

660432 18834 61

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

INVENZIONE INDUSTRIALE

44 610 1962

Es. Annuo	Es. Tevico	Sezioni
Esaminatore	Esaminatore	
223		C
A	A	Classe
U404		osd

461

CATEGORIA CANCELLI COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATI POSIZIONALI INVENZIONE						C	T
				C	M	ANNO	H	V	N		
15 20	MILANO	15	A17220	18	X	61	11	150			

LARE MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER
L INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

RIZZO LARGO GUIDO DONEGANI 1.2
MILANO

LO COPOLIMERI OLEFINICI ELASTOMERI
CI E PROCEDIMENTO PER LA LORO
PREPARAZIONE

*inventori designati: Giulio Natta, Giorgio Mattioli, Alberto Valvanoli,
Guido Sartori, Natascia Cameli*

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

MICRO-FILM
il 1 OTT. 1964
N. 3850

Annotationi speciali *Differimento Visione pubblica
e stampa*

17 FEB. 1964

IL DIRETTORE

8594/62 (2) Canale	786183				
10340/62 9 Canale	799643				
12332/62 3° Complet.	809086				

F.to ANGELO

630452

18834/51
U.404

Descrizione del trovato avente per titolo :

"COPOLIMERI OLEFINICI ELASTOMERICI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE "

a nome : MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

La presente invenzione riguarda copolimeri lineari amorfi, ad alto peso molecolare dei polieni o alchilpolieni ciclici non coniugati con etilene e con una o più alfa-olefina alifatica di formula generale $R-CH-CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico, contenente da 1 a 6 atomi di carbonio.

In particolare la presente invenzione riguarda copolimeri lineari amorfi ad alto peso molecolare dei monomeri sopra specificati, contenenti in ciascuna macromolecola unità numeriche provenienti da ciascuno dei monomeri impiegati.

L'invenzione riguarda anche un procedimento per la preparazione dei suddetti copolimeri mediante l'impiego di catalizzatori del tipo anionico coordinato.

In precedenti brevetti della Richiedente era stata indicata la possibilità di preparare copolimeri contenenti insaturazioni per copolimerizzazione dell'etilene e di alfa-olefine alifatiche con dieni non coniugati e contenenti almeno una insaturazione terminale.

Non era stata invece né prevista né indicata sino ad ora la possibilità di preparare copolimeri dell'etilene e di alfa

olefine superiori con dieni e polieni ciclici non coniugati e non contenenti alcuna insaturazione terminale.

E' stato ora sorprendentemente trovato che, impiegando catalizzatori del tipo anionico coordinato, in particolare catalizzatori preparati da composti di vanadio e composti metallorganici dell'alluminio, è possibile ottenere copolimeri lineari amorfi, a peso molecolare superiore a 20.000 di polieni o alchilpolieni ciclici non coniugati con etilene e con una o più alfa-olefina di formula generale

$R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole contenenti insaturazione, e formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

Tale risultato non era prevedibile in quanto i catalizzatori anionici coordinati usati per la copolimerizzazione oggetto del presente trovato, non sono atti a promuovere la omopolimerizzazione delle cicloolefine e dei polieni ciclici non coniugati. Da ciò deriva che nei copolimeri oggetto della presente invenzione, non possono mai essere direttamente concatenate tra di loro due unità monomeriche provenienti dal diene o poliene ciclico.

Queste ultime unità monomeriche saranno quindi bene distribuite lungo la catena del copolimero facilitando così l'ottenimento di prodotti vulcanizzati con buone proprietà me-

caniche.

Polieni ciclici non coniugati impiegabili nel processo di copolimerizzazione della presente invenzione sono ad esempio: ciclossadiene 1-4, cicloeptadiene 1-4, cicloottadiene 1-5, cicloottadiene 1-4, ciclodecadiene 1-6, ciclododecadiene 1-7, ciclododecatriene 1-5-9.

Possono anche essere impiegati alchilciclopolieni e, in particolare, alchilciclodiolefine non coniugate come ad esempio: 1-metilcicloesadiene 2-5; 1-2 dimetilcicloesadiene 2-5; 1-etilcicloesadiene 2-5; 1-metilcicloottadiene 1-5; 4-metilcicloottadiene 1-5.

Le olefine impiegabili assieme ad etilene, nella preparazione dei copolimeri sono costituite dalle alfa-olefine di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, particolarmente propilene e butene-1.

