

664 770

2188-01

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

14 NOV. 1962

TANNUCIST

B

Vos C

A

A²³¹

U392

08d

7/61

OLARE

RIZZO

OLO

CAP. COMM.	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	G.	V.	A.	D.	M.	P.	R.	S.
15	MILANO	A18509	5D611129								
20	15										

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE
DI COPOLIMERI OLEFINICI

Sentori designati: Matte Giulio
Valvassori Alberto
Santori Guido
Giannini Umberto

BOLLO ATTESTATO INTEGRATO

Annotazioni speciali

12 GIU. 1964

F.to ANGEL

3355/62 (1°) Completato

Arretrato woman all Ricci



2188701
684770

Descrizione del trovato avente per titolo:

"PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI COPOLIMERI/OLEFINICI"

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

La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di copolimeri di etilene e di almeno un'alfa olefina superiore, con una diolefina coniugata.

In particolare, la presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di terpolimeri dell'etilene con il propilene e con il butadiene.

Nei precedenti brevetti della richiedente era stata descritta la preparazione di copolimeri delle alfa-olefine con diolefine, impiegando certi catalizzatori preparati da composti di metalli di transizione e composti metallo-alchilici, in particolare alluminio-alchilici.

I prodotti così ottenuti, pur essendo costituiti da copolimeri e non da miscele meccaniche di omopolimeri, forniscono per vulcanizzazione elastomeri aventi proprietà non sempre soddisfacenti per tutti i diversi impieghi tecnologici e particolarmente in quei casi in cui siano richiesti bassi valori della deformazione permanente dopo rottura e del modulo elastico.

I prodotti ottenuti mostravano, in generale, deformazione permanente dopo rottura superiore al 50% e modulo al 300%

di allungamento piuttosto elevato.

Queste proprietà non soddisfacenti dei profetti vulcanizzati erano probabilmente dovute ad una cattiva distribuzione delle insaturazioni lungo le macromolecole del copolimero.

Si può infatti ritenere che alcune macromolecole, costituenti i copolimeri ottenuti con i processi sopra indicati, fossero particolarmente ricche di insaturazione rispetto alla composizione media del prodotto grezzo ottenuto, mentre altre macromolecole possedevano un contenuto di doppi legami molto basso.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione che impiegando nella polimerizzazione delle diolefine con etilene e con almeno un'alfa-olefina superiore, sistemi catalitici costituiti dal prodotto di reazione tra composti di vanadio solubili in idrocarburi e particolari composti alluminici organici è possibile ottenere dei copolimeri i quali, dopo vulcanizzazione, forniscono elastomeri aventi migliorate caratteristiche meccaniche.

I prodotti di copolimerizzazione ottenuti con il procedimento della presente invenzione possono essere definiti di composizione omogenea.

Ciò significa che essi presentano una omogenea distribuzione delle insaturazioni lungo le catene polimeriche senza addensamenti o rarefazioni come si verificava nei

copolimeri simili, ottenuti con la tecnica nota.

Una conferma della omogeneità dei copolimeri è data appunto dalla facilità di ottenere prodotti ben vulcanizzati, i quali si caratterizzano soprattutto per valori assai bassi della deformazione residua a rottura e del modulo elastico. Si è, in pratica, constatato che vulcanizzando dei copolimeri butadiene-etilene-propilene ottenuti con il procedimento secondo la presente invenzione si ottengono elastomeri aventi deformazioni permanenti a rottura, dopo il primo ciclo, misurate secondo le norme ASTM D 412/51 T inferiori al 30% e moduli al 300% inferiori a 30 Kg/cm².

Questi sorprendenti e vantaggiosi risultati vengono raggiunti secondo la presente invenzione, impiegando nella copolimerizzazione sistemi catalitici costituiti dal prodotto di reazione tra composti di vanadio solubili in idrocarburi e composti alluminio-organici in cui tutte le valenze del metallo, o almeno parte di esse, sono saturate da gruppi organici contenenti una insaturazione.

Risultati particolarmente vantaggiosi si ottengono quando questi gruppi insaturi contengono da 2 a 10 atomi di carbonio.

Al gruppo di composti metallorganici dell'alluminio sopra specificato appartengono, ad es.:

alluminio trivinile, alluminio triallile, alluminio tributenile, alluminio dialchilmonovinile, alluminio dialchil (4 me-

tilpentenile), alluminio dialchilbutenile, alluminio dialchilottenile, alluminio dialchilstirile,

alluminio dialchilesenile. A questa classe di composti appartengono in particolare i seguenti derivati metallorganici di alluminio: alluminio dietilmonovinile, alluminio diisobutil (4 metil-pentenile), alluminio dietilbutenile, alluminio diesil ottenile, alluminio diisobutilstirile, alluminio dietilesenile, alluminio diisobutilesenile.

