

236

N. DI BREVETTO	N. DI DOMANDA
780426	U 392/A



MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
UFFICIO CENTRALE BREVETTI

INVENZIONE INDUSTRIALE

15 LUG 1967

780426

CD 780426	CAROL. TRASFERITA	M VERBALE	DATA PRES. DOMANDA
1	MILANO	20	20 2 62 11 22 11

20015

TITOLARE MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

IND. TIT. LARGO GUIDO DONEGANI 1.4 MILANO

TITOLO PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE
DI COPOLIMERI OLEFINICI

INV. DES. NATTA GIULIO, VALVASSORI ALBERTO
SARTORI GUIDO E GIANNINI UMBERTO

ANN. SPEC. PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO
N. 664770 RICHIESTO IL 5.12.61
E CONCESSO IL 12.6.64

Registro A N. d'ord. 20682



CAMERA DI COMMERCIO, INDUSTRIA E AGRICOLTURA DI MILANO

SERVIZIO DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

COPIA DEL VERBALE DI DEPOSITO PER BREVETTO D'INVENZIONE INDUSTRIALE

(Art. 21 del R. D. 5-2-1940 n. 244)

L'anno 1962 il giorno venti del mese di febbraio
 alle ore undici e minuti ventidue

la Ditta MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
~~ISQAR~~

di nazionalità italiana con sede in Milano
~~reale~~

Via Largo G. Donegani 1/2 a mezzo mandatario ---
 ed elettivamente domiciliat agli effetti di legge a Milano - Via Largo G. Donegani 1/2
 presso se stessa

ha presentato a me sottoscritto:

- Domanda, in bollo da L. 200, di BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE avente per

TITOLO:

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI COPOLIMERI OLEFINICI

(1° complementivo alla domanda di brevetto principale dep.

il 5/12/1961, n° dep. verb. 18.509)

- Descrizione in triplo (di cui due in bollo da L. 50) di n. 17 pagine di scrittura.
- ~~Disegni~~ Disegni ~~in triplo~~ in triplo
- ~~Atto di proprietà~~ Atto di proprietà ~~di invenzione~~ di invenzione ~~di invenzione~~ di invenzione
- ~~Atto di proprietà~~ Atto di proprietà ~~di invenzione~~ di invenzione ~~di invenzione~~ di invenzione
- ~~Atto di proprietà~~ Atto di proprietà ~~di invenzione~~ di invenzione ~~di invenzione~~ di invenzione
- ~~Atto di proprietà~~ Atto di proprietà ~~di invenzione~~ di invenzione ~~di invenzione~~ di invenzione
- ~~Atto di proprietà~~ Atto di proprietà ~~di invenzione~~ di invenzione ~~di invenzione~~ di invenzione
- Attestazione di versamento (sul c/c postale n. 1/13984 intestato all'Ufficio del Registro di Roma) di L. 19.000 emesso dall'Ufficio Post. di Milano 38292 in data 20/2/1962 n. 46
- Attestazione di versamento (sul c/c post. n. 1/13984 intestato all'Ufficio Centrale Brevetti - Roma) di L. 100 emesso dall'Ufficio Post. di Milano 38292 in data 21/11/1961 n. 50
- Riassunto in duplo. (con diff. visione pubbl. e stampa)

N° Ministeriale 1632

La domanda, le descrizioni ed i disegni sopraelencati sono stati firmati dal richiedente, e da me controfirmati e bollati col timbro d'ufficio.

Il Depositante
Gallaroli



L'UFFICIALE ROGANTE

Gaio Zamboni

Per copia conforme all'originale

PER DELEGA DEL PRESIDENTE

Il Capo dell'Ufficio Credito Finanza e Borsa
 (dott. Antonio Mandelli)



780426
N 3355-82

U.392/a

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di copolimeri olefinici"

1° Completivo ~~alla domanda di~~ brevetto principale) ^{n. 664770} deposita-

to il 5.12.61 ~~col numero di deposito provvisorio 18.509~~

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

La presente invenzione ha per oggetto un procedimento per
la preparazione di copolimeri sostanzialmente lineari, ad
alto peso molecolare, dell'etilene, o di una alfa olefina
superiore, con una diolefina coniugata.

Nella ~~domanda di~~ ^{n. 664770} brevetto principale, a nome della Richie-
dente, ^{richiesta} depositata il 5.12.1961 ~~con il numero di deposito prov-~~

~~visorio 18.509~~ si è descritto un procedimento per la pre-
parazione di terpolimeri da monomeri insaturi, in particola-
re terpolimeri di etilene con un'alfa olefina superiore e
con una diolefina coniugata, mediante l'impiego di un cata-
lizzatore costituito dal prodotto di reazione tra un composto
di vanadio solubile in idrocarburi e un composto alluminio-
organico in cui almeno una valenza dell'alluminio è satura-
ta da un gruppo idrocarburico contenente una insaturazione.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che con
l'impiego di questo sistema catalitico si possono ottenere
non solo terpolimeri quali quelli sopra specificati, ma an-
che copolimeri di etilene, o di un'alfa olefina superiore,

con una diolefina coniugata.

