente il metodo di analisi adoperato. Per questa ragione abbiamo dettagliatamente descritto il metodo seguito nell'esame dei polipentadieni oggetto della presente invenzione.

Esempio 1

In un recipiente di vetro da 100 cm^3 , operando in atmosfera

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Uscito segreto



di azoto secco, sono stati introdotti nell'ordine:

benzolo anidro	cm ³	50
Al(C ₂ H ₅)Cl ₂	cm ³	0,9
Tiofene	cm ³	0,3
Cobalto diacetilacetato	g	0,0026
Pentadiene-1,3	cm ³	15

(97-98% in isomero trans)

Dopo 10 ore di polimerizzazione a 0°, il polimero viene coagulato con eccesso di metanolo, lavato a fondo con metanolo e seccato sotto vuoto a temperatura ambiente. Si ottengono g 7,8 di polipentadiene, cristallino ai raggi X, avente un titolo in unità 1,4 cis del 75% circa.

Il polimero viene disciolto in 100 cm³ di benzolo e riprecipitato con eccesso di metilettilchetone. Il prodotto così purificato ha un titolo in cis dell'82%. Dopo un'ulteriore purificazione mediante dissoluzione in benzolo e riprecipitazione con metilettilchetone si ottiene un prodotto dalle seguenti caratteristiche: unità 1,4 cis: 87% ; vinili assenti; temperatura di fusione (microscopio polarizzatore): 42°C; viscosità intrinseca (misurata in toluolo a 30°C) 3,5 (100 cm³/g).

Il prodotto esaminato ai raggi X risulta cristallino e presenta lo spettro (registrato con contatore Geiger, CaK β) riportato in figura 3. Ulteriori trattamenti con benzolo e metilettilchetone, come sopra indicato, non portano ad una variazione delle caratteristiche del prodotto.

5)

Se si opera come sopra, ma con un catalizzatore ottenuto da $Al(C_2H_5)_2Cl$ (invece di $Al(C_2H_5)_2Cl$ -tiofene) e Co-diacetilacetato si ottiene un polipentadiene che all'analisi IR risulta avere il 40% circa di doppi legami interni di tipo cis. Il campione risulta completamente amorfo all'esame con i raggi X.

Esempio 2

Operando in maniera analoga all'esempio precedente sono stati impiegati :

benzolo anidro	cm ³	70
$Al(C_2H_5)_2Cl_2$	"	1,05
Piridina anidra	"	0,49
Cobalto diacetilacetato	g	0,0028
Pentadiene (98% di isomero trans)	cm ³	15

Dopo 12 ore di polimerizzazione a 0°, si introduce metanolo e il polimero viene coagulato con lo stesso solvente. Dopo essiccamento sotto vuoto si ottengono g 8,5 di polipentadiene a titolo in unità 1,4 cis del 72%

Il prodotto risulta cristallino ai raggi X e presenta uno spettro simile a quello riportato in figura 3.

Il polimero viene purificato mediante successive dissoluzioni in benzolo e riprecipitazioni con metiletilchetone; dopo 4 trattamenti di questo tipo si arriva ad un prodotto cristallino dalle seguenti caratteristiche:

Analisi IR	1,4 cis	90%
	3,4	-
	1,4 trans	10%
Temp. fusione	52° (al microscopio polarizzatore)	

Viscosità intrinseca

(in toluolo a 30°) 2,72 (100 cc/g)

Se si opera come sopra, salvo che come monomero si impiega l'isomero cis del pentadiene, non si ottiene polimero.

Esempio 3

In un reattore di vetro da 100 cm³ si introducono :

benzolo anidro	cm ³	60
$Al(C_2H_5)_2Cl$	cm ³	1
Tiofene/	cm ³	0,33
Cobalto stearato	g	<u>0,026</u>
Pentadiene-1,3	cm ³	16

* 0,026

(96% isomero trans e 3,9% di isomero cis)

Si polimerizza a 18°C per 5 ore. Si coagula poi il polimero con metanolo, lo si lava a fondo con metanolo e infine lo si secca sotto vuoto.