Possono essere anche impiegati i monoalogenuri dei composti alluminio alchenilici sopra specificati, come ad esempio il monocloruro di diallil alluminio, il monocloruro di alchil (4 metil pentenil) alluminio, il monocloruro di alchil butenil alluminio. In particolare si possono impiegare il monocloruro di isobutil(4 metil pentenil) alluminio, il monocloruro di etil butenil alluminio.

Nella preparazione dei catalizzatori impiegabili nel processo secondo la presente invenzione, si utilizzano composti di vanadio solubili in idrocarburi, tra questi sono preferibilmente impiegati gli alogenuri e gli ossialogenuri di vanadio, come ad esempio il tetracloruro di vanadio, il trichloruro di vanadile e il tetrabromuro di vanadio.

Possono anche venire impiegati nella preparazione del catalizzatore gli ortovanadati di alchile o gli acilacetoni di vanadio o di vanadile, come ad esempio ortovanadato di etile, di propile, di butile, di tert. butile di 2 etilcile



e triacetilacetato di vanadio e diacetilacetato di vanadilo.

Quando nella preparazione del catalizzatore vengono impiegati composti appartenenti a quest'ultimo tipo, è necessario che il composto alchenilico di alluminio contenga un alogenuro.

Possano anche essere impiegati, nella preparazione del catalizzatore, gli alogeno alcoolati di vanadilo o alogeno acetilacetati di vanadilo. In questo caso, nella preparazione del catalizzatore può essere impiegato sia un composto metallorganico di alluminio, appartenente alla classe sopra specificata privo di alogeni sia un composto alogenato.

Il rapporto molare tra un composto di alluminio e composto di vanadio può variare tra 3 e 30 preferibilmente tra 4 e 20 nel caso si impieghi un composto di vanadio non contenente alogeno.

Qualora si impieghino invece composti di vanadio alogenati il rapporto Al/V è compreso tra 1 e 10 preferibilmente tra 2 e 5.

Le alfa-olefine impiegabili, assieme ad etilene e alle diolefine nel processo di copolimerizzazione secondo la presente invenzione sono definite dalla formula generale

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ dove R è un gruppo alchilico avente da 1 a 6 atomi di carbonio.

Risultati particolarmente vantaggiosi si ottengono impiegando

propilene o butene-1.

Le diolefine da impiegare nella copolimerizzazione vengono preferibilmente scelte dal gruppo costituito da butadiene, isoprene, pentadiene-1,3 o esadiene-1,3.

Risultati particolarmente vantaggiosi si ottengono nella preparazione di copolimeri dell'etilene con propilene (o butene-1) e butadiene.

Il processo di copolimerizzazione oggetto della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese tra -80 e $+125^{\circ}\text{C}$.

I migliori risultati dal punto di vista delle proprietà del copolimero ottenuto si hanno però quando la copolimerizzazione venga condotta a temperature inferiori a quelle ambiente, preferibilmente comprese tra 0 e -50°C .

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico, alifatico o aromatico costituito ad esempio da butano, pentano, n-eptano, toluolo o xilolo o loro miscele.

Produzioni di copolimero particolarmente elevate possono essere realizzate qualora la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di solventi inerti, impiegando i monomeri stessi allo stato liquido, ossia, nel caso che si debbano preparare terpolimeri, in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-olefina e di diolefina coniugata da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione, è conveniente fare sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante, o per lo meno 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 la miscela di monomeri a composizione costante ed operando con elevate velocità spaziali.

I componenti del catalizzatore o il catalizzatore già preformato possono essere alimentati continuamente durante la polimerizzazione.

Il sistema catalitico può essere preparato in assenza dei monomeri, oppure in presenza di tutti i monomeri quando si opera in continuo. Qualora invece si operi in modo discontinuo e si prepari il catalizzatore in presenza dei monomeri, da essi devono essere escluse le diolefine, cioè il catalizzatore deve essere preparato in presenza dei soli monomeri olefinici.

Variando la composizione della miscela di monomeri, si può variare entro larghi limiti la composizione dei copolimeri.

In genere risulta conveniente introdurre nelle catene polimeriche quantità di diene inferiori al 20% in moli.

Nel caso si vogliano ottenere copolimeri amorfi di una diolefina con etilene e propilene è bene mantenere nella fase

liquida reagente un rapporto tra le concentrazioni molari di etilene e di 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.

