

Mod. N.	N. DI BREVETTO <b>678557</b>	N. DI DOMANDA <b>16057</b>	ANNO <b>257</b>	E. Amministratore E. Trasmettitore
MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI <b>INVENZIONE INDUSTRIALE</b>				<i>PB</i> <i>V6</i>
U. 423				<i>A</i>
19 SET. 1963				<i>A</i>

16057/62

COPPIA CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA DI CONCESSIONE								
				G.	M.	ANNO	H.	M.	S.	T.	D.	
15 2	MILANO 15		A 26228	9	8	62	1	10	8			

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA  
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

COPOLIMERI OLEFINICI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE

Inventori designati: Matte Giacinto  
 Valmassoi Alberto  
 Portoni Guido  
 Canevi Nazareno

BOLLO ATTESTANTE INTEGRATO

Annotazioni speciali

11 DIC. 1964

Data di concessione

IL DIR

1605



78557

U.423

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione"  
a nome MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA  
E CHIMICA - MILANO -

9.8.63

11-12-64

La presente invenzione si riferisce ad una nuova classe di copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare, nonché ad un procedimento per la loro preparazione mediante l'impiego di catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato.

In precedenti brevetti, o domande di brevetto, a nome della Richiedente è già stata descritta la preparazione di copolimeri amorfi, insaturi, vulcanizzabili, per copolimerizzazione di etilene e/o alfa-olefine alifatiche con dieni o polieni idrocarburici.

E' stata in particolare già descritta la preparazione di copolimeri amorfi, vulcanizzabili di etilene e/o di alfa-olefine superiori con dieni coniugati, non coniugati, lineari o ciclici, con alchenilcicloalcheni, di- o polialchenilcicloalcani, polieni policiclici a nuclei isolati o, infine, con dieni o polieni contenenti silicio.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che è possibile, impiegando particolari catalizzatori di tipo anionico coordinato, preparare una classe finora mai descritta in letteratura di copolimeri amorfi, insaturi, capaci di dare

per vulcanizzazione elastomeri aventi buone caratteristiche meccaniche.

In particolare si è constatato, che impiegando catalizzatori preparati da composti di vanadio e composti metallorganici dell'alluminio o del berillio, è possibile ottenere copolimeri lineari, amorfi, insaturi, ad alto peso molecolare di uno o più monomeri scelti tra gli omega- $\alpha$ -olenilpoli( $\alpha$ -olefini)alcheni con uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa- $\beta$ -olfine 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, detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole contenenti innaturazione e formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

La possibilità di preparare copolimeri quali quelli qui descritti, cioè copolimeri contenenti nelle macromolecole unità di una o più olefine e unità di uno o più  $\alpha$ -olenilpoli( $\alpha$ -olefini)alcheni, ossia di dieni contenenti una insaturazione teriale di tipo vinilico in una catena alifatica o una insaturazione in un sistema policiclico, non era per nulla ovvia o prevedibile.

Anzi, data la elevata reattività del doppio legame di certi sistemi policiclici, si sarebbe potuto temere che entrambi i doppi legami di una stessa molecola di diene prendessero parte alla polimerizzazione, dando così polimeri tridimensionali, insolubili in solventi organici, e del tutto inutilizzabili.

D'altra parte, poiché gli  $\omega$ -alchenilpolicicloalcheni mostrano una velocità piuttosto bassa di omopolimerizzazione, si sarebbe potuto pensare che il loro impiego nella preparazione di copolimeri con monomeric monolefinici (etilene o/o alfa-olefina superiori) comportasse un forte abbassamento della velocità di polimerizzazione rispetto alla velocità di polimerizzazione osservata per i soli monomeri monolefinici.

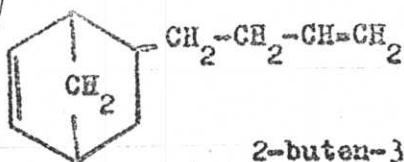
Si è invece sorprendentemente constatato che non si ha formazione di polimeri tridimensionali insolubili e che, pertanto, delle due insaturazioni del diene solo una entra a far parte della catena, mentre l'altra resta a disposizione per successive reazioni, , er es. per la vulcanizzazione.