Analogamente ai terpolimeri descritti nella domanda di brevetto principale, anche i copolimeri ora ottenuti mostrano una grande omogeneità di struttura, nel senso che le singole unità monomeriche si succedono con regolarità e uniformità lungo le catene delle macromolecole e, di conseguenza, le insaturazioni dovute alle unità diolefiniche susseguentesi nella catena risultano omogeneamente distribuite. Ciò facilita, in particolare, l'ottenimento da questi copolimeri di prodotti vulcanizzati aventi buone caratteristiche meccaniche.

Le diolefine coniugate che possono essere copolimerizzate con etilene o con un'alfa olefina superiore (preferibilmente avente fino a 6 atomi di carbonio) sono ad esempio rappresentate da: butadiene, isoprene, pentadiene 1,3, esadiene 1,3, eptadiene 1,3 ecc.

Particolare interesse mostrano, tra i copolimeri ottenuti a partire da monomeri appartenenti al gruppo ora considerato, i copolimeri etilene-butadiene. Questi copolimeri possono essere amorfi o cristallini secondo il contenuto di unità monomeriche di etilene.

Essi non presentano cristallinità di tipo polietilenico finché il contenuto di etilene non supera il 70% in moli, mentre risultano cristallini per tenori superiori di unità etileniche.

Sono possibili vari impieghi dei copolimeri ottenuti secondo il procedimento della presente invenzione, come ad es. nella preparazione di manufatti vari, quali ad es. articoli sagomati, fogli, lastre ecc. e nella preparazione di mescole con gomma naturale o sintetica.

I copolimeri amorfi sono particolarmente interessanti in quanto essi sono adatti a fornire, per vulcanizzazione, elastomeri aventi buone proprietà meccaniche.

L'analisi all'infrarosso dei copolimeri etilene-butadiene ottenuti con il procedimento della presente invenzione, rivela la presenza di doppi legami interni, dovuti al concatenamento 1-4 delle unità butadieniche, e contemporaneamente rivela la presenza di sequenze metileniche (bande tra 13,4 e 13,8 micron). Sono anche presenti in piccole quantità insaturazioni di tipo vinilico.

I catalizzatori impiegati nel processo della presente invenzione sono gli stessi descritti nella domanda di brevetto principale.

Essi sono cioè 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 idrocarburi contenenti una insaturazione.

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

bonio.

Al gruppo di composti metallorganici dell'alluminio sopra specificato appartengono, ad es.: alluminio trivinile, alluminio triallile, alluminio ^{tributenile} ~~tributile~~, alluminio dialchilmonovinile, alluminio dialchil(4metilpent^{enile} ~~enile~~), alluminio dialchilbutenile, alluminiodialchilottenile, 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} ~~pentile~~), alluminio dietilbutenile, alluminio diesil ottenile, alluminio diisobutilesenile.

Possano essere anche impiegati i monoalogenuri dei composti alluminio alchenilici sopra specificati, come ad esempio il monocloruro di diallilalluminio, 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 tricloruro di vanadile e il tetra bromuro di vanadio.



Possone 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 etilesi-
le e triacetilacetato di vanadio e diacetilacetato di vanadile.

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

Possone anche essere impiegati, nella preparazione del catalizzatore, gli alogeno alcolati di vanadile o alogeno
acetilacetati di vanadile.

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 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.

Il processo di copolimerizzazione oggetto della presente in-

venzione può essere condotta a temperature comprese tra -80 e +125°C.

La copolimerizzazione può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico, cicloalifatico o aromatico, come ad esempio butano, pentano, n-eptano, cicloesano, toluolo 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.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione, è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuto costante, o per lo meno il più possibile costante il rapporto tra le concentrazioni di monomeri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida reagente.

A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo.

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, quando si opera in continuo, in presenza dei monomeri da copolimerizzare.

L'invenzione verrà ora illustrata negli esempi seguenti.

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione consiste di un cilindro di vetro della capacità di 750 cm^3 , avente un diametro di 5,5 cm, munito di tubo per l'adduzione dei gas, di agitatore meccanico e di guaina termometrica. Lo scarico dei gas avviene attraverso un refrigerante a serpentino raffreddato a -35°C mediante una miscela metanolo- CO_2 .

Il tubo per l'adduzione dei gas arriva fino al fondo del recipiente e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm).