Risultati particolarmente interessanti si possono avere nella preparazione di copolimeri dell'etilene con il propilene (o il butene-1) e il cicloottadiene 1-5.

Ad esempio, per copolimerizzazione di una miscela di etilene, propilene e cicloottadiene 1-5 o di etilene, butene-1 e cicloottadiene 1-5, secondo le condizioni del processo oggetto del presente trovato, si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono presenti unità monomeriche di etilene,

di propilene (o di butene-1) e di cicloottadiene 1-5.

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione della cicloolefina, contiene ancora una insaturazione libera.

Questo significa che i doppi legami presenti nella cicloolefina si comportano in maniera diversa, o meglio che quando uno dei doppi legami è utilizzato nel processo di propagazione, l'altro diviene inerte alla polimerizzazione e sicchè l'accrescimento delle macromolecole non interessa successivamente questo doppio legame libero. Le macromolecole ottenute sono pertanto, sostanzialmente lineari e contengono gruppi ciclici non saturi.

Questo sorprendente risultato che viene ottenuto effettuando la copolimerizzazione secondo il processo oggetto del presente trovato, deve essere probabilmente attribuito a un riarrangiamento del nucleo ad 8 atomi di carbonio della cicloolefina, allorchè essa viene impegnata con uno dei suoi doppi legami nel processo di polimerizzazione.

I prodotti di copolimerizzazione oggetto del presente trovato, possono essere definiti di composizioni praticamente omogenea. Una conferma della omogeneità di tali copolimeri è data per esempio dalla facilità di ottenere prodotti ben vulcanizzati impiegando le mescole e le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature, preferibilmente a basso contenuto di insaturazione, come ad

MONTICATTINI
P. MONTICATTINI
P. MONTICATTINI



esempio gomme-butile.

Ciò dimostra anche che le insaturazioni sono ben distribuite lungo la catena.

I prodotti vulcanizzati così ottenuti, a differenza dei polimeri tal quali che risultano totalmente estraibili con n-eptano bollente, sono completamente insolubili nei solventi organici e sono rigonfiabili solo in modo limitato da alcuni solventi organici, ad esempio da idrocarburi aromatici.

Inoltre le gomme vulcanizzate così ottenute presentano molta buona resistenza meccanica e deformazioni residue dopo rottura molto basse.

I sistemi catalitici impiegabili nel processo oggetto della presente invenzione sono molte dispersi, o amorfi colloidalmente dispersi o completamente disciolti, negli idrocarburi che possono essere impiegati come mezzo di copolimerizzazione, come ad es. n-eptano, benzolo o toluolo o loro miscele, e sono preparati da composti metallorganici dell'alluminio e da composti di vanadio. Più precisamente sono impiegati nella preparazione del catalizzatore, secondo il processo oggetto della presente invenzione a

a) alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoclogenuri, alluminio monocaldiallogenuri, composti alluminio alchenilici, composti alluminio alchilenici, o complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di

Lewis.

b) Composti di vanadio.

Preferibilmente sono impiegati nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili negli idrocarburi usabili come mezzo di copolimerizzazione.

Quale esempio non restrittivo di composti alluminioorganici che possono essere impiegati nella preparazione dei catalizzatori, citiamo i seguenti :

alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio trisecile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmencioduro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetildicloruro, alluminio butenil dietile, alluminio isoesenildietile, 2-metil 1-4 (diisobutilalluminio) butano, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anisolo.

I composti di vanadio solubili negli idrocarburi che possono essere impiegati nella preparazione del catalizzatore sono gli alogenuri e gli ossialogenuri (come ad es. VOCl_4 , VOCl_3 , VBr_4) e quei composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo (in particolare ossigeno o azoto) legato ad un gruppo organico (come ad esempio : il triacetilacetato; il tribenzilacetato di vanadio, il diacetilacetato e gli alogenacetilacetati; i trialcolati e gli alogenocalcolati di vanadile, i tetraidrofuranati gli eterati, gli aminati del tri-, del tetra-

cloruro di vanadio e del triclорuro di vanadile, e i piridinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del triclорuro di vanadile. I composti di vanadio insolubili negli idrocarburi e impiegabili nella preparazione dei catalizzatori sono, ad esempio, il triacetato, il tribenzoato e il tristearato di vanadio.