Si ottengono g 8,7 di polimero solido cristallino ai raggi X come i precedenti ed avento una viscosità intrinseca (in toluolo a 30°C) di 2,86 (100 cc/g), e che all'analisi IR risultano avere un titolo in cis del 99% 2)

Esempio 4

Si opera come nell'es. 3 ma invece di cobalto stearato si in-

piega una quantità equimolare di cobalto-2-etil-acacato.

Si ottengono gli stessi risultati.

Esempio 5

Si opera in modo analogo a quanto descritto nell'es.1, ma in vece di tiofene si usano quantità equimolecolari di isochinolina. Anche in questo caso si ottiene polipentadiene 1,4 cis sindiotattico, a titolo in unità 1,4 cis intorno al 74%.

Esempio 6

In un reattore di vetro da 50 cm³, operando sotto azoto, si introducono:

benzolo anidro	cm ³ 25
Al(C ₂ H ₅)Cl ₂	cm ³ 0,6
Tiofene	cm ³ 0,8
Cobalto diacetilacetato	g 0,002
Pentadiene-1,3	cm ³ 8

(98% isomero trans)

Si polimerizza a 20° per 5 ore. Si ottengono g 5,5 di polipentadiene cristallino sindiotattico, a titolo in unità 1,4 cis dell'81% circa.

Esempio 7

100 parti in peso di polipentadiene 1,4 cis sindiotattico ottenuto secondo l'es.1, vengono mescolati in un mescolatore a cilindri con i seguenti ingredienti (parti in peso):

fenil β-naftilammia	1
acido laurico	2

MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Mario Pavesi



ossido di zinco	5
Vulcafor HBS (1)	1,8
Sulfasan R (2)	2,2

La miscela così ottenuta viene vulcanizzata in pressa alla temperatura di 150°C per 40 minuti. Il prodotto vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	135 kg/cm ²
allungamento a rottura	800 %
modulo al 300%	14 kg/cm ²
Durezza Shore A	47
Resa elastica a 20°C	70 %

(1) cicloesilbenzotiazil sulfonamide, prodotto ICI

(2) disolfuro di morfolina, prodotto Monsanto.

RIVENDICAZIONI

- 1) Polipentadieni lineari aventi un tenore in unità 1,4-cis superiore al 65%, un ordinamento sindiotattico delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari ed una struttura cristallina allo stato solido con un periodo di identità lungo l'asse delle catene di circa 8,5 Å.
- 2) Polipentadieni secondo la rivendicazione 1, aventi un tenore in unità 1,4-cis superiore all'85%.
- 3) Procedimento per la preparazione dei polipentadieni di cui alle rivendicazioni 1-2, caratterizzato dal fatto che il pentadiene-1,3 viene polimerizzato in presenza di un catalizzatore selettivo ottenuto per reazione tra un composto o complesso solubile del cobalto ed un dicloruro di alluminio alchilico complessato con una sostanza organica donatrice di elettroni della classe delle basi di Lewis.
- 4) Procedimento come alla rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che si impiega come monomero l'isomero trans del pentadiene-1,3.

5) Procedimento come alla rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il monomero impiegato è costituito da una miscela di pentadiene cis e trans, e che solo l'isomero trans viene polimerizzato.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che la sostanza donatrice di elettroni è costituita da un composto organico contenente azoto, zolfo e ossigeno.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che la sostanza donatrice di elettroni è un composto aromatico, scelto tra il gruppo costituito da piridina, isochinolina, tiofene e furano.

8) Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 7, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra dicloruro di alluminio alchile e sostanza donatrice di elettroni contenente azoto e ossigeno può variare tra 1:0,1 ed 1:0,99, preferibilmente tra 1:0,5 e 1:0,9.

9) Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 7, caratterizzate dal fatto che il rapporto molare tra dicloruro di alluminio alchile e sostanza donatrice di elettroni contenente zolfo può variare tra 1:0,5 ed 1:10, preferibilmente tra 1:0,5 ed 1:2.

10) Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 5, caratterizzato dal fatto che il composto o complesso di cobalto è scelto tra gli acetylacetonati, gli alcoolati, i sali di

acidi organici, ed i complessi degli alchenuri di cobalto con basi di Lewis in genere.

11) Procedimento secondo le rivendicazioni 1, 4, 9, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare fra composto alluminio organico e composto di cobalto è superiore a 1, preferibilmente compreso tra 20 e 500.

12) Procedimento secondo le rivendicazioni 3, 4, 5, 6, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata a temperatura compresa tra -100° e $+100^{\circ}\text{C}$, preferibilmente tra -30° e $+30^{\circ}\text{C}$.

13) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un solvente idrocarburico, preferibilmente aromatico o misto alifatico-aromatico.

14) Procedimento secondo le rivendicazioni da 3 a 7, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata usando il monomero liquido, in assenza di solventi.

15) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si impiega come solvente l'isomero cis del pentadiene.

16) Procedimento per arricchire il titolo in cis di un polipentadiene ottenuto secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che dal polimero vengono separate le macromolecole stericamente meno pure basandosi sulla loro maggiore solubilità nei solventi.

Procedimento
MONTECATINI
Servizio Generale per l'Industria Italiana e Chimica
Industria

17) Impiego di polipentadieni di cui alle rivendicazioni 1 e 2 nel campo degli elastomeri.

18) Prodotti vulcanizzati ottenuti dai polipentadieni di cui alle rivendicazioni 1 e 2.

19) Prodotti vulcanizzati ottenuti dai polipentadieni di cui alle rivendicazioni 1 e 2 aventi proprieta elastomeriche o caratterizzati dal fatto che presentano elevate proprieta meccaniche, in particolare dinamiche, anche in assenza di cariche rinforzanti.

20) Prodotti vulcanizzati aventi proprieta elastomeriche ottenuti da polipentadieni di cui alle rivendicazioni 1 e 2 caratterizzati dal fatto che sono sostanzialmente amorfi allo stato non stirato e cristallizzano allo stato stirato anche a temperatura notevolmente superiore a quella ambiente.

RAM/acc. Milano, 13 Maggio 1964



MONTECATINI
Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Robertina *maio* *Scapellato*



1) A pagina 8, riga 7 la formula :

$$C_t \% = \frac{D}{10,35 \cdot 54 \cdot 10}$$

S . P

deve essere corretta come segue :

$$C_t \% = \frac{D}{10,35 \cdot 68 \cdot 10}$$

S . P

2) A pagina 11, Esempio 3 ultima riga, anzichè : 99%

deve leggersi : 79%

3) A pagina 3-4 si annullano le righe 18-19-20-21-22-23-24-25 (pagina 3), n° 1 (pagina 4) che comprendono il seguente periodo:

"L'impiego di un alluminio alchilcloruro complessato è condizione necessaria per ottenere polipentadieni cristallini a struttura 1,4 cis sindiotattica. Infatti i catalizzatori solubili ottenuti da un alluminio dialchilmonoaalogeno ed un composto di cobalto (per es. cobalto diacetilacetato), che vengono normalmente usati nella preparazione del polibutadiene 1,4 cis, non danno, nel caso del pentadiene, polimeri aventi struttura 1,4 cis sindiotattica oggetto della presente invenzione".

4) A pagina 4, righe 19-20, si annullano le seguenti parole:
"preferibilmente tra 20 e 500 circa".

5) A pagina 10, righe 1-2-3-4-5-6, si annulla il seguente periodo:

" Se si opera come sopra, ma con un catalizzatore ottenuto

da $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (invece di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ -tiofene) e Co-diace-
tilacetato si ottiene un polipentadiene che all'analisi
IR risulta avere il 40% circa di doppi legami interni di
tipo cis.