Inoltre si è constatato che, contrariamente a quanto si supponeva, gli  $\omega$ -alchenilpolicicloalcheni co-polimerizzano con grande facilità, mostrando una elevatissima reattività, il che permette, vantaggiosamente, di usarli nella miscela di reazione, in percentuali molto basse rispetto al volume totale della miscela stessa.

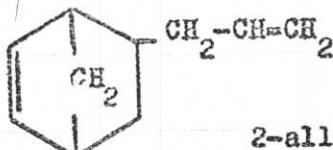
Esempi non restrittivi di omega-alchenilpolicicloalcheni impiegabili nel processo di copolimerizzazione secondo la presente invensione sono:



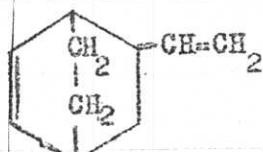
2-vinil-bicyclo[2.2.1]heptane-5



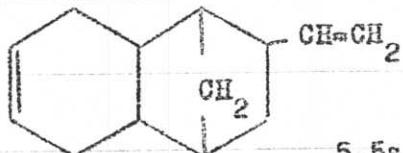
2-buten-3'-il-biciclo[2,2,1]heptene-5



### 2-allil-biciclo[2,2,1]heptene-5



2-vinil-bicielo[2,2,2]ottene-5



### 2-vinil-1,4-endometilen-1,2,3,4,

Queati monomeri sono facilmente ottenibili mediante reazioni di condensazione Diels-Alder.

Ad esempio, il 2-vinil-biciclo[2,2,1]eptene-5 può essere ottenuto per condensazione da 1 mole di ciclopentadiene e 1 mole di butadiene 1,3; il 2-buten-3'-il-biciclo[2,2,1]eptene-5 può essere a sua volta ottenuto per condensazione da ciclopentadiene e dialilile.

Le olefine impiegabili, eventualmente insieme con etilene, nella preparazione dei copolimeri con gli omega-alchenilpoli-cioaloalcheni sono costituite dalle 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, particolarmente propilene e butene-1.



Copolimerizzando, secondo la presente invenzione, una miscela dei suddetti monomeri, come ad esempio una miscela di etilene, propilene e/o butene-1 e 2-vinil-biociclo 2,2,1 eptene-5, si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono presenti, distribuita in maniera casuale, unità monomeriche di etilene, propilene e/o butene-1 e di vinilbicicloepitene.

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione dell'omega-alchenilpolaciclicoalchene, contiene ancora una insaturazione libera.

L'esame mediante spettrografia infrarossa sui copolimeri degli omega alchenilpolaciclici alcheni e l'esame degli omopolimeri degli stessi omega alchenilpolaciclici alcheni ottenuti in condizioni analoghe a quelle usate nell'effettuare la copolimerizzazione, indicano che questi dieni, nelle condizioni del processo della presente invenzione, condizioni che verranno più avanti meglio illustrate, polimerizzano prevalentemente a mezzo dei doppi legami alchenilici.

Le insaturazioni interne presenti nel sistema policiclico non vengono interessate considerevolmente al processo di polimerizzazione. Questo fatto differenzia il meccanismo di polimerizzazione che si ha secondo il processo della presente invenzione da quelli già descritti nel caso della polimerizzazione di idrocarburi endometilenici insaturi, in cui si ha, ad es. s- pertura di un legame C-C sistemato vicino al doppio legame di

un anello o, addirittura, apertura del doppio legame stesso.

Le insaturazioni che come si è visto, esistono libere nei copolimeri oggetto della presente invenzione, costituiscono punti reattivi per successive reazioni effettuate sul copolimero stesso.

Queste insaturazioni permettono ad esempio di vulcanizzare il copolimero mediante mescole del tipo di quelle comunemente usate per le gomme insature.

Oppure i doppi legami presenti nelle macromolecole possono, ad esempio in seguito ad ossidazione mediante ozono, dar luogo a gruppi polari, come ad esempio gruppi carbossilici, che possono a loro volta costituire gruppi reattivi per successive reazioni (ad es. vulcanizzazione con sostanze basiche polivalenti) ed essere sfruttati per migliorare l'adesività del polimero.