Mentre con gli alogenuri od ossialogenuri di vanadio è possibile impiegare nella preparazione del catalizzatore tutti i composti alluminio organici sopra menzionati, con i composti di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno od azoto legato ad un gruppo organico si è constatato che i migliori risultati si ottengono impiegando nella preparazione del catalizzatore composti alluminio organici contenenti alogeno.

Il processo di copolimerizzazione della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese fra -80° e $125^{\circ}\text{C}/$

Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenacetilacetati di vanadile, o in generale da un composto di vanadio in presenza di alluminio dialchilmonoalogenuri, per ottenere elevate produzioni di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato, è conveniente effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la copolimerizzazione a temperature comprese tra 0°C e -80°C , preferibilmente tra -10° e -50°C .

Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano un'attività molto più elevata di quella degli stessi sistemi catalitici preparati a più alte temperature. Inoltre, operando nel campo delle basse temperature sopra indicato, l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

Qualora si impieghino catalizzatori preparati da triacetil-acetonato di vanadio, trialcoolati di vanadile, o alogenocoolati di vanadile, a temperature comprese tra 0°C e 125°C, per ottenere elevate produzioni di copolimero è conveniente operare in presenza di particolari agenti complessabili, scelti tra gli eteri, tioseteri, ammine terziarie e fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

La quantità di agente complessabile è preferibilmente compresa tra 0,05 e 1 mole per mole di alluminio alchilalogenuro.

L'attività dei catalizzatori impiegati nel processo qui descritto varia col rapporto molare tra i composti impiegati nella preparazione del catalizzatore.

Secondo la presente invenzione si è trovato che, impiegando ad esempio alluminio trialchili e alogenuri o ossialogenuri di vanadio, è conveniente impiegare catalizzatori nei quali il rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli del composto di vanadio è compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4. Impiegando invece alluminio dietilmonoclo-

xyro ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) e triacetilacetato di vanadio (VAc_3)
i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{VAc}_3$ compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra
4 e 10.

Impiegando alluminio dietilmonofluoruro al posto dell'allumi-
nio dietilmonocloruro, le massime attività si hanno in cor-
rispondenza di rapporti molari tra l'alluminio dietilmono-
fluoruro ed il composto di vanadio intorno a 20.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può es-
sere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico co-
stituito ad esempio da butano, pentano, n-eptano, toluolo
o xilolo o loro miscele. Produzioni di copolimero particolar-
mente elevate possono essere realizzate qualora la copoli-
merizzazione venga effettuata in assenza di un solvente
inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido ossia,
in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-
olefina e di poliene ciclico da copolimerizzare, mantenuto
allo stato liquido.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omo-
geneità di composizione, è conveniente far sì che durante
la copolimerizzazione sia mantenuto costante, o perlomeno il
più possibile costante, il rapporto tra le concentrazioni dei
monomeri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida
reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la
copolimerizzazione in modo continuo alimentando e scaricando

continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e operando con elevate velocità spaziali.

Il sistema catalitico impiegato può essere preparato in assenza dei monomeri, oppure i componenti del catalizzatore possono essere miscelati tra di loro in presenza dei monomeri da copolimerizzare.

I componenti del catalizzatore possono essere alimentati continuamente durante la polimerizzazione.

Variando la composizione della miscela di monomeri, si può variare entro vari limiti la composizione dei copolimeri. Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfi di un poliene ciclico con etilene e propilene è bene mantenere nella fase liquida reagente un rapporto molare tra etilene e propilene inferiore o al massimo uguale a 1:4; nel caso invece che si impieghi butene al posto di propilene il rapporto tra etilene e butene deve essere inferiore o al massimo uguale a 1 : 25.

Risulta generalmente conveniente introdurre nel terpolimero, soprattutto per ragioni economiche, una quantità di poliene ciclico inferiore al 20%.

I copolimeri che sono oggetto della presente invenzione presentano, tal quali, le proprietà di elastomeri non vulcanizzati, nel senso che essi presentano moduli elastici iniziali bassi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura. La presenza di insaturazioni nella macromolecole che costi-

tuiscono questi copolimeri fa sì che essi possano essere vulcanizzati con i metodi normalmente impiegati per le gomme insature, particolarmente per quelle a bassa insaturazione.

I prodotti vulcanizzati presentano elevati allungamenti elastici reversibili e, particolarmente, nel caso in cui si siano impiegati nella mescola cariche rinforzanti, come il nerofumo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura.

Gli esempi che seguono illustrano meglio il trovato senza peraltro limitarne l'ambito.

