

DI BREVETTO	N. DI DOMANDA	ANNO	Es. Amm.vo	Es. Tecnico	Sez.
792028	792556	62	Esaminatore	Esaminatore	C
MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI					Classe
INVENZIONE INDUSTRIALE					08d

62 A. 102

u 405/a

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA												
				G	M	ANNO	M	M	G	T	R	R	R	R	R	
62	15 MILANO 20 15		A20683	2	0	2	6	2	1	1	2	3	1	1	1	1
ARE	MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA															
IZZO	LARGO GUIDO DONEGANI } 1.2 MILANO															
O	PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI COPOLIMERI OLEFINICI															
.SPEC.	PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO N. 664769 RICHIESTO IL 5.12.61 E CONCESSO IL 12 giugno 1964															

1) COMPLETIVO AL BREVETTO n. 664769
 richiesto il 5-12-1961
 concesso il 12-6-1964
 Alla data del 20-2-1962
 IL BREVETTO PRINCIPALE è in regola con le annualità
 (firma) *[Signature]*

ing: Matta Giulio, Voltraoni Alberto,
 Sartori Guido e Giannini Umberto -

MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE
BREVETTI NAZIONALI



000249944.001

C. M

speciali Difficilmente visione e stampa

15 NOV. 1967

IL DIRETTORE

missione				
----------	--	--	--	--

Registro A N. d'ord. 20683



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 ventitre

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

di nazionalità italiana con sede in Milano

Via Largo G. Donegani 1/2 a mezzo mandatario ed elettivamente domiciliat 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° completivo alla domanda di brevetto principale dep. 11 5/12/1961, n° dep. verb. 18.508)

- Descrizione in triplo (di cui due in bollo da L. 50) di n. 18 pagine di scrittura.
- Attestazione di versamento (sul c/c postale n. 176983 intestato all' Ufficio del Registro di Roma) di L. 19.000 emesso dall' Ufficio Post. di Milano 38292 in data 20/2/1962 n. 45
- 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 pubb. e stampa) N° Ministeriale 1633

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 f.to Gallaroli



L'UFFICIALE ROGANTE Gaio Zamboni

Per copia conforme all'originale PER DELEGA DEL PRESIDENTE Il Capo dell'Ufficio Credito Finanza e Borsa



COB, d 1
N° 3356-02
0.405/a

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di copolimeri olefinici"

1° Completivo al ~~la domanda di~~ brevetto principale ⁵⁶⁴⁷⁶⁹ depositata il 5.12.1961 ~~col numero di deposito provvisorio 10.500~~ a nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria 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 brevetto principale, ^{n. 564769} a nome della Richiedente, depositata il 5.12.1961 ~~col numero di deposito provvisorio 10500~~ si è descritto un procedimento per la preparazione di terpolimeri da monomeri insaturi, in particolare terpolimeri di etilene con un'alfa olefina superiore e con una diolefina coniugata, mediante l'impiego di un catalizzatore 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 saturata da un gruppo organico presentante un elevato ingombro sterico.

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,

na anche 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 formare, 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 secondo la 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 almeno una valenza dell'alluminio è saturata da un gruppo organico presentante un elevato ingombro sterico, almeno una delle valenze del vanadio e/o delle valenze residue dell'alluminio essendo saturata da un

atomo di alogeno.

Nella preparazione del catalizzatore si impiegano i derivati metallorganici dell'alluminio, nei quali i gruppi organici direttamente legati all'alluminio sono costituiti da alchili ramificati, cicloalchili, alchilcicloalchili, arili, alchilarili, oppure alchileni, preferibilmente ramificati, legati a ponte con un altro atomo di alluminio. Preferibilmente sono impiegati nella preparazione del catalizzatore:

a) composti alluminio trialchilici ramificati, aventi preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio nella catena laterale come ad es.: alluminio tri(3-metilbutile), alluminio tri(4-metilpentile);

b) composti alluminio tri(cicloalchilici) e composti alluminio tri(cicloalchil alchilici), aventi preferibilmente da 5 a 12 atomi di carbonio in ciascun gruppo legato all'Al ad es. alluminio tri(ciclopentilmetile), alluminio tri(dimetilciclopentilmetile);

c) composti alluminio triarilici e alluminio tri(alchilarilici) questi ultimi aventi preferibilmente da 1 a 8 atomi di carbonio nella catena laterale come ad es. alluminio trifenile, alluminio tritolile, alluminio tri(2-feniletile), alluminio tri(2 fenil n-propile);