I copolimeri ottenuti con il processo della presente invenzione risultano completamente amorfi all'esame ai raggi X.

All'esame infrarosso essi mostrano, nel caso dei copolimeri con butadiene, la banda di assorbimento a $10,35 \mu$ dovuta al concatenamento 1,4 trans del butadiene. Sono anche presenti in piccola quantità insaturazioni di tipo vinilico e insaturazioni dovute al concatenamento 1,4 cis delle unità monomeriche di butadiene.

I copolimeri grezzi, ottenuti mediante il procedimento della presente invenzione possono essere vulcanizzati con i metodi normalmente impiegati per le gomme insature e conservano ancora quelle caratteristiche di elevata resistenza all'invecchiamento e all'ossidazione che sono peculiari degli elastomeri costituiti da copolimeri sostanzialmente saturi.

MONTEDISON
Società per l'Industria Petroli e Chimica
A. F. 1940

Robert



Impiegando il processo oggetto del presente trovato è quindi possibile produrre nuovi copolimeri grezzi aventi molto interessanti proprietà elastomeriche che risultano vulcanizzabili con i metodi normalmente usati nell'industria della gomma.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri della presente invenzione possono essere impiegati vantaggiosamente, date le loro elevate caratteristiche meccaniche, nella preparazione di articoli vari, quali ad es. oggetti sagomati, tubi ecc.

ESEMPIO I

L'apparecchio di reazione è costituito da un cilindro di vetro, della capacità di 750 cm^3 , avente un diametro di 5,5 cm, munito di agitatore e tubi d'ingresso e d'uscita per i gas. Il tubo per l'ingresso dei gas arriva fino al fondo del cilindro e termina con un setto poroso. Lo scarico dei gas avviene attraverso un refrigerante a serpentino raffreddato a -35°C mediante una miscela metanolo- CO_2 .

L'apparecchio è termostatato a -20°C ; si introducono 350 cm^3 di n-eptano anidro e 0,175 moli (15 cc) di butadiene 1,3.

Si matura tale solvente facendo passare, ad una velocità di 100 ml/h, una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 3:1.

Il catalizzatore viene preformato a -20°C , aggiungendo 12 milliacidi di alluminio diisobutile (4-metil-pentene-1-ile)

ad una soluzione contenente 4 millimoli di tetracloruro di vanadio in 30 cm³ di n-eptano anidro.

Il catalizzatore così preparato viene sifonato nel reattore mediante contropressione di azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa ad una velocità spaziale di 100 Nl/h. Dopo 10 minuti dall'aggiunta del catalizzatore la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,2 g di antiossidante (fenil-beta-naftilamina). Il prodotto viene depurato in imbuto separatore in atmosfera di azoto, mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e acqua, e infine coagulato in un eccesso di acetone. Dopo essiccamento in vuoto, si ottengono 5 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

Nello spettro infrarosso del prodotto sono presenti le bande dovute alla presenza di doppi legami interni, attribuibili ad unità monomeriche di butadiene polimerizzato con concatenamento 1-4. Sono anche presenti, in piccola quantità, insaturazioni di tipo vinilico (banda a 1640 cm⁻¹).

100 parti in peso del terpolimero etilene-propilene-butadiene, vengono mescolate su un mescolatore a rulli da laboratorio, con una parte di fenil-beta-naftilamina, due parti di acido laurilico, cinque parti di ossido di zinco, due parti di zolfo, una parte di tetrametiltiuracoldicloruro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela ottenuta è vulcanis-

zato in pressa per 30 minuti a 150°C, e fornisce una lastra
vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

- Carico di rottura	60 Kg/cm ²
- Allungamento a rottura	800 %
- Modulo al 300%	17 Kg/cm ²
- Deformazione residua a rottura	20 %

Le caratteristiche del copolimero vulcanizzato sono state
determinate in questo e negli esempi seguenti secondo le nor-
me ASTM D 412/51 T a 25°C

ESEMPIO 2

Si opera come nell'esempio 1, usando però come alluminio
selenito, 12 millimoli di alluminio dietilbuten-1-ile.

In 10 minuti di polimerizzazione si ottengono 3,9 g di pro-
dotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un
elastomero ^{non} vulcanizzato. L'analisi infrarossa mostra la
presenza di unità butadieniche a concatenamento 1-4 trans.

La vulcanizzazione del prodotto viene eseguita come descrit-
ta nell'esempio 1.

Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche:

- Carico di rottura	51 Kg/cm ²
- Allungamento a rottura	750 %
- Modulo al 300%	13 Kg/cm ²
- Deformazione residua a rottura	24 %

Si opera come nell'esempio 1, usando però, come alluminio

inf. 98-3-62

alchenile, invece dell'alluminio diisobutil-4-metilpenten-1-ile, 12 millimoli di alluminio di-n-esil-n-otten-1-ile.

La polimerizzazione viene fatta durante 11 minuti. Si ottengono 4,5 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'analisi infrarossa mostra la presenza di unità butadieniche a concatenamento 1-4 trans.

La vulcanizzazione viene eseguita come descritto nell'esempio I. Il vulcanizzato presenta le seguenti caratteristiche:

- Carico di rottura	47 Kg/cm ²
- Allungamento a rottura	820 %
- Modulo al 300%	11 Kg/cm ²
- Deformazione residua a rottura	26 %

ESEMPIO 4

Si opera nelle stesse condizioni dell'esempio I, ma si usa nella preparazione del catalizzatore l'alluminio diisobutile esen-3-ile, anziché l'alluminio diisobutile 4 metil penten-1-ile. Nell'apparecchio di reazione contenente cc 350 di n-eptano, saturati alla temperatura di -20°C, con una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 3:1, si introducono moli 0,175 (cc15) di butadiene 1,3.

Il catalizzatore è preparato alla temperatura di -20°C per miscelazione di una soluzione di 4 millimoli di ossicloruro di vanadio in 30 cm³ di n-eptano con 12 millimoli di alluminio diisobutile esen-3-ile.

Autore



Il catalizzatore/introdotta nell'apparecchio di reazione dopo circa un minuto dalla sua preparazione. Si continua ad alimentare la miscela etilene-propilene con una portata di 100 NL/h.

Dopo 12 minuti dall'introduzione del catalizzatore si interrompe la reazione per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenente g 0,4 di antiossidante (fenilnaftilamina).

Il prodotto isolato e depurato secondo quanto indicato nell'esempio I, ammonta a g 5,5 di solido bianco, di aspetto gommoso, amorfo all'esame con i raggi X. Esso ha una viscosità intrinseca, misurata in tetralina a 135°C, uguale a 2,1 ed è completamente estraibile con n-esano bollente.

Nello spettro infrarosso di tale prodotto appare la banda delle insaturazioni a 10,35 μ , dovuta al concatenamento 1,4 trans delle unità di butadiene.

100 parti in peso del terpolimero etilene-propilene-butadiene vengono mescolati in un mescolatore a cilindri da laboratorio con 1 parte di fenil-buta-naftilamina, 2 parti di acido laurilico, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di zolfo, 1 parte di tetrametiltiuram disolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo.

La miscela viene quindi vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C, dalla lancia vulcanizzata vengono ricavati i provini per il saggio ASTM D 412-51 T, ottenendosi i se-

guenti valori, determinati a 25°C:

carico di rottura	45 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	550 %
Modulo al 300% di allungamento	12,5 Kg/cm ²
Deformazione residua dopo rottura	16 %

R I V E N D I C A Z I O N I

- 1) Procedimento per la preparazione di copolimeri amorfi, vulcanizzabili, sostanzialmente lineari di una diolefina coniugata con etilene e con almeno un'alfa olefina superiore caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un sistema catalitico costituito dal prodotto di reazione tra un composto di vanadio solubile in idrocarburi e un composto metallorganico di alluminio in cui almeno una valenza dell'alluminio è saturata da un gruppo idrocarburico contenente una insaturazione, almeno una delle valenze del vanadio e/o delle valenze residue dell'alluminio essendo saturata da un atomo di alogeno.
- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore derivati metallorganici dell'alluminio in cui tutte le valenze dell'alluminio sono saturate da gruppi idrocarburici contenenti una insaturazione.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del cata-

lizzatore derivati metallorganici dell'alluminio in cui due valenze dell'alluminio sono saturate da gruppi idrocarburi- ci contenenti una insaturazione, la rimanente valenza essen- do saturata da un alogeno.