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un cilindro di vetro, munito di agitatore e di tubi d'ingresso e d'uscita per i gas, immerso in un bagno termostatico a -20°C . Il tubo d'ingresso del gas arriva fino al fondo del cilindro e termina con un setto poroso. Nel reattore, mantenuto in atmosfera di azoto, si introducono 350 cm^3 di n-eptano anidro e 15 cm^3 di ciclo ottadiene 1-5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto molare 2 : 1, che viene fatta circolare con una velocità spaziale di 200 ml/h . In palloncino da 100 cm^3 si preforma a -20°C il catalizzatore, facendo reagire, in 50 cm^3 di n-eptano, 0,8 millimoli di tetracloruro di vanadio e 4 millimoli di alluminodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione di azoto. La reazione di polimerizzazione ha inizio immediatamente, ciò che è dimostrato

dall'aumento di viscosità della massa reagente. Si continua ad alimentare e a scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità spaziale di 400 ml/h.

Dopo 10 minuti dall'inizio, la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-β-naftilamina. Il polimero viene depurato in imbuto separatore in atmosfera di azoto, mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e quindi con acqua, e coagulato in acetone.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 13,5 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

100 parti in peso di polimero vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 1 parte di fenil-β-naftilamina, 2 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di acido laurilico, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela ottenuta viene vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata che ha le seguenti caratteristiche :

Carico di rottura	26 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	500 %
Modulo al 300% di allungamento	12 Kg/cm ²
Deformazione residua dopo rottura	8 %

Se, oltre agli ingredienti sopra menzionati, si aggiungono

M.P.I. S.P.A. - Via S. Felice 1 - 20122 Milano - Tel. 02/76001



50 parti in peso di norofumo HAF e la miscela viene vulcanizata nelle stesse condizioni, si ottengono le seguenti caratteristiche

Carico di rottura	210 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	540 %
Modulo al 300% di allungamento	80 Kg/cm ²
Deformazione residua dopo rottura	15 %

ESEMPIO 2

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio 1, impiegando 50 cm³ di cicloottadiene 1-5 anzichè 15 cm³. Il catalizzatore viene preformato come nell'esempio precedente, usando però anzichè l'alluminiodietilmonocloruro, 2 millimoli di alluminio trisile. In 4 minuti di polimerizzazione si ottengono 7,5 g di prodotto solido, amorfo all'esame con i raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

Il prodotto viene vulcanizzato con una mescola uguale a quella sopra riportata. Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche :

Carico di rottura	40,7 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	520 %
Modulo al 300% di allungamento	14,2 Kg/cm ²
Deformazione residua dopo rottura	4 %

ESEMPIO 3

Si opera come nell'esempio 1, usando però, nella preparazione del catalizzatore, anzichè alluminiodietilmonocloruro,

2 millimoli di 2-metil-1,4-di (diisobutilalluminio)-butano.

In 4 minuti di polimerizzazione si ottengono 8,5 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Esso viene vulcanizzato con una mescola uguale a quella dell'esempio 1. Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche :

Carico di rottura	51,5 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	540%
Modulo al 300% di allungamento	8,9 Kg/cm ²
Deformazione residua dopo rottura	15%

ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a -20°C, si introducono 350 cm³ di n-eptano anidro e 15 cm³ di cicloottadiene 1-5. Si fa circolare a 400 l/h una miscela gassosa contenente propilene ed etilene in rapporto molare 4 : 1. Il catalizzatore viene preparato a -20°C, sciogliendo 1,4 millimoli di triacetilacetato di vanadio in 30 cm³ di toluolo anidro e aggiungendo 7 millimoli di alluminiodiethylmonocloruro alla soluzione così ottenuta. Il catalizzatore così ottenuto viene sifonato nel reattore. Si continua ad alimentare e a scaricare la miscela gassosa a 400 l/h. Dopo 9 minuti la reazione viene interrotta. Si ottengono 7,5 g di prodotto solido, amorfo, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Esso viene vulcanizzato con la stessa mescola dell'esempio

1 e fornisce una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche :

Carico di rottura 25,7 Kg/cm²
Allungamento a rottura 600 %
Modulo al 300% di allungamento 12 Kg/cm²
Deformazione residua dopo rottura 17 %

ESEMPIO 5

Si opera come nell'esempio 1, eseguendo però a 25°C, anziché a -20°C, la preparazione del catalizzatore e la polimerizzazione. In 15 minuti si ottengono 4,5 g di prodotto solido, snorfo, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. Esso viene vulcanizzato come descritto nell'esempio 1. Il prodotto vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche :

Carico di rottura 40 Kg/cm²
Allungamento a rottura 520 %
Modulo al 300% di allungamento 15 Kg/cm²
Deformazione residua dopo rottura 10 %

Negli esempi precedenti si è descritta la preparazione di terpolimeri contenenti nelle macromolecole unità monomeriche di cicloottadiene 1-5, etilene e propilene.

