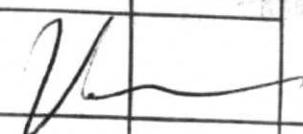


DI BREVETTO	N. DI DOMANDA	ANNO	Es. Amm.vo	Es. Tecnico	Sezione
799643	10340 / 62		Esaminatore	Esaminatore	
MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI INVENZIONE INDUSTRIALE					C
					Classe
				08d	

2 nov. 1962

U 404/b

COURT CAMERA COMMERCIALE	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA									
				G	M	ANNO	H	M	G	T	B		
15 2	MILANO		A 23741	2	4	5	6	2	1	1	1	2	1

E MONTECATINI SOC. GENERALE PER
 L INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
 ZO LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO
 PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE
 DI COPOLIMERI OLEFINICI
 PEC. SECONDO COMPLETIVO AL BREVETTO
 N. 660432 RICHIESTO IL 18.10.61
 E CONCESSO IL 17-2-64

201 COMPLETIVO
 AL BREVETTO
 n. 660432
 richiesto il 18-10-1961
 concesso il 17-2-1964
 Alla data del 24-5-62
 IL BREVETTO PRINCIPALE
 è in regola con le annualità
 (firma) 

des: Natta Giulio, Mazzanti Giuseppe,
 Vilrosi Alberto, Sartori Guido e Cameli
 Mazzareno

MINISTERO DELLE ATTIVITA PROD
BREVETTI NAZIONALI



azioni speciali

Diffidimento *Vittorione e Ranzi*
Il 10 cont. fatt. Vittorione
5/10 cont. fatt. Ranzi

2 GEN 1968

IL DIRETTORE

Data di concessione

--	--	--	--	--

Registro A N. d'ord. 23741



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 ventiquattro del mese di maggio alle ore undici e minuti undici

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

di nazionalità italiana con sede in Milano

Via Large Guido Donegani 1/2 a mezzo mandatario

ed elettivamente domiciliat agli effetti di legge a Milano - Via

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"

(2° complete alla domanda di brevete principale dep. il 18/10/61 n° dep. verbale 17.220)

(DIPLOMA DI DEPOSITO PER BREVETTO INDUSTRIALE)

corredata di:

- Descrizione in triplo (di cui due in bollo da L. 50) di n. 17 pagine di scrittura.
- Diritto di deposito
- Attestazione di versamento sul c/c postale n. 1/11770 intestato all'Ufficio del Registro di Roma di L. 19.000 emessa dall'Ufficio Post. di Milano 38292 in data 24/5/1962 n. 29
- Attestazione di versamento sul c/c postale n. 1/13984 intestato all'Ufficio Centrale Brevetti - Roma di L. 100 emessa dall'Ufficio Postale di Milano 38292 in data 21/11/1961 n. 50/1775
- Riassunto in duplo.
- con differimento visione pubblica e stampa.

DA NON INCLUIRE NEGLI ELENCHI MILIARI

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.º Fanuli Grazia



L'UFFICIALE ROGANTE

Gaio Zamboni

Per copia conforme all'originale

PER DELEGA DEL PRESIDENTE

10340-62

U.404/b

Riassunto della domanda di brevetto avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di copolimeri olefinici"

(2° complementivo alla ~~domanda di~~ brevetto principale) ^{n. 66432} de-
positata il 18.10.1961, col numero ~~provvisorio di deposito~~

17.000)

a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINE-
RARIA E CHIMICA- MILANO.

La presente invenzione concerne un procedimento per la pre-
parazione di copolimeri lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad
alto peso molecolare di uno o più monomeri scelti tra etile-
ne e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$,
dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di
carbonio, con uno o più monomeri scelti tra polieni e al-
chilpolieni ciclici non coniugati, caratterizzato dal fatto
che la miscela dei monomeri viene polimerizzata in presenza
di un catalizzatore ottenuto da:

- a) composti di vanadio
- b) composti metallorganici di complessi di elementi del 1°
e 3° gruppo o di elementi del 1°, 2° e 3° gruppo del si-
stema periodico, nei quali il metallo può essere legato
con valenze principali oltre che ad atomi di carbonio, e
di alogeno anche ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo
organico.

