

686040

DISGLOVETTO

N. 24 UMANA

243  
7756-62MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO  
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI - MODELLI E MARCHI

u425

## INVENZIONE INDUSTRIALE

18 DIC. 1962

TRAPUEZANO

20-4.62

775662

CODE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA INVENTIONE
15	MILANO	A 2271	4204621124	
20 15				

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER  
L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1-2 MILANO

TITOLO

COPOLIMERI OLEFINICI VULCANIZZABILI E PROCEDIMENTO PER LA LORO  
PREPARAZIONE

Annalisa

Natta Giulio, Valvassori Alberto  
Santoni GuidoDiffidato da me  
e da mia moglie

Annotazioni speciali

15 MAR 1963

Data di emersione

F. G. B.

7750



686040

U.425

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici vulcanizzabili e procedimento per la loro preparazione"

a nome MONTEGATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA-MILANO.

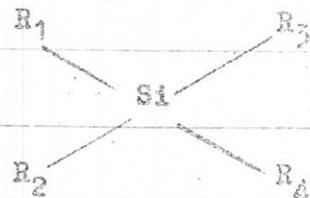
La presente invenzione si riferisce ad una nuova classe di copolimeri lineari amorfi, vulcanizzabili, nonchè ad un procedimento per la loro preparazione mediante catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato.

In precedenti brevetti, o domande di brevetto, della Ricchiesente è stata già indicata la possibilità di preparare copolimeri amorfi per copolimerizzazione dell'etilene e di alfa-olefine alifatiche con dieni o polieni idrocarburici. In particolare, si è descritta la preparazione di copolimeri dell'etilene con un'alfa-olefina alifatica e con uno o più monomeri scelti tra dieni o polieni ciclici non coniugati, alchenilcicloalcheni, dialchenilcicloalcani.

Non era stata invece prevista né indicata fino ad ora la possibilità di preparare copolimeri amorfi dell'etilene e di alfa-olefina superiori con dieni o polieni contenenti nella loro molecola un atomo diverso dal carbonio.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che è possibile preparare copolimeri sostanzialmente lineari, amorfii, ad alto peso molecolare di etilene, una o più alfa-olefini,

ne alifatiche di formula generale  $R-CH=CH_2$ , in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, con un diene o poliene di formula generale



dove  $R_1$  e  $R_2$  sono gruppi alchenilici uguali o diversi tra loro, contenenti da 2 a 8 atomi di carbonio, e  $R_3$  e  $R_4$ , che possono essere uguali o diversi tra loro, sono atomi di idrogeno, gruppi alifatici, ciclosalifatici o aromatici oppure sono gruppi alchenilici contenenti da 2 a 8 atomi di carbonio, uguali o diversi da  $R_1$  e  $R_2$ .

Questi copolimeri contengono insaturazioni ben rilevabili all'esame mediante spettrografia all'infrarosso e sono vulcanizzabili con le tecniche convenzionali usate per le gomme a bassa insaturazione, come ad esempio gomma butile.

Questo risultato, se considerato alla luce di quanto finora noto è estremamente sorprendente.

E' noto infatti che dieni non coniugati contenenti silicio, come ad esempio dimetildisililsilano, forniscono per polimerizzazione prodotti contenenti un nucleo di tipo ciclosalchilico. Tale polimerizzazione, chiamata inter-intramolecolare, porta ad un contenimento delle unità monomeriche di diene che non lascia praticamente doppi legami liberi. E' anche noto che i tetraalchenilderivati di Si forni-

sono per omopolimerizzazione prodotti reticolati, praticamente insolubili in solventi organici.

Il fatto sorprendente che nei copolimeri della presente invenzione siano ancora presenti insaturazioni nelle singole macromolecole, si può spiegare assumendo che il diene o poliene contenente silicio venga a trovarsi nelle catene polimeriche prevalentemente sotto forma di unità monomeriche precedenti ciascuna uno, o rispettivamente più, doppi legami nelle catene laterali. Inoltre le unità monomeriche provenienti dal diene o poliene contenente Si vengono a trovarsi omogeneamente distribuite lungo la catena macromolecolare, cosicché sarà estremamente piccola la possibilità di trovare concatenamenti diretti tra le unità monomeriche provenienti dal diene (o poliene). La possibilità di interazione fra le insaturazioni presenti nelle catene laterali provenienti dalle unità monomeriche contenenti Si è quindi praticamente nulla rispetto a quanto avviene nei corrispondenti omopolimeri.