I copolimeri della presente invenzione possono essere definiti di struttura lineare, cioè sostanzialmente esenti da lunghe ramificazioni. Ciò è dimostrato dal fatto che essi possiedono proprietà, come in particolare un comportamento viscoso, praticamente identiche a quelle di noti copolimeri lineari, ad es. di un copolimero etilene-alfa-olefina.

I nuovi copolimeri qui descritti possiedono un peso molecolare, determinato viscosimetricamente, superiore a 20.000.

La loro composizione può definirsi omogenea, come è dimostrato dalla facilità di ottenerla, ad esempio nel caso di un ter-

polimero etilene-propilene-2-vinil-biciclo-[2,2,1]heptene-5,  
prodotti ben vulcanizzati impiegando le tecniche normalmente  
usate per la vulcanizzazione delle gomme insature, preferibil-  
mente a basso contenuto di insaturazione, come ad es. gomma  
butile. Ciò dimostra anche che le insaturazioni sono ben distri-  
buite lungo la catena.

I prodotti vulcanizzati così ottenuti, a differenza dei poli-  
meri tal quali che sono completamente solubili in n-heptano  
bollente, sono completamente insolubili nei solventi organici,  
in particolare negli idrocarburi alifatici, e sono rigonfiabi-  
li solo in modo molto limitato da alcuni solventi aromatici.

I prodotti vulcanizzati presentano inoltre molto buona resi-  
stenza meccanica e basse deformazioni residue dopo rottura.

I sistemi catalitici impiegabili nel processo oggetto della  
presente invenzione sono molto dispersi o amorfi colloidalmen-  
te dispersi o completamente dissolti negli idrocarburi che  
possono essere impiegati come mezzo di copolimerizzazione,  
come ad es. idrocarburi alifatici, ciccalifatici e aromati-  
ci e sono preparati da composti metallorganici di alluminio  
o borillio e da composti di vanadio.

I composti metallorganici impiegabili nella preparazione del  
catalizzatore sono preferibilmente scelti dal gruppo costitui-  
to da: berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio  
diarili, alluminio tricalchili, alluminio dialchilmonoalogenuri,  
alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchenili, alluminio

alchilici, alluminio cicloalchilico, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, complessi dei composti metallorganici sopra citati con basi di Lewis, preferibilmente deboli.

Si possono pure impiegare composti metallorganici nei quali il metallo è legato, con valenze principali, oltre che ad atomi di carbonio e/o di alogeno ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico, come ad esempio alluminio dialchilacossidi e alluminio alchilacossialogenuri.

Quale esempio non restrittivo di composti metallorganici impiegabili si possono citare: berillio cimetile, berillio metilcloruro, berillio dietile, alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmونوکلورو, alluminio dietilmونویودو, alluminio dietilmونوفلورو, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetildioloruro, alluminio butenildietile, alluminio isoessenildietile, 2-metil-1,4-(diisobutilalluminio)butano, alluminio tri(ciclopentilmetile), alluminio tri(dimethylciclopentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tritolile, monocloruro di di(ciclopentilmetil)alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anisolo, alluminio monochloromonooctossilato, alluminio dietilpropossido, alluminio dietilamilosido, alluminio monochloromonopropil monoproposido, alluminio monochloro monopropil monooctossilato.

Preferibilmente,



sono impiegati nella preparazione del catalizzatore composti di vanadio solubili negli idrocarburi usabili come mezzo di copolimerizzazione.

Si impiegano pertanto gli alogenuri e gli ossialogenuri (come ad es.  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VBr_4$ ) 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 es. il triacetilacetonato, il tribenzoilacetonato di vanadio, il diacetilacetonato e gli alogeno acetilacetonati, i trialcoolati e gli alogeno alcoolati di vanadile, i tetraidofuranati, gli eterati, gli aminati, i iridinati e i chinolina ti del tri- e tetrachloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.

Si possono pure impiegare composti di vanadio insolubili negli idrocarburi, scelti tra i sali organici come, ad esempio, il triacetato, il tribenzoato e il tristearato di vanadio.