L'apparecchio è termostato a -20°C ; si introducono 140 cm^3 di n-pentano anidro e 90 cm^3 di butadiene 1-3 liquido.

Dal tubo per l'adduzione dei gas si fa entrare una lenta corrente di una miscela gassosa equimolare di etilene radioattivo e azoto, che viene fatta circolare ad una velocità di circa 30 ml/h . Il catalizzatore viene preparato a parte, in atmosfera di azoto, alla temperatura di -20°C , per miscelazione di una soluzione di 2 millimoli di VCl_4 in 30 cm^3 di n-pentano con 5 millimoli di alluminio diisobutil(4-metilpenten-1-ile). Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo circa 1 minuto dalla sua preparazione.

Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-azoto con una portata di circa 30 ml/h . Dopo 40 minuti dalla introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm^3 di metanolo contenente

0,2 g di fenil-beta-naftilamina.

Il prodotto viene depurato per successivi trattamenti con acido cloridrico acquoso e acqua. Infine il prodotto viene completamente coagulato con eccesso di una miscela acetone-metanolo.

Il prodotto, seccato nel vuoto, ammonta a 11 g di solido bianco di aspetto gommoso e risulta completamente amorfo all'esame con i raggi X.

L'analisi radiochimica rivela un contenuto in etilene pari al 40% in moli. Nello spettro infrarosso sono presenti le bande dovute alla presenza di doppi legami interni, attribuibili ad unità monomeriche di butadiene polimerizzato con concatenamento 1-4 e bande tra 13,4 e 13,8 micron, dovute alla presenza di sequenze metileniche.

Sono anche presenti in piccole quantità insaturazioni di tipo vinilico (banda a 11 micron).

100 parti in peso di copolimero etilene-butadiene sono mescolate, su un mescolatore a cilindri da laboratorio, con una parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di acido laurilico, 5 parti di ossido di zinco, 2 parti di zolfo, 1 parte di tetrametiluramedisolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela ottenuta è vulcanizzata in pressa per 30 minuti a 150°C, e si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche, determinate secondo le norme ASTM D 412/51 T:

MONT ECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Capo



- carico di rottura	46 Kg/cm ²
- allungamento a rottura	410 %
- modulo al 300% di allungamento	13 Kg/cm ²
- allungamento residuo dopo rottura	16 %

ESEMPIO 2

Nell'apparecchio descritto nell'es. 1, termostato a -20°C, si introducono 140 cm³ di n-eptano anidro e 90 cm³ di butadiene liquido.

Dal tubo per l'adduzione del gas si fa entrare una corrente di etilene radioattivo, che viene fatto circolare ad una velocità di circa 60 Nl/h.

Il catalizzatore viene preparato a parte, in atmosfera d'azoto, alla temperatura di -20°C, per miscelazione di una soluzione di 2 millimoli di VCl₄, in 30 cm³ di n-eptano, con 5 millimoli di alluminio dietil-buten-1-ile. Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo circa un minuto dalla sua preparazione. Si continua ad alimentare l'etilene con una portata di circa 60 Nl/h. Dopo 30 minuti dalla introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenente 0,2 g di antiossidante (fenil-beta-naftilamina). Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto esso ammonta a 18 g, ed è un solido bianco.

L'analisi radiochimica rivela un contenuto in etilene pari

all'84% in moli. L'analisi mediante raggi X rivela la presenza di bande di cristallinità, dovute a lunghe sequenze metileniche. Nello spettro infrarosso del prodotto sono presenti le bande dovute alla presenza di doppi legami interni, attribuibili ad unità monomeriche di butadiene⁽¹⁾ con concatenamento 1-4, e bande tra 13,4 e 13,8 micron, dovute alla presenza di sequenze metileniche. Sono anche presenti in piccola quantità insaturazioni di tipo vinilico (banda a 11 micron).

ESEMPIO 3

In un'autoclave da 600 cm³, previamente⁽²⁾ si introducono 80 g di butadiene e si porta la pressione a 8 atmosfere con etilene.

In un palloncino da 100 cm³ si prepara in corrente di azoto il catalizzatore, mediante miscelazione di una soluzione di 4 millimoli di tetracloruro di vanadio in 20 cm³ di n-eptano anidro con una soluzione di 10 millimoli di alluminio dietil buten-1-ile in 20 cm³ di n-eptano anidro.