In ciascuna delle macromolecole dei copolimeri oggetto della presente invenzione, sono presenti unità monomeriche provenienti da tutti i monomeri impiegati; ad esempio per copolimerizzazione di una miscela di etilene, propilene e dimetildiisilano, o di etilene, butene-1 e dimetildiisilano, si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono

presenti unità monomeriche di etilene, propilene (o butene) e dimetildiallilsilano.

Ciò porta, di conseguenza ad una uniforme distribuzione delle insaturazioni nella catena polimerica e ad una grande omogenità del prodotto ottenuto.

Una conferma di questa omogeneità di struttura dei copolimeri è data 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 esempio gomma butile.

Esempi non restrittivi, di dieni o polieni impiegabili nella preparazione dei copolimeri della presente invenzione sono: dimetildivinilsilano, dimetildiallilsilano, tetravinilsilano, tetraallilsilano, difenildiallilsilano, etildiallilsilano, diallildiisopropilsilano, diallildi-*sec*-butil-silano.

Le olefine impiegabili, insieme 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.

I prodotti ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri della presente invenzione, a differenza dei copolimeri tali quali che sono completamente solubili in n-octano bollente, sono completamente insolubili nei solventi organici e sono rigon-



fiabili solo in modo limitato da alcuni solventi organici aromatici. Gli elastomeri vulcanizzati presentano una resistenza meccanica molto buona e basse deformazioni residue dopo rottura.

I sistemi catalitici impiegabili nel processo oggetto della presente invenzione sono molto dispersi, o amorfi colloidalmente dispersi e completamente disciolti, negli idrocarburi che possono essere impiegati come solvente dei monomeri nella copolimerizzazione, come ad esempio n-uptano benzolo c toluolo e loro miscele, e sono preparati mescolando composti metallorganici dell'alluminio o del berillio o di complessi litio-alluminio con composti di vanadio.

Più precisamente sono impiegati nella preparazione del catalizzatore secondo il processo oggetto della presente invenzione: alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenu ri, alluminio monoalchildialogenuri, composti alluminio alchenilici, composti alluminio alchilenici, composti alluminio niocicloalchilici, composti alluminio cicloalchilalchilici, composti alluminio arilici, composti alluminio alchilarilici, litioalluminiotetraalchili, berillio alchili e complessi dei composti alluminio organici sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli, e composti di vanadio.

Per ottenere una ristretta distribuzione di pesi molecolari sono preferibilmente impiegati nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili negli idrocarburi

usati come solvente nella copolimerizzazione.

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

alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio tricloro, alluminio dietilmnocloruro, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmnofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoclorodicloruro, alluminio butenildietile, alluminio isoessenildietile, 2-metil-1-4 (diisobutil-alluminio) butano, alluminio tri(ciclopentilmetile), alluminio tri(dimetil-ciclopentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tritolile, monocloruro di di(ciclopentilmethyl)aluminio, monocloruro di difenilluminio, litioaluminiotetraesile, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anisolo, berillio dietile. I composti di vanadio solubili negli idrocarburi che possono essere impiegati nella preparazione del catalizzatore sono gli alogenuri e gli ossialogenuri (come ad esempio  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VBr_4$ ) e quei composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo (in particolare ossigeno o azoto) legato a un gruppo organico, come ad esempio il triacetilacetonato, il tribenzoylacetonato di vanadio, il diacetilacetonato e gli alogeno acetilacetonati, i trialcoolati e gli alogenoalcoolati di vanadile, i tetraidrofuranati, gli eterati, gli aminati i piridinati e i chinolinati del tri-

- 6 -

tracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile. Si possono pure impiegare nella preparazione del catalizzatore i

composti di vanadio insolubili negli idrocarburi come, ad esempio, triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.

Mentre con gli alogenuri ed 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 metal-

lo 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 o berillio organici contenenti alogeno.

Il processo di copolimerizzazione della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese fra -30° e 125°C.

Nel caso si usino i catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenacetilacetoni di vanadile, o in generale da un composto di vanadio in presenza di alluminio dialchilmalconogenuri, 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 -60°C, preferibilmente tra -10° e -50°C.

Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano un'attività molto più elevata di quella degli stessi sistemi

mi catalitici preparati a più alte temperature. Inoltre, operando nel campo delle basse temperature sopra indicato, la attività si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

Qualora si impieghino catalizzatori preparati da triacetilacetonato di vanadio, trialcolcati di vanadile, o alogeno alcoolati 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 complessanti, scelti tra gli eteri, tioeteri, ammine terziarie o fosfine costituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

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

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 ossioslogenuri 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 dietilmونocloruro ( $Al(C_2H_5)_2Cl$ ) e triacetilacetonato di vanadio ( $VAc_3$ ) i mi-

*François Drouin*  
François Drouin  
Inventeur et Gérant  
Société de Produits Chimiques  
100, rue Sainte-Catherine Est  
Montréal, Québec H3C 1M5  
Canada



gliori 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.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può es-

sere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico

alifatico, cicloalifatico o aromatico come ad esempio

butano, pentano, esano, eptano, toluolo, xilolo e loro mi-

scelle. Possono essere impiegati come solventi anche idro-

carburi allogenati inerti rispetto al catalizzatore come ad

(...) esempio cloroformio, triclorostilene, clorobenzoli, ecc.

Produzioni di copolimero particolarmente elevate per unità

di peso di catalizzatore possono essere realizzate qualora

la copolimerizzazione venga effettuata in assenza di un

solvente inerte, impiegando i monomeri stessi allo stato

liquido, ossia in presenza di una soluzione di etilene nel

la miscela di alfa-olefine e del monomero contenente Si da

copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido.

Allo scopo di ottenere copolimeri avanti una elevata omogeneità di composizione, è conveniente far sì che durante

la copolimerizzazione sia mantenuto costante, oper lo meno

il più possibile costante, il rapporto tra le concentra-

zioni dei monomeri da copolimerizzare, presenti nella fa-

se liquida reagente. A questo scopo può essere convenien-

te condurre la copolimerizzazione in modo continuo alimen-

tando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a con-

posizione costante e operando con elevate velocità spaziali. La composizione dei copolimeri varia con quella della miscela dei monomeri. Nei casi che si vogliono ottenere copolimeri amorfi di un diene o poliene contenente silicio con etilene è bene mantenere nella fase liquida reagente un rapporto molare tra etilene e propilene inferiore o al massimo a 1:4; ciò che corrisponde ad un rapporto molare tra etilene e propilene nella fase gassosa, in condizioni normali di 1:1. Nel caso che si impieghi butene-1 al posto del propilene, il rapporto moleolare tra etilene e butene deve essere inferiore o al massimo uguale a 1:25. La composizione della corrispondente fase gassosa in condizioni normali è di 1:2. Se queste condizioni sono osservate non si nota né raggi X alcuna traccia di cristallinità di tipo polietilenico.

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

I copolimeri oggetto della presente invenzione possiedono un peso molecolare, determinabile viscosimetricamente, superiore a 20.000; essi inoltre presentano, tal quali, le proprietà di elastomeri non vulcanizzati, nel senso che possiedono moduli elasticci iniziali bassi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura.

La presenza di insaturazioni nelle macromolecole che costituiscono questi copolimeri fa sì che essi possano essere vul-

vulcanizzati con i metodi normalmente impiegati per le gomme incature, particolarmente per quelle a bassa insaturazione. I prodotti vulcanizzati presentano elevati allungamenti elastici reversibili e, particolarmente nel caso in cui ci siano impiegate nella mescola cariche rinforzanti, come il nerofumo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura.

Da un punto di vista applicativo possono risultare utili i copolimeri contenenti monomeri silicoorganici della classe sopraindicata ove  $R_3$  e/o  $R_4$  sono atomi di idrogeno.

L'elevata reattività dei legami Si -H permette di poter eseguire successive reazioni chimiche sulla catena macromolecolare (ad esempio reticolazione sfruttando la mobilità dell'atomo di idrogeno legato al silicio e non il doppio legame libero presente nell'unità monomerica).

I prodotti vulcanizzati trovano particolare impiego nella preparazione di manufatti vari quali oggetti sagomati, fogli, lastre, tubi ecc.