Mentre con gli alogenuri ed ossialogenuri di vanadio 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 a un gruppo organico, si è constatato che i migliori risultati si ottengono impiegando nella preparazione del catalizzatore composti metallorganici contenenti alogeno. Buoni risultati si ottengono anche impiegando composti metallorganici, in particolare composti

alluminioorganici, e composti di vanadio privi di alogeno, purchè la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione vengano effettuate in presenza di un idrocarburo alogenato che non è in grado di disattivare il catalizzatore (ad esempio tetracloretilene).

Il processo di copolimerizzazione della presente invenzione può essere condotto a temperature comprese fra -80° e 125°C.

Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetone di vanadio, diacetilacetone di vanadile, alogenoacetilacetoni di vanadile, o in generale da un composto di vanadio in presenza di alluminioalchilogenuri, 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 -80°C, preferibilmente tra -10° e -50°C.

Operando in queste condizioni i catalizzatori presentano una attività molto più elevata di quella degli stessi sistemi catalitici preparati a più alte temperature. Inoltre, operando nel campo delle basse temperature sopra indicate, la attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

Qualora si impieghino catalizzatori preparati da triacetilacetone di vanadio, triacetato di vanadile, o alogeno alcoolati di vanadile e da un alluminio alchilogenuro, 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 trisostituite 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 alchilogenuro.

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 ossialogenuri 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 dietilmonecloruro

$(Al(C_2H_5)_2Cl)$  e triacetilacetonato di vanadio ( $VAc_3$ ) i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare  $Al(C_2H_5)_2Cl/VAc_3$  compreso fra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico ciclico o aromatico costituito ad es. da butano, pentano, neopptano, toluolo, xilolo, o loro miscelle. Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati diversi rispetto al catalizzatore come ad es. cloroformio, tricloroetilene, clorobenzoli, ecc.

Produzioni di copolimero particolarmente elevate 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 nella miscela di alfa-olefine e di omega-alchenilpolicicloalchene 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 concentrazioni dei monomeri da copolimerizzare, presenti nella fase liquida reagente. A questo scopo può essere conveniente condurre la copolimerizzazione in modo continuo, alimentando e scaricando continuamente una miscela di monomeri a composizione costante e operando con elevate velocità spaziali.

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

Nel caso che si producano copolimeri dell'etilene con un omega-alchenil-policicloalchene, come ad es. 2 vinilbiciolo [ $2,2,1$ ]sptane-5, è necessario, allo scopo di ottenere materiali amorfi aventi proprietà elastomeriche, regolare la miscela dei monomeri in modo tale da ottenere copolimeri aventi un contenuto di diene relativamente elevato, preferibilmente superiore al 20% in moli.

Nel caso che si vogliano ottenere copolimeri amorfì di un ome-

  
MONTECATINI  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



ga-alchenil-policicloalchene 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 ad un rapporto molare tra etilene e propilene nella fase gassosa, in condizioni normali, inferiore o al massimo uguale a 1:1; nel caso che si impieghi butene-1 al posto del propilene, il rapporto molare tra etilene e butene deve essere inferiore o al massimo uguale a 1:25. La composizione della corrispondente fase gassosa in condizioni normali è inferiore o al massimo uguale a 1:2.

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

I copolimeri che sono oggetto della presente invenzione presentano, tal quali, le proprietà di elastomeri non vulcanizzati, nel senso che essi presentano moduli elasticici iniziali bassi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura.

La presenza di insaturazioni nelle macromolecole che costituiscono questi copolimeri fa sì che essi possano essere vulcanizzati con i metodi normalmente impiegati per le gomme insature, particolarmente per quelle a bassa insatrazione. I prodotti vulcanizzati presentano elevati allungamenti elasticci reversibili e, particolarmente nel caso in cui si siano impiegati nella mescola cariche rinforzanti, come il nero fumo, essi mostrano anche elevati carichi di rottura.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri del la presente invenzione possono essere impiegati vantaggiosamente, date le loro elevate caratteristiche meccaniche, nella preparazione di articoli vari, quali ad es. oggetti sagomati, tubi, camera d'aria, fili elasticci, ecc.

#### ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un cilindro di vetro, avente un diametro di 5,5 cm e 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 dei gas arriva fino al fondo del cilindro e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm).

Nel reattore, mantenuto in atmosfera di azoto, si introducono 200 cm<sup>3</sup> di n-optano anidro e 1 cm<sup>3</sup> di 2-vinilbiciclo[2,2,1]ep tene-5 radioattivo.