FC/ga MILANO, 24 MAG. 1962

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



10340-62

799643
C08, d 1

U.404/b

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Procedimento per la preparazione di copolimeri olefinici"
(2° completo al ~~brevetto~~ ^{no. 66432} brevetto principale depositata
il 18.10.1961, ~~col numero provvisorio di deposito 17.220~~)
a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERA-
RIA E CHIMICA- MILANO

La presente invenzione ha per oggetto un procedimento per
la preparazione di copolimeri lineari, amorfi, vulcanizzabi-
li, ad alto peso molecolare di uno o più monomeri scelti tra
etilene e le alfa-olefine alifatiche di formula generale
 $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6
atomi di carbonio, con uno o più monomeri scelti tra i polie-
ni o alchilpolieni ciclici non coniugati.

Questa classe di copolimeri è già stata descritta nella do-
manda di brevetto principale depositata il 18.10.1961 col
numero provvisorio di deposito 17.220 e nella domanda di bre-
veto completo depositata il 30.4.1962 col numero provvi-
sorio di deposito 22.967.

Nelle suddette domande di brevetto si è inoltre descritto
un procedimento per la preparazione di questi copolimeri me-
diante l'impiego di sistemi catalitici molto dispersi, o
amorfi colloidalmente dispersi o completamente disciolti nel
mezzo di polimerizzazione, preparati da composti metallorga-
nici di alluminio e da composti di vanadio.

La classe di composti metallorganici di alluminio, impiegabile nella preparazione del catalizzatore comprende: alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoslogenuri, alluminio monoalchilialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminiocicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio ~~alchil~~arili, alluminio alchilarili, complessi dei suddetti composti alluminio organici con basi di Lewis, preferibilmente deboli.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che i medesimi risultati che vengono ottenuti con il procedimento descritto nelle precedenti domande di brevetto si possono anche raggiungere impiegando nella preparazione del catalizzatore, accanto ai composti di vanadio, composti metallorganici complessi di elementi del 1° e 3° gruppo e composti metallorganici di elementi del 1°, 2° e 3° gruppo del sistema periodico, nei quali il metallo può essere legato con valenze principali, oltre che ad atomi di carbonio e di alogeno, anche ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico.

Alla classe di composti metallorganici ora indicata appartengono ad es.: litio alchili, litio-alluminio tetraalchili, berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili, zinco dialchili, zinco alchilalogenuri, cadmio dialchili, cadmio diarili, alluminio dialchil alcossidi, alluminio alchil alcossi alogenuri.

Esempi non restrittivi di composti di questo tipo sono:

litio butile, litio alluminio tetrabutile, litio alluminio tetraesile, litio alluminio tetrattile, berillio dimetile, berillio metilcloruro, berillio dietile, berillio di-n-propile, berillio diisopropile, berillio di-n-butile, berillio di-t.-butile, berillio difenile, zinco dimetile, cadmio dietile, cadmio di-n-propile, cadmio di-n-butile, cadmio diisobutile, cadmio difenile, alluminio monocloromonoetilmonossido, alluminio dietilpropossido, alluminio dietilamlossidi, alluminio monocloro monopropilmonopropossido, alluminio monocloro monopropil metossido.

I composti di vanadio impiegabili assieme ai composti metalorganici anzidetti nella preparazione del catalizzatore sono gli stessi descritti nella domanda di brevetto principale e nel suo primo completivo.

Si impiegano cioè preferibilmente composti di vanadio solubili negli idrocarburi come alogenuri e ossialogenuri di vanadio (per es. VCl_4 , VBr_4 , $VOCl_3$) e quei composti in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo (in particolare ossigeno o azoto) legato ad un gruppo organico (come ad esempio triacetilacetato, tribenzoilacetato di vanadio, diacetilacetato, alogenacetilacetati, trialcoolati e alogenalcoolati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati, chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile).