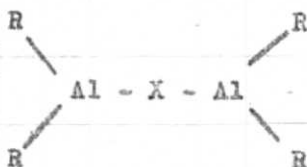
d) composti alluminio-organici con un ponte preferibilmente ramificato di atomi di C fra due atomi di alluminio, detto ponte contenendo preferibilmente da 4 a 20 atomi di C.

MONTEDATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Capens.



Questi composti sono ottenuti, per es., per reazione di somma da un dialchilalluminio mono-idruro ~~o~~ (oppure da un dicicloalchil-, di(alchil-cicloalchil)-, diaril-, di(alchilaril)-, di(arilalchil)- alluminio monoidruro) più una diolefina (ad es. isoprene, 2-fenilbutadiene-1,3, 2,3-dimetilbutadiene-1,3, butadiene-1,3, pentadiene-1,3) come ad es. 1,4 di(diisobutilalluminio) butano, 2,3 dimetil di(diisobutilalluminio) butano, 2 metil 1,4 di(di-2-fenilpropilalluminio) butano, oppure composti alluminioorganici ottenuti per addizione di dette diolefine ai monoidruri dei composti sopra menzionati.

Tali composti hanno formula generale:



ove X = alchilene preferibilmente ramificato e avente da 4 a 20 atomi di carbonio.

R = alchile lineare, alchile ramificato, cicloalchile, alchilcicloalchile, arile, alchilarile, oppure alchilene, preferibilmente ramificato, legato ad un altro atomo di alluminio.

Possano anche essere impiegati nella preparazione del catalizzatore i monoalogenuri dei composti metallorganici dell'alluminio sopra elencati, come ad es.: il monocloruro di di(3-metilbutile)alluminio, il monocloruro di difenilal-

luminio ecc. Possono anche essere impiegati composti metallo-organici dell'alluminio, nei quali una parte delle valenze dell'alluminio è saturata da gruppi alchilici non ramificati e una parte da gruppi dotati di ingombro sterico, nel senso sopra specificato.

Nella preparazione dei catalizzatori vengono impiegati composti di vanadio solubili in idrocarburi; tra questi sono preferibilmente impiegati gli alogenuri o gli ossi-alogenuri di vanadio come ad es. il vanadio tetracloruro, il triscloruro di vanadile o il tetrabromuro di vanadio.

Possono anche essere impiegati nella preparazione del catalizzatore gli ortovanadati di alchile o gli acilacetoni di vanadio o di vanadile, come ad es. ortovanadato di etile, di propile, di butile, di tert. butile, di 2-etil esile e triacetilacetato di vanadio e diacetilacetato di vanadile.

Quando nella preparazione dei catalizzatori vengono impiegati composti appartenenti a quest'ultimo tipo, il composto metallorganico di alluminio deve contenere un alogeno.

Possono anche essere impiegati, nella preparazione del catalizzatore, gli alogeno alcolati di vanadile o alogeno acilacetoni di vanadile.

In questo caso, nella preparazione del catalizzatore, può essere impiegato sia uno dei composti metallorganici alogenati che un composto non 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 invece si impieghino composti di vanadio alogenati, il rapporto Al/V è compreso tra 1 e 10, preferibilmente tra 2 e 5.

La copolimerizzazione può essere condotta a temperature comprese tra -80 e $+125^{\circ}\text{C}$.

La copolimerizzazione può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico, ciclicalifatico 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 dei 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 pre-

fermato 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. Gli esempi seguenti sono dati allo scopo di illustrare l'invenzione, essi tuttavia non devono intendersi come limitazione dell'ambito della stessa.