Il catalizzatore così preformato viene aspirato in una bombolina e di qui iniettato nell'autoclave mediante contro-pressione d'azoto. La pressione in autoclave arriva a 14 atm, la temperatura incomincia a salire lentamente. Si lascia che la pressione scenda fino a 13 atm e quindi la si mantiene a tale valore mediante introduzione di etilene. La temperatura sale lentamente e quando essa raggiunge 60°C,

la reazione viene interrotta mediante introduzione di 20 cm³ di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-beta-naffilamina. Dopo sfiatamento e apertura dell'autoclave il polimero 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 sotto vuoto si ottengono 15 g di prodotto solido, bianco. L'esame infrarosso mostra bande dovute alla presenza di doppi legami interni, attribuibili ad unità di butadiene polimerizzato con concatenamento 1-4, e bande tra 13,4 e 13,8 micron, dovute alla presenza di sequenze metilene.

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

- 1) Procedimento per la preparazione di copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, di una diolefina coniugata con etilene o con 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 catalizzatore derivati metallorganici dell'alluminio in cui due valenze dell'alluminio sono saturate da gruppi idrocarburici contenenti una insaturazione, la rimanente valenza essendo saturata da un alogeno.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratteriz-

zato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore derivati metallorganici dell'alluminio nei quali almeno una delle valenze dell'alluminio è saturata da un gruppo idrocarburico contenente una insaturazione, le rimanenti valenze essendo saturate da gruppi idrocarburici saturi e/o da atomi di alogeno.

5) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 caratteriz-

zato dal fatto che il composto metallorganico di alluminio è scelto dal gruppo costituito da alluminio trivinile, alluminio triallile, alluminio tributenile, alluminio dialchilmonovinile, alluminio dialchil (4 metil-pentenile), alluminio dialchil butenile, alluminio dialchilottenile, alluminio dialchilstirile, alluminio dialc-

MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



esemile.

- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il composto metallorganico di alluminio è scelto dal gruppo costituito da alluminio trivinile, alluminio triallile, alluminio tributenile, alluminio dietil monovinile, alluminio diisobutil(4 metil-pentenile), alluminio ^{dietyl}butenile, alluminio diesil ottenile, alluminio diisobutil esenile.
- 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, acilacetoni di vanadio e di vanadile, alogenocalcolati 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 etile, triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogeno alcoolati di vanadile, alogeno acetilacetati 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, acilacetati 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 e 4 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti dalla classe costituita da alogenuri e ossialogenuri di vanadio, alogeno alcoolati e alogeno acilacetati di vanadile.
- 14) Procedimento secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto di

alluminio e composto di vanadio è comprese 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 le rivendicazioni da 1 a 15 caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta in presenza di solventi-idrocarburici scelti dalla classe costituita da idrocarburi aromatici, alifatici, cicloalifatici o loro miscele.
- 17) Procedimento secondo la rivendicazione 16 caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta in presenza di solventi idrocarburici scelti dalla classe costituita da butano, pentano, n-eptano, cicloesano, tetralo, xilolo o loro miscele.
- 18) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 15 caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta impiegando, in assenza di solventi inerti, i monomeri allo stato liquido.
- 19) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 14 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico viene preparato in assenza dei monomeri da polimerizzare.
- 20) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 14 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico viene preparato in presenza dei monomeri da polimerizzare.

- 21) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 20 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo.
- 22) Procedimento secondo una o più delle precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che si polimerizza una miscela di monomeri costituita da etilene e butadiene 1,3.
- 23) Copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, di etilene, o di un'alfa olefina superiore, con una diolefina coniugata, ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 1 a 21.
- 24) Copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, di etilene e butadiene 1,3 ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 1 a 22.
- 25) Copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, amorfi, di etilene e butadiene 1,3 ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 1 a 22, detti copolimeri contenendo non più del 70% in moli di etilene.
- 26) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri delle rivendicazioni 23, 24 e 25.
- 27) Articoli sagomati, fogli, tubi ecc. costituiti da o contenenti i copolimeri secondo le rivendicazioni 23, 24 e 25.

MONTecatini
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

26) Articoli sagomati, fogli, tubi ecc. costituiti da o con-

tenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 26.

(1) - A pag. 10, riga 5, dopo la parola "butadiene" aggiunger-
e : "polimerizzato".

(2) - A pag. 10, riga 11, dopo la parola "previamente" aggiun-
gere : "deareata".

FC/fg - Milano, 20 FEB. 1962



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Robertson *man. Ref. inv.*



L'Ufficiale Registro

N° 3355-62

U.392/a

Riassunto del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di copolimeri olefinici"

1° Completivo alla domanda di brevetto principale depositata il 5.12.61 col numero di deposito provvisorio 18.509 a nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano

La presente invenzione concerne un procedimento per la preparazione di copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare, di una diolefina coniugata con etilene o con un'altra olefina superiore, in cui 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 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.

RO/f: Milano,

20 FEB. 1962

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



l'Ufficiale Rogante