Si fa partire l'agitatore e dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-étilene a rapporto mole re 4:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h.

In palloncino da 100 cm<sup>3</sup>, mantenuto a -20°C, si preforma in atmosfera d'azoto il catalizzatore, facendo reagire in 30 cm<sup>3</sup> di toluolo anidro, 1,4 millimoli di triacetilacetato di vanadio e 7 millimoli di alluminiodietilmونوcoloruro. Il catalizzatore così preformato viene tenuto a -20°C per 5 minuti e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'aceto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-

-propilene ad una velocità di 400 ml/h. Dopo 35 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 20 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina.

Il prodotto viene depurato in imbuto separatore, in atmosfera d'azoto, mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e poi con acqua, e coagulato in acetone.

Dopo essiccamanto in vuoto si ottengono g 15,5 di prodotto solido, amorfico ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente.

L'analisi radiochimica mostra la presenza di qualche unità % in peso di vini**l**bicicloptene. L'esame mediante spettrografia IR mostra che il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1 e che vi sono pochissimi gruppi vinilici.

100 parti in peso di copolimero etilene-propilene-vinilbici-clooptene vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 1 parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco,

1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzetiazolo. La miscela viene vulcanizzata in pressa per 60 minuti a 150°C.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura 30 K/cm<sup>2</sup>

allungamento a rottura 380 %

modulo al 300% 15,5 Kg/cm<sup>2</sup>

deformazione residua dopo rottura 4%

### ESEMPIO 2

L'apparecchio di reazione è simile a quello descritto nell'es.

1, però la capacità è di  $100 \text{ cm}^3$  e il diametro è di 5,5 cm.

Nell'apparecchio, termostatato a  $-20^\circ\text{C}$ , si introducono  $700 \text{ cm}^3$  (<sup>1</sup>)

di 2-vinilbiciolo[2,2,1]eptene-5 radioattivo. Si fa partire lo

agitatore e dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una mi-

scela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che

viene fatta circolare ad una velocità di  $200 \text{ Nl/h}$ . In pallonci

no da  $100 \text{ cm}^3$  si preforma il catalizzatore, operando a  $-20^\circ\text{C}$

in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in  $30 \text{ cm}^3$  di eptano,

1 millimole di tetracloruro di vanadio + 5 millimoli di allu-

miniedietilmونocloruro. Il catalizzatore così preformato viene

sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua

a far circolare la miscela etilene-propilene ad una velocità

di  $400 \text{ Nl/h}$ . Dopo 6 minuti dall'inizio la reazione viene inter-

rotta per aggiunta di  $10 \text{ cm}^3$  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 24 g di prodotto solidio, amorfico ai raggi X, avente

l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente so-

lubile in n-eptano bollente. L'analisi radiochimica mostra la

presenza di qualche unità di 2-vinilbicioloeptene. La

analisi mediante spettrografia infrarossa mostra che il rap-

porto molare tra etilene e propilene è circa 1:1 e che vi sono

Società Generale per l'Industria delle Chimiche -



pochissimi gruppi vinilici.

Il copolimero etilene-propilene-vinilbicioptene viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 1.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura  $47,6 \text{ Kg/cm}^2$

allungamento a rottura  $380 \%$

modulo al 300%  $15 \text{ Kg/cm}^2$

deformazione residua dopo rottura  $4\%$

Se, oltre agli ingredienti elencati nell'es. 1, si usano anche 50 parti in peso di nerofumo HAF e si esegue la vulcanizzazione nelle stesse condizioni dell'es. 1, si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura  $255 \text{ Kg/cm}^2$

allungamento a rottura  $360 \%$

modulo al 300%  $196 \text{ Kg/cm}^2$

deformazione residua dopo rottura  $8\%$

### ESEMPIO 3

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1,

termostatato a  $\sim 20^\circ\text{C}$ , si introducono  $200 \text{ cm}^3$  di n-optane anidro e  $1 \text{ cm}^3$  di 2-vinilbiciole [2,2;1] eptene-5 radioattivo.

Si fa partire l'agitatore e dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela propilene-etylene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare ad una velocità di 200 Nl/h.