ESEMPIO 1

In un'autoclave da 600 cm³ previamente deaerata, si introducono 95 g di butadiene e si porta la pressione a 8 atm. con etilene. In un palloncino da 100 cm³ si preforma 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 2-metil-1,4-di (diisobutilalluminio)butano in 20 cm³ di n-eptano anidro. Il catalizzatore così preformato viene aspirato in una bombolina e di qui iniettato nell'autoclave mediante contropressione d'azoto. La pressione in autoclave arriva al valore di 13 atmosfere e la temperatura incomincia a salire lentamente dal valore ambiente. Si lascia che la pressione scenda fino a 12 atm, e quindi la si mantiene a tale valore mediante introduzione di etilene. La temperatura sale ancora lentamente, e, quando essa raggiunge 65°C, la reazione viene interrotta mediante 20



cm³ di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-beta-naftilamina.

Dopo sfiatamento e apertura dell'autoclave il prodotto viene depurato per successivi trattamenti in atmosfera di azoto con acido cloridrico acquoso ed acqua. (1) -----

ESEMPIO 2

L'apparecchio di reazione consiste di un cilindro di vetro della capacità di 750 cm³, avente 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-CO₂. 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 cm³ di n-eptano anidro e 90 cm³ 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 l/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 alluminiotri(3-metilbutile). Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo circa 1 minuto dalla sua preparazione.

Si continua ad alimentare la miscela etilene-azoto con una

portata di circa 30 Nl/h. Dopo 30 minuti dalla introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cc³ di metanolo contenente 0,2 g di antiossidante (fenil-beta-naftilamina).

Il prodotto viene depurato per successivi trattamenti in atmosfera d'azoto 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 10 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 35% in moli. 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 e bande tra 13,4 a 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 tetrametiltiuramedisolfuro, 0,5 parti di mercapto-benzotiazolo. 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

Carico di rottura	45 Kg/cm ²
Allungamento a rottura	400 %
Modulo al 300% di allungamento	14 Kg/cm ²
Allungamento residuo dopo rottura	17 %

ESEMPIO 3

Nell'apparecchio descritto nell'esempio 2, 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 radio-attivo, 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 2-metil-1,4-di (diisobutilalluminio)-butano.

Il catalizzatore viene introdotto nell'apparecchio di reazione dopo circa 1 minuto dalla sua preparazione. Si continua ad alimentare l'etilene con una portata di circa 60 Nl/h.

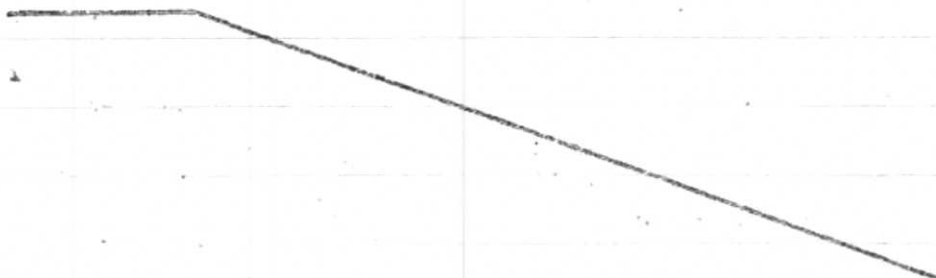
Dopo 30 minuti dalla introduzione del catalizzatore la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ di metanolo contenente 0,2 g di antiossidante (fenil-beta-naftilamina).

Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nel-

l'esempio 2. Dopo essiccamento in vuoto esso ammonta a 14 g, ed è un solido bianco. L'analisi radiochimica rivela un contenuto in etilene pari all'83% in moli. L'esame 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 polimerizzate 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).



R I V E N D I G 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 allu-

MONTecatini
Sede Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
Montecatini



- minio-organico in cui almeno una valenza dell'alluminio è saturata da un gruppo organico presentante un elevato ingombro sterico, almeno una delle valenze del vanadio residue e/o delle valenze 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 organici presentanti un elevato ingombro sterico.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore derivati metallorganici dell'alluminio nei quali due valenze dell'alluminio sono saturate da gruppi organici presentanti un elevato ingombro sterico, la rimanente valenza essendo saturata da un atomo di alogeno.
- 4) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato 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~~ gruppo presentante un elevato ingombro sterico, le rimanenti valenze essendo saturate da radicali alchilici, aventi piccolo ingombro sterico, e/o da atomi di alogeno.