E' ovvio tuttavia che tali esempi non devono intendersi come limitativi dell'ambito della presente invenzione in quanto, con lo stesso procedimento e con le stesse condizioni operative sopra descritte possono ottenersi copolimeri da

monomeri diversi da quelli usati negli esempi.

In luogo del cicloottadiene 1-5 si possono impiegare altri polieni o alchilpolieni ciclici non coniugati quali ad esempio cicloesadiene 1-4, cicloeptadiene 1-4, cicloottadiene 1-4, ciclodecadiene 1-6, ciclododecadiene 1-7, ciclododecatriene 1-5-9.

Possono essere impiegati anche alchilbicipolieni e, in particolare, alchilciclodiolefine non coniugate come ad esempio: 1-metilcicloesadiene 2-5; 1,2-dimetilcicloesadiene 2-5; 1-etilcicloesadiene 2-5; 1-metilcicloottadiene 1-5; 4-metilcicloottadiene 1-5. (1)

RIVENDICAZIONI

1. Copolimeri vulcanizzabili, sostanzialmente lineari, amorfi ad alto peso molecolare di polieni o alchilpolieni ciclici non coniugati, con etilene e con una o più alfa-olefine di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti insaturazione e in ciascuna delle quali sono contenute unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

2. Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, da un'alfa-olefina di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente

da 1 a 6 atomi di carbonio e da un poliene o alchilpoliene ciclico non coniugato scelto dal gruppo costituito da cicloesadiene 1-4, cicloeptadiene 1-4, cicloottadiene 1-5, cicloottadiene 1-4, ciclodecadiene 1-6, ciclododecadiene 1-7, ciclododecatriene 1-5-9, 1-metilcicloesadiene 2-5; 1-2 dimetilcicloesadiene 2-5; 1-etilcicloesadiene 2-5; 1-metilcicloottadiene 1-5, 4-metilcicloottadiene 1-5.

3. Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti da macro molecole contenenti unità monomeriche derivate da etilene, da una alfa-olefina di formula generale $R-CH-CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e da cicloottadiene 1-5.
4. Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti da macro molecole contenenti etilene, propilene e cicloottadiene 1-5.
5. Copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 4 contenenti meno del 20% in moli di poliene ciclico non coniugato.
6. Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri viene polimerizzata in fase liquida in presenza di un catalizzatore ottenuto da: a) composti di vanadio b) composti metallorganici dell'alluminio, la scelta dei rapporti tra i monomeri e le altre condizioni di polimerizzazione essendo tali da condurre alla formazione di copolimeri amorfi.
7. Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le

precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri viene polimerizzata in fase liquida in presenza di un catalizzatore ottenuto da : a) composti di vanadio solubili in idrocarburi b) composti metallorganici dell'alluminio, la scelta dei rapporti tra i monomeri e le altre condizioni di polimerizzazione essendo tali da condurre alla formazione di copolimeri amorfi.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da alogenuri e ossialogenuri di vanadio.

9. Procedimento secondo le rivendicazioni 6 e 8 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio scelti tra : tetracloruro di vanadio, tricloruro di vanadile, tetrabromuro di vanadio.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio in cui almeno una valenza del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato ad un gruppo organico.

11. Procedimento secondo le rivendicazioni 6 e 10 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio scelti tra : triacetilacetato, tribenzoilacetato di vanadio, diacetilacetato e alogenacetilacetato, triaccolati e alogenaccolati di vanadile, tetrafluorati, eterati, aminati del tri-, del tetracloruro di va-

nađio e del tricloriguro di vanadile e i' piridinati del tri-e
tetracloriguro di vanadio del tricloriguro di vanadile.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scelti nella classe costituita da : triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.

13. Procedimento secondo le rivendicazioni 6-12 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito da composti metallorganici dell'alluminio scelti tra : alluminio trialchili alluminio dialchilmonoclogenuri, alluminio monocahildialo genuri, composti alluminio alchelinici, composti alluminio alchilenici, complessi di detti composti alluminio organici con basi di Lewis.