In palloncino da  $100 \text{ cm}^3$  si preforma il catalizzatore, operan-

do a -20°C in atmosfera di azoto, facendo reagire, in 30 cm<sup>3</sup>  
di n-octano snidro, 1 millimole di tetrachloruro di vanadio  
e 2,5 millimoli di alluminio triesile.

Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore  
mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare  
la miscela etilene-propilene ad una velocità di 400 ml/h.  
Dopo 4 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'ea. 1.

Dopo essiccamiento in vuoto si ottengono g 5,4 di prodotto solido, amorfio ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-octano bollente.

L'analisi radiochimica rivelà la presenza di qualche unità % in peso di vinylibiocloptene. L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra che il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1, e che vi sono pochissimi gruppi vinilici.

100 parti in peso di copolimero etilene-propilene-vinilbici-  
cloptene vengono mescolati, su un mescolatore a cilindri da  
laboratorio, con una mescola costituita da 0,5 parti di  
Antiox 2246 (2,2 metilen-bis(4-metil-6-terz.butilfenolo)),  
2 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, 0,5 parti di  
mercaptobenzotiazolo e 1 parte di tetranetiltiurame disolfuro.

La miscela viene vulcanizzata in pressa a 150° per 60 minuti.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti carat-

teristiche

carico di rottura  $65 \text{ kg/cm}^2$

modulo al 300 %  $16 \text{ kg/cm}^2$

allungamento a rottura 500 %

#### ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 2, termostatato a  $-20^\circ\text{C}$  si introducono  $700 \text{ cm}^3$  di n-octano anidro e  $0,7 \text{ cm}^3$  di 2-buten-3'-il-biociclo[2,2,1]eptene-5 radioattivo. Si fa partire l'agitatore e dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 4:1, che viene fatta circolare con una velocità di  $200 \text{ Nl/h}$ .

In palloncino da  $100 \text{ cm}^3$  si preforma il catalizzatore, operando a  $-20^\circ\text{C}$  in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in  $30 \text{ cm}^3$  di toluolo anidro, 1,4 millimoli di triacetilacetonato di vanadio e 7 millimoli di alluminio dietilmونocloruro.

Il catalizzatore così preformato viene tenuto a  $-20^\circ\text{C}$  per 5 minuti e quindi sifonato nel reattore mediante pressione di azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità di  $400 \text{ Nl/h}$ . Dopo 1 ora dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di  $20 \text{ cm}^3$  di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina.

Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 15 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-octano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

L'analisi radiochimica rivela la presenza di qualche unità %  
bi  
in poso di butenilbicicloepiene. L'analisi mediante spettrogra-  
fia infrarossa mostra che il rapporto molare etilene-propile-  
ne è circa 1:1 e che sono presenti pochissimi gruppi vinilici.

Il copolimero etilene-propilene-butenilbicicloepiene viene  
vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dello  
es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti  
caratteristiche:

carico di rottura  $52 \text{ Kg/cm}^2$

allungamento a rottura  $440\%$

modulo al 300%  $14 \text{ Kg/cm}^2$

deformazione residua a rottura  $4\%$

#### ESEMPIO 5

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1,  
termostatato a  $-20^\circ\text{C}$ , si introducono  $350 \text{ cm}^3$  di n-eptano anidro e  $0,3 \text{ cm}^3$  di 2-buten-3'-il-biciclo[2,2,1]eptene-5 radioattivo. Si fa partire l'agitatore e dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etylène a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da  $100 \text{ cm}^3$  si preforma il catalizzatore, operando a  $-20^\circ\text{C}$  in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in  $30 \text{ cm}^3$  di eptano anidro 0,2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 2 millimoli di alluminiodietilmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto.

*J. C. May*  
**MONTECATINI**  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Si fa partire l'agitatore e dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h.

In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, operando a 25°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm<sup>3</sup> di eptano, 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 2,5 millimoli di alluminio triesile.

Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela etilene-propilene ad una velocità di 400 Nl/h.

Dopo 10 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 10 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamiento in vuoto si ottengono 34,5 di prodotto solido, amorfico ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

L'analisi radiochimica rivela la presenza di qualche unità % in peso di butenilbiciolo-eptene.