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, avente un diametro di 5,5 cm ed una capacità di 750 cm<sup>3</sup>, 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 per i gas arriva fino al fondo del cilindro e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm). Nel reattore, mantenuto in atmosfera d'azoto, si introducono 350 cm<sup>3</sup> di n-octano anidro e 20 cm<sup>3</sup> di dimetildialililano. 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 di 200 Nl/h. In palloneino da 100 cm<sup>3</sup> si prepara a -20°C, in atmosfera d'azoto, il catalizzatore, facendo reagire in 30 cm<sup>3</sup> di n-octano anidro 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminio dietilmونocloruro.

Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. La reazione di polimerizzazione ha inizio immediatamente, ciò che è dimostrato dall'aumento di viscosità della massa reagente. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene ad una velocità di 400 Nl/h.

Dopo 6 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,2 g di fenil-beta-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 essiccamiento in vuoto si ottengono 11 g di prodotto solido, amorfico ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente estrattibile con

- 12 -

Aut. Prof. Dr. G. Sartori  
Prof. Dr. G. Sartori



n-ottene bollente.

Nello spettro infrarosso di tale prodotto compaiono le bande delle insaturazioni intorno a 6,08 micro, e bande a 10 e 11 microm, che dimostrano la presenza di doppi legami di tipo vinilico. Il rapporto molare propilene-etilene nel copolimero è circa 1:1.

100 parti in peso del terpolimero etilene-propilene-dimetildialilsilano vengono mescolate su un mescolatore a cilindri da laboratorio con 1 parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di zolfo, 1 parte di tetrametiltiurano disolfuro, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo, 5 parti di ossido di zinc e 2 parti di acido laurilico. La miscela ottenuta viene vulcanizzata in presa per 30 minuti a 150°C; si ottiene una lastrina vulcanizzata che ha le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	35 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	420 %
modulo al 300 %	14 Kg/cm <sup>2</sup>
deformazione residua dopo rottura	8 %

Se, oltre agli ingredienti sopra menzionati, si aggiungono 50 parti in peso di nerofumo HAF, e si esegue la vulcanizzazione come sopra descritto, si ottiene una lastrina vulcanizzata dalle seguenti caratteristiche:

carico di rottura	260 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	450 %

modulo al 300 %

115 Kg/cm<sup>2</sup>

deformazione residua dopo rottura 10 %

### Esempio 2

Nello stesso apparecchio descritto nell'esempio 1, termostato a -20°C, si introducono 350 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro e 5 cm<sup>3</sup> di tetrallililsilano.

Dal tubo per l'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene etilene in rapporto molare 4:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In pallonecino da 100 cm<sup>3</sup> mantenuto in atmosfera d'azoto, si preforma a -20°C il catalizzatore, facendo reagire in 50 cm<sup>3</sup> di toluolo anidro, 1,4 millimoli di triacetilacetonato di vanadio e 7 millimoli di alluminicidetilmونوکلورورو.

Il catalizzatore così preformato viene mantenuto a -20°C per 5 minuti e quindi sfonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etylène ad una velocità di 400 Nl/h.

Dopo 8 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamiento in vuoto si ottengono 10 g di prodotto solido, amorfico ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza delle bande delle insaturationi.

sioni intorno a 6,08 micron e di bande a 10 e 11 micron, che dimostrano la presenza di doppi legami di tipo vinilico.

Il terpolimero etilene-propilene-tetraallilsilano viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	40 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	450 %
modulo al 300 %	15 Kg/cm <sup>3</sup>
deformazione residua dopo rottura	6 %

#### Esempio 2

Nello stesso apparecchio descritto nell'esempio 1, termostato a +25°C si introducono 350 cm<sup>3</sup> di n-octano anidro e 15 cm<sup>3</sup> di dimetildiallilsilano.

Dal tubo per l'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene in rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup>, mantenuto in atmosfera d'azoto, si preforma a +25°C il catalizzatore, facendo reagire, in 30 cm<sup>3</sup> di n-octano anidro, 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 2,5 millimoli di alluminio triessile. Il catalizzatore così preparato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela propilene-etilene con una velocità di 400 Nl/h. Dopo 6 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di

.20 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilammina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamiento in vuoto si ottengono 8 g di prodotto solido, amorfico ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-espanso bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza della banda delle insatursioni a 6,08 micron, e di bande a 10 e 11 micron, che dimostrano la presenza di doppi legami di tipo vinilico.