- 5) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti dalla classe costituita da alogenuri, ossi- alogenuri, acilacetoni di vanadio, acilacetoni, alogeno alcoolati, alogeno acilacetoni, ~~.....~~ di vanadile, ortovanadati di alchile.
- 6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che si impiegano nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti dalla classe costituita da ortovanadati di etile, propile, butile, tert. butile, 2. etil etile, triacetilacetone di vanadio, diacetilacetone di vanadile, alogeno acetilacetoni di vanadile, tetracloruro di vanadio, tetrabromuro di vanadio, triscloruro di vanadile.
- 7) Procedimento secondo le rivendicazioni 1, 3 e 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, acilacetoni di vanadio o di vanadile.
- 8) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto di alluminio ^(e composti di vanadio) varia tra 3 e 30, preferibilmente tra 4 e 20.
- 9) 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 acilacetoni di vanadile.
- 10) Procedimento secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto di alluminio e composto di vanadio varia tra 1 e 10, preferibilmente tra 2 e 5.
- 11) Procedimento secondo le rivendicazioni 10, 5 e 10 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra tetracloruro di vanadio e un composto metalorganico di alluminio scelto tra 2-metil-1,4-di(diisobutilalluminio)butano e alluminio tri(3-metilbutile).
- 12) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 11 caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra -80 e $+125^{\circ}\text{C}$.
- 13) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 12 caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta in presenza di solventi idrocarburici scelti dalla classe costituita da idrocarburi aromatici, alifatici, cicloalifatici e loro miscele.
- 14) Procedimento secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che la copolimerizzazione viene condotta

in presenza di solventi idrocarburici scelti dalla classe costituita da butano, pentano, n-eptano, cicloesano, tetralolo, xilolo e loro miscele.

- 15) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 12 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta impiegando, in assenza di solventi inerti, i monomeri allo stato liquido.
- 16) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 11 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico viene preparato in assenza dei monomeri da polimerizzare.
- 17) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 11 caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico viene preparato in presenza dei monomeri da polimerizzare.
- 18) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 17 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo.
- 19) 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.
- 20) Copolimeri sostanzialmente lineari, ad alto peso molecolare di etilene, e di un'alfa olefina superiore, con una diolefina coniugata, ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 1 a 18.
- 21) 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 19

22) 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 19, detti copolimeri contenendo non più del 70% in moli di etilene.

23) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri delle rivendicazioni 20, 21, e 22.

24) Impiego nel campo degli elastomeri dei copolimeri secondo la rivendicazione 20, 21 e 22

25) Articoli sagomati, fogli, tubi, ecc. costituiti da o contenenti i copolimeri secondo le rivendicazioni 20, 21 o 22.

26) Articoli sagomati, fogli, tubi, ecc. costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 23.

(1) A pag. 9, riga 4, dopo "acqua." aggiungere: "Si ottengono 15 g di prodotto solido, bianco, amorfo ai raggi X. 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 metileniche."

FC/2g - Milano, 20 FEB. 1962



Roberto...
MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica
mano Robert...



l'Ufficiale Rogante

[Handwritten signature]

N^o 3356-62

U.405/a

Riassunto del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di copolimeri olefinici"

1^o Completivo alla domanda di brevetto principale depositata il 5.12.1961 col numero di deposito provvisorio 18.508 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'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 alluminio-organico in cui almeno una valenza dell'alluminio è saturata da un gruppo organico presentante un elevato ingombro sterico, almeno una delle valenze del vanadio e/o delle valenze residue dell'alluminio essendo saturata da un atomo di alogeno.

FC/1 Milano, 20 FEB. 1962


MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica




l'Ufficiale Rogante