14. Procedimento secondo le rivendicazioni 6 e 13 caratterizza to dal fatto che il catalizzatore è costituito da composti metallorganici dell'alluminio scelti tra : alluminio trie tile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, allumi nio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonocioduro, allumi nio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monostildicloruro, alluminio butenil dietile, alluminio isoesenildietile, 2-metil-1-4 di (diisobutil- alluminio)-butano, alluminio diisobutilmonocloruro com plessato con anisolo.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da : a) com-

- posti di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno ed azoto legato ad un gruppo organico o alogenuri o ossialogenuri di vanadio b) composti alluminio-organici contenenti alogeno.
16. Procedimento secondo le rivendicazioni 6 e 15 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da
- a) un composto scelto tra il triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenacetilacetato di vanadile, tetracloruro di vanadio, tricloruro di vanadile b) un dialchilnonoalogenuro di alluminio.
17. Procedimento secondo le rivendicazioni 6 e 15 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da
- a) tetracloruro di vanadio b) un dialchilcloruro di alluminio.
18. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra -80 e $+125^{\circ}\text{C}$.
19. Procedimento secondo le rivendicazioni 16 e 18 caratterizzato dal fatto che sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione sono effettuate a temperature comprese tra 0 e -80°C .

MONTECATINI
Società Anonima per l'Industria Chimica e Mineraria

Antonio Montecatini

20. Procedimento secondo le rivendicazioni 16 e 19 caratterizzato dal fatto che sia la preparazione del catalizzatore che la copolimerizzazione sono effettuate a temperature comprese tra -10 e -50°C .
21. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da triacetilacetato di vanadio, trialcolati di vanadile, alogenosalcolati di vanadile, operando a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di almeno un agente complessabile scelto tra eteri, tioeteri, ammine terziarie o fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un gruppo aromatico.
22. Procedimento secondo la rivendicazione 21 caratterizzato dal fatto che la quantità di agente complessabile è compresa tra 0.05 e 1 mole per mole di alluminioalchilalogenuro.+
23. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminiotrialchili e alogenuri o ossialogenuri di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio-trialchile e le moli del composto di vanadio essendo compreso tra 1 e 5 , preferibilmente tra 2 e 4 .
24. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetato di vana-

- dio, il rapporto tra le moli di alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetato di vanadio essendo compreso tra 2 e 20, preferibilmente 4 e 10.
25. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da alluminodietilmonofluoruro e triacetilacetato di vanadio, il rapporto molare tra l'alluminio dietilmonofluoruro e il triacetilacetato di vanadio essendo circa 20.
26. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di monomeri allo stato liquido ed in assenza di solvente inerte.
27. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte.
28. Procedimento secondo la rivendicazione 27 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte scelto tra butano, pentano, n-eptano, toluolo o xilolo o loro miscele.
29. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo.
30. Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo, con aggiunta periodica o continua dei componenti del catalizzatore al sistema e mantenendo costante il rapporto delle concentrazioni dei monomeri nella fase liquida.

31. Procedimento per la preparazione di un copolimero di un poliene ciclico non coniugato con etilene e propilene secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e propilene nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1 : 4.

32. Procedimento per la preparazione di un copolimero di un poliene ciclico non coniugato con etilene e butene-1 secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e butene-1 nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1 : 25.

33. Copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare ottenuti secondo le rivendicazioni da 6 a 29.

34. Impiego dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 5 e 33 nel campo degli elastomeri.

35. Impiego elastomerico dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 5 e 33 dopo vulcanizzazione con mescole comprendenti zolfo.

36. Gomme vulcanizzate ottenute dai copolimeri di cui alle rivendicazioni da 1 a 5 e 33.

(1) A pagina 16, riga 11, dopo le parole "cicloottadiene 1-5" aggiungere le parole : "Similmente invece di propilene si può impiegare nella copolimerizzazione una qualunque alfa olefina della formula generale $R-CH=CH_2$ (dove R è un ra-

4612.10

Messorelli
Comel

15-10-61
17-2-64

Motta Giulio
Sicafis Mazzanti
Alberto Veltroni
Guido Sartori

dicale alchilico con 2-6 atomi di carbonio) quale ad esem-
pio butene-1."

FC/cv Milano, 18.10.1961



MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Alberto Motta *Alberto Veltroni*



l'Ufficiale Rogante

[Handwritten signature]