Si possono pure impiegare composti di vanadio insolubili

negli idrocarburi, scelti tra i sali organici come ad es. triacetato, tribenzato e tristearato di vanadio.

Mentre con gli alogenuri od ossialogenuri di vanadio (ad es. VCl_4 , $VOCl_3$, VBr_4) è possibile impiegare nella preparazione del catalizzatore. tutti i composti metallorganici sopra menzionati, con i composti di vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un atomo di ossigeno o azoto legato ad un gruppo organico, si è constatato che i migliori risultati si ottengono impiegando nella preparazione del catalizzatore composti metallorganici contenenti alogeno.

Il processo di copolimerizzazione della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese tra -80 e $+125^{\circ}C$. Nel caso che si usino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenoacetilacetati di vanadile, e in generale da un composto di vanadio in presenza di alogenuri metalloalchilici, per ottenere elevate produzioni di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato è conveniente effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperature comprese tra 0 e $-80^{\circ}C$, preferibilmente tra -10 e $-50^{\circ}C$.

Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano un'attività molto più elevata di quella degli stessi sistemi catalitici preparati a più alte temperature. Inoltre, ops-


MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

rando nel campo delle basse temperature sopra indicato, la attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico, cicloalifatico o aromatico costituito ad es. da butano, pentano, esano, eptano, cicloesano, benzolo, toluolo, xilolo o loro miscele.

Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati che nelle condizioni di polimerizzazione non interagiscono con il catalizzatore, come ad esempio cloroformio, tricloroetilene, tetracloroetilene, 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 nel caso della preparazione di un terpolimero etilene-alfa-olefina-poliene in presenza di una soluzione di etilene nella miscela di alfa-olefine e di poliene (o alchilpoliene) da copolimerizzare, mantenuta 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 concentra

zioni dei monomeri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo, alimentando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e operando con elevate velocità spaziali. Il sistema catalitico impiegato può essere preparato in assenza dei monomeri, oppure i componenti del catalizzatore possono essere miscelati tra di loro in presenza di monomeri da copolimerizzare.

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

I monomeri impiegabili nel processo di copolimerizzazione qui descritto sono ovviamente gli stessi già descritti nella domanda di brevetto principale e nel suo 1° completo. Come esempi di polieni e alchil-polieni impiegabili nella preparazione di copolimeri si possono citare:

cicloeptadiene 1-4, cicloottadiene 1-5, cicloottadiene 1-4, ciclodecadiene 1-6, ciclododecadiene 1-7. 1-metilcicloottadiene 1-5, 3-metilcicloottadiene 1-5, 3-4 dimetilcicloottadiene 1-5.

Come già descritto nelle precedenti domande di brevetto assieme ad uno o più di questi monomeri polienici si possono copolimerizzare uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbo-

nio, particolarmente propilene e butene-1.

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

Immutate rimangono pure le condizioni da osservare per ottenere copolimeri amorfi.

Nei casi cioè che si vogliono ottenere copolimeri amorfi di un poliene o alchilpoliene ciclico con etilene e propilene è bene mantenere nella fase liquida reagente un rapporto molare tra etilene e propilene inferiore o al massimo uguale a 1:4 ciò che corrisponde a un rapporto molare tra etilene e propilene nella fase gassosa, in condizioni normali di 1:1; nel caso invece che si impieghi butene-1 al posto del propilene il rapporto tra etilene e butene deve essere inferiore o al massimo uguale a 1:25; il corrispondente rapporto molare tra etilene e butene nella fase gassosa è di 1:2.

Nel caso che si vogliono ottenere copolimeri amorfi di etilene con un poliene o alchilpoliene è necessario che il contenuto di etilene nel copolimero non superi il 70% in moli.

I copolimeri ottenuti mostrano le stesse caratteristiche di quelli descritti nella domanda di brevetto principale. Essi sono cioè costituiti da macromolecole contenenti insaturazioni e formate ciascuna da unità monomeriche derivanti dalla polimerizzazione di tutti i monomeri impiegati.

I copolimeri ottenuti con il processo della presente inven-