Il campione risulta completamente amorfo all'esame con i
raggi X."

Per approvazione:

Milano, 8 Gennaio 1962

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Rossi

Mario Scapellato

6) A pagina 1, riga 3, dopo la parola : "sindiotattica"
aggiungere : " e procedimento per la loro preparazione "

Per approvazione :

Milano, 12/3/1962

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Rossi

Mario Scapellato

659282

8869/61

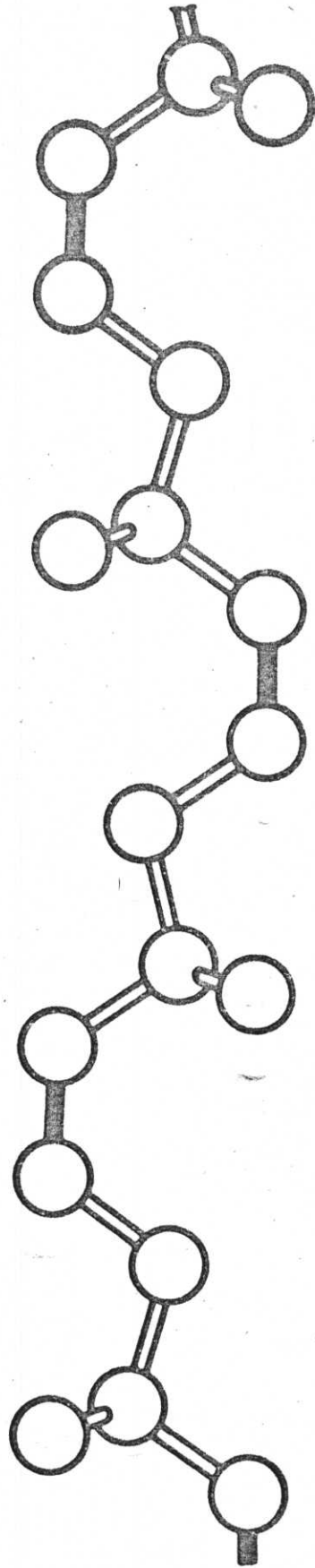


FIG. 2



MONTECATINI

350282

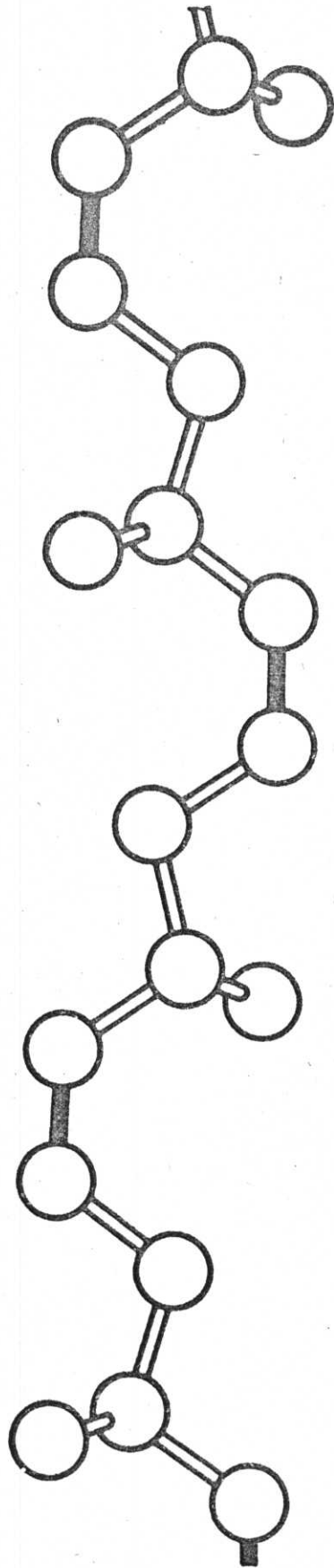


FIG. 1



8869/61

659282

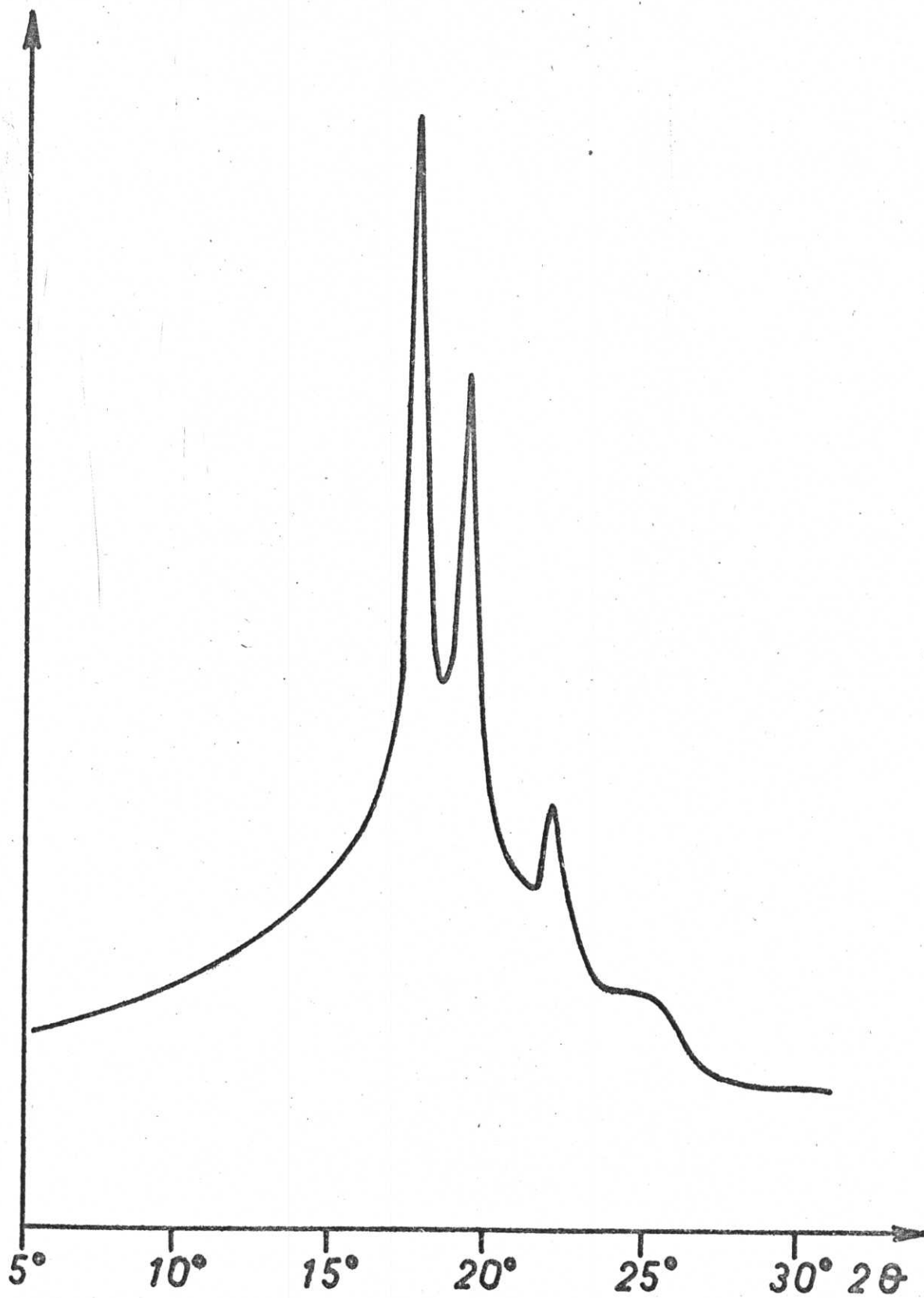


FIG 3