Il terpolimero etilene-propilene-dimetildialililsilano viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura 53 Kg/cm<sup>2</sup>

allungamento a rottura 460 %

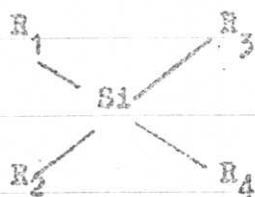
modulo a 300 % 11 Kg/cm<sup>2</sup>

deformazione residua dopo rottura 10 %

#### Rivendicazioni

- 1) Copolimeri vulcanizzabili, sostanzialmente lineari, amorfi, ad alto peso molecolare di etilene e di una o più alfa-olefine alifatiche di formula generale R-CH=CH<sub>2</sub>, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio con un dience o poliene di formula generale:

**MONTECATINI**  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica  
*[Handwritten signature]*



dove R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> sono gruppi alchenilici, uguali o diversi tra loro, contenenti da 2 a 8 atomi di carbonio e R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub>, che sono uguali o diversi tra loro, sono atomi di idrogeno, gruppi alifatici, ciccalifatici o aromatici oppure possono essere gruppi alchenilici contenenti da 2 a 8 atomi di carbonio uguali o diversi da R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>, detti copolimeri essendo costituiti sostanzialmente da macromolecole contenenti ineg- turazione e in ciascuna delle quali sono presenti unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1 costituiti sostan- zialmente da macromolecole contenenti unità monomeriche de- rivanti da etilene, una o più alfa-olefine alifatiche di for- mula generale R<sub>1</sub>CH=CH<sub>2</sub> in cui R un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e da un diene o poliene scelto tra dimetildivinilsilano, dimetildiallilsilano, tetravinil- silano, tetraallilsilano, difenildiallilsilano, etildiallil- silano, diallildisopropilsilano, diallildi-sec.butil-silano.

3) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 contenenti meno del 20% in moli di diene o poliene.

4) Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un ca-

talizzatore costituito dal prodotto di reazione tra:

a) composti di vanadio

b) composti metallorganici di alluminio o berillio o di complessi litio-alluminio.

5) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato

dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato

dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi scelti dal gruppo costituito da: alogenuri e ossialogenuri di vanadio, composti di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eterostomo, in particolare ossigeno o azoto, legato a un gruppo organico.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato

dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio scelti dal gruppo costituito da: tetracloruro di vanadio, tricloruro di vanadile, tetrabromuro di vanadio, triacetilacetato di vanadio, triacetilacetato di vanadile, alogenacetilacetato di vanadile, trialcooolati e alogenoalcooolati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati, chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato

dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio.

(°°)  
radio insolubili in idrocarburi scelti dal gruppo costituito da tracetato, tribenzozato e tristearato di vanadio.

9) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio o berillio o di complessi litio-alluminio scelti dal gruppo costituito da: alluminio trialchili, alluminio dialchilmalconogenuri, alluminio monoalchilidioxygenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, (\*\*\*\*\*), alluminio cicloalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, litio-alluminio tetraalchili, berillio alchili e complessi dei composti alluminio-organici anzidetti con basi di Lewis, preferibilmente deboli.

10) Procedimento secondo la rivendicazione 9 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio o berillio o di complessi litio-alluminio scelti dal gruppo costituito da: alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonoioduro, alluminio dietilmnofluoruro, alluminio diisobutil monocloruro, alluminio monacetildicloruro, alluminio monacetildicloruro, alluminio butenildistile, alluminio isooctenildistile, 2-metil-1,4(dilisobutilalluminio) butano, alluminio tri(ciclopentilmetile), alluminio tri(dimetil-ciclopentil-metile), alluminio trifenile, alluminio tritolile, monocloruro di di(ciclopentilmetil) alluminio, monocloruro di difenilal-

luminio, litio-alluminio tetraesile, alluminio diisobutile, monocloruro complessato con anidrido, berillio dietile.

11) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

- a) un alogenuro o ossialegenuro di vanadio
- b) un composto metallorganico di alluminio, berillio o di un complesso litio-alluminio.

12) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

- a) un composto di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato a un gruppo organico.
- b) un composto metallorganico di alluminio o berillio contenente alogeno.

13) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra -80 e +125°C.

14) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 12 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da un composto di vanadio e un alluminio dialchilmonoalogenuro effettuando sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperature comprese tra 0 e -80°C, preferibilmente tra -10 e -50°C.

15) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 12 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto a partire da un composto di vanadio scelto tra triacetilacetonato di vanadio, trialcooltati di vanadile, alogenocalcolati di vanadile, a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di almeno un agente complessante.

16) Procedimento secondo la rivendicazione 15 caratterizzato dal fatto che l'agente complessante è scelto tra eteri, tioeteri, ammine terziarie, fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico.

17) Procedimento secondo le rivendicazioni 15 e 16 caratterizzato dal fatto che la quantità di agente complessante è compresa tra 0,05 e 1 mole<sup>per mole</sup> di alluminio dialchilmونولو-<sup>genuro.</sup>

18) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminio trialchili e alogenuri o ossialegenuri 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.

19) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da alluminio dietilmونولورو e triacetilacetonato di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio dietilmونولورو e tri-

acetilacetonato di vanadio essendo compreso tra 2 e 20 preferribilmente tra 4 e 10.

20) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei monomeri allo stato liquido, in assenza di solvente inerte.

21) Procedimento secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte.

22) Procedimento secondo la rivendicazione 21, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte scelto tra gli idrocarburi alifatici, cicloalifatici e aromatici.

23) Procedimento secondo la rivendicazione 22 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte scelto tra butano, pentano, n-octano, cicloesano, toluolo, xilolo e loro miscele.

24) Procedimento secondo la rivendicazione 21 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente idrocarburico iodogenato scelto tra cloroformio, tricloroetilene, tetracloroetilene, clorobenzolo.

25) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo.

26) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo con aggiunta periodica o continua dei componenti del cata-

dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 e 29.

(\*) A pag. 7, riga 3, dopo la parola "idrocarburi" inserire:

"scelti tra i sali organici"

(\*\*) A pag. 19, riga 1, dopo la parola "scelti" inserire: "tra  
i sali organici e preferibilmente"

(\*\*\*) A pag. 9, riga 10, dopo la parola "tricloroetilene"  
inserire "tetracloroetilene,"

(\*\*\*\*) A pag. 10, riga 4, dopo la parola "etilene" inserire:  
"e propilene"

(\*\*\*\*\*) A pag. 10, riga 6, dopo la parola "massimo" inserire:  
"uguale"

(\*\*\*\*\*\*) A pag. 19, riga 9, dopo la parola "cicloalchili,"  
inserire: "alluminio cicloalchilalchili,"

FC/ga Milano, 20 APR. 1962



MONTEDAWI S.p.A.  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica  
Firma di un ufficio di Roma



I'Ufficiale Regalo

lizzatore al sistema e mantenendo costante il rapporto delle concentrazioni dei monomeri nella fase liquida.

27) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un diene o poliene contenente silicio con etilene e propilene, secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e propilene nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:4.

28) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un diene o poliene contenente silicio con etilene e butene-1, secondo la rivendicazione 4 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.

29) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfici, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 4 a 28.

30) Impiego dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 e 29 nel campo degli elastomeri.

31) Impiego dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 e 29 nel campo degli elastomeri dopo vulcanizzazione con mescole comprendenti zolfo.

32) Articoli sagomati, fogli, lastre, tubi ecc. costituiti da o contenenti i copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 e 29.

33) Articoli sagomati, fogli, lastre, tubi ecc. costituiti da o contenenti gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione

dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 e 29.

(\*) A pag. 7, riga 3, dopo la parola "idrocarburi" inserire:  
"scelti tra i sali organici"

(\*\*) A pag. 19, riga 1, dopo la parola "scelti" inserire: "tra  
i sali organici e preferibilmente"

(\*\*\*) A pag. 9, riga 10, dopo la parola "tricloroetilene,"  
inserire "tetracloroetilene,"

(\*\*\*\*) A pag. 10, riga 4, dopo la parola "etilene" inserire:  
"e propilene"

(\*\*\*\*\*) A pag. 10, riga 6, dopo la parola "massimo" inserire:  
"uguale"

(\*\*\*\*\*\*) A pag. 19, riga 9, dopo la parola "cicloalchili,"  
inserire: "alluminio cicloalchilealchili,"

FC/ga Milano, 20 APR. 1962



MARCA DA BOLLO  
Regista Camera di Commercio di Milano  
Roma 1962



l'Ufficiale Regista