- 4) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del cata- lizzatore derivati metallorganici dell'alluminio nei qua- li almeno tutte meno una delle valenze dell'alluminio so- no saturate da gruppi idrocarburi- ci contenenti una insa- turazione, parte delle rimanenti valenze essendo satura- te da gruppi idrocarburi- ci saturi e/o parte da atomi di alogeno.
- 5) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratteriz- zato dal fatto che il composto metallorganico di allumi- nio è scelto dal gruppo costituito da alluminio trivinili- le, alluminio triallile, alluminio tributenile, alluminio- dialchilmonovinile, alluminio dialchil (4 metil-pentenile), alluminio dialchil butenile, alluminio dialchil ottenile, alluminio dialchilstirile, alluminio dialchilesenile.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico di alluminio è scelto dal gruppo costituito da alluminio trivinile, al- luminio triallile, alluminio tributenile, alluminio dic- hil monovinile, alluminio dialchil (4 metil-pentenile), alluminio dietil butenile, alluminio dietil ottenile,

alluminio dietilesenile, alluminio diisobutilesenile.

- 7) Procedimento secondo le rivendicazioni 1, 3 e 4 caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico di alluminio è scelto dal gruppo costituito da: monocloruro di diallilalluminio, monocloruro di alchil(4 metil pentenil)alluminio, monocloruro di alchil butenil alluminio.
- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico di alluminio è scelto dal gruppo costituito da: monocloruro di diallil alluminio, monocloruro di isobutil(4 metil pentenil)alluminio, monocloruro di etilbutenil alluminio.
- 9) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il composto di vanadio è scelto dal gruppo costituito da alogenuri e ossialogenuri di vanadio, ortovanadati di alchile, acetilacetoni di vanadio e di vanadile, alogeno alcolati di vanadile e alogeno acilacetoni di vanadile.
- 10) Procedimento secondo la rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che il composto di vanadio è scelto dal gruppo costituito da tetracloruro di vanadio, tetrabromuro di vanadio, tricloruro di vanadile, ortovanadato di etile, di propile, di butile, di tert. butile, di 2 etilesile, triacetilacetato di vanadio, diacetil-

Scritto per l'Instituto Politecnico e Chimico

acetato di vanadile, alogeno alcoolati di vanadile, alogeno acetilacetoni di vanadile.

- 11) Procedimento secondo le rivendicazioni 1, 3, 4 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti dalla classe costituita da ortovanadati di alchile, acetilacetoni di vanadio o di vanadile.
- 12) Procedimento secondo la rivendicazione 11 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto di alluminio e composto di vanadio varia tra 3 e 30 preferibilmente tra 4 e 20.
- 13) Procedimento secondo le rivendicazioni 1, 2, 3, 4 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti dalla classe costituita da alogenuri e ossiallogenuri di vanadio, alogeno alcoolati e alogeno acetilacetoni di vanadile.
- 14) Procedimento secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto di alluminio e composto di vanadio è compreso tra 1 e 10 preferibilmente tra 2 e 5.
- 15) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 14, caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra -80 e $+125^{\circ}\text{C}$.
- 16) Procedimento secondo la rivendicazione 15 caratterizza-

to dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra 0 e -50°C.

17) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 16 caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta in presenza di solventi idrocarburici scelti dalla classe costituita da idrocarburi aromatici, alifatici o loro miscele.

18) Procedimento secondo la rivendicazione 17 caratterizzata dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta in presenza di solventi idrocarburici scelti dalla classe costituita da butano, n-eptano, toluolo, xilolo o loro miscele.

19) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 16, caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta impiegando, in assenza di solventi inerti, i monomeri allo stato liquido.

20) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 14 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico viene preparato in assenza dei monomeri da polimerizzare.

21) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 16 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico viene preparato in presenza dei monomeri olefinici.

22) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 21 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 molare tra le concentrazioni nella fase liquida.

23) Procedimento secondo una o più delle precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che si polimerizza una miscela di monomeri costituita da etilene, propilene e butadiene 1,3.

24) Procedimento secondo la rivendicazione 23, caratterizzato dal fatto che il rapporto tra le concentrazioni molariche di etilene e propilene nella fase liquida reagente è inferiore o al massimo uguale a 1:4.

25) Copolimeri amorfi, vulcanizzabili, di una diolefina con almeno coniugata con etilene e con un'alfa-olefina superiore ottenuti con il procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 24.

26) Copolimeri amorfi, vulcanizzabili di butadiene 1,3 con etilene e propilene ottenuti con il procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 1 a 24.

27) Copolimeri secondo le rivendicazioni 25-26 caratterizzati dal fatto che contengono meno del 20% in moli di diene.

28) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo la rivendicazione 25

29) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo la rivendicazione 26

30) Articoli sagomati, fogli, tubi ecc. costituiti da o
contenenti gli elastomeri secondo le rivendicazioni
28 e 29.

FC/fg

Milano, - 5 DIC. 1961



MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Alberto Morini *Alberto Morini Ferreri*



L'Ufficiale *[Signature]*