L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra che il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1, e che vi sono pochissimi gruppi vinilici.

Il copolimero etilene-propilene-butenilbiciolo-eptene viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dello es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti

caratteristiche:

carico di rottura	60 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	520 %
modulo al 300 %	14 Kg/cm <sup>2</sup>

#### ESEMPIO 7

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, ten-  
mostatato a -20°C, si introducono 200 cm<sup>3</sup> di n-eptano anidro  
(%) e 1 cm<sup>3</sup> di 2-buten-3'-il-biciclo[2,2,1]eptene-5%. Si fa partire  
l'agitatore e dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una  
miscela gassosa propilene-etilene a rapporto molare 2:1, che  
viene fatta circolare ad una velocità di 200 ml/h. In pallon-  
cino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, operando a  
-20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm<sup>3</sup> di  
n-eptano anidro, 1 millimole di tetrachloruro di vanadio e  
2,5 millimoli di alluminio triesile.

Il catalizzatore così preparato viene sifonato nel reattore  
mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare  
la miscela gassosa etilene-propilene ad una velocità  
di 400 ml/h. Dopo 2 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g  
di fenil-beta-naftilamina.

Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1.

Dopo essiccamiento in vuoto si ottengono 9 g di prodotto solido, amorfico ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato.

L'analisi radiochimica rivela un tenore di butenilciclooptene di qualche unità % in peso. L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di pochissimi gruppi vinilici; il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1. Il copolimero etilene-propilene-butenilciclooptene viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 1.

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

ciclo di rottura	31,4 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	540 %
modulo al 300%	13 Kg/cm <sup>2</sup>

#### ESEMPIO 8

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostatato a 25°C, si introducono 200 cm<sup>3</sup> di n-optano anidro e 1 cm<sup>3</sup> di 2-vinil-biciclo[2,2,1]optene-5 radicattivo. Si fa partire l'agitatore e dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-ethilene a rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 ml/h.

In palloncino da 100 cm<sup>3</sup>, termostatato a 25°C, si preforma il catalizzatore, operando in atmosfera di azoto, facendo reagire, in 30 cm<sup>3</sup> di n-optano anidro, 1 millimole di tetracloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminio-diethylmonocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa ad una velocità di 400 ml/h. Dopo 7 minuti



dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene dopurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo esiccamento in vuoto si ottengono 3,5 g di prodotto solido, amorfico ai raggi X, completamente sclubile in n-uptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'analisi radiochimica mostra la presenza di qualche unità % in peso di vinilbiciclouptane. L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di pochissimi gruppi vinilici; il rapporto molare etilene:propilene è circa 1:1. Il copolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura 90 Kg/cm<sup>2</sup>

allungamento a rottura 460 %

modulo al 300 % 27 Kg/cm<sup>2</sup>

#### ESEMPIO 9

Nel reattore descritto nell'es. 1 mantenuto in atmosfera di (\*\*\*), si introducono 200 cm<sup>3</sup> di n-uptano anidro e 3 cm<sup>3</sup> di 2-buten-3'-il-biciclo[2,2,1]uptene-5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa propilene-etylene in rapporto molare 2:1, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm<sup>3</sup> si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm<sup>3</sup> di n-uptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di

vaniadio e 10 millimoli di alluminio dietilmونocloruro. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa propilene-etilene ad una velocità di 400 ml/h.

Dopo 15 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta mediane aggiunta di 20 cm<sup>3</sup> di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato in imbuto separatore in atmosfera di azoto, mediante ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito e poi con acqua e coagulato in acetone. Dopo essiccamiento in vuoto si ottengono 9 g di prodotto solido, amorfico ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-octano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (banda a 6 micron). Il rapporto molare propilene- etilene è circa 1:1.

100 parti in peso di copolimero etilene-propilene-buteneibici cloeprene vengono mescolate in un mescolatore a rulli da laboratorio, con 1 parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, — ma parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo. La miscela ottenuta viene vulcanizzata in presa per 30minuti a 150°C. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avendo le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	34 Kg/cm <sup>2</sup>
allungamento a rottura	480 %

modulo al 300 %  $13 \text{ Kg/cm}^2$

deformazione residua dopo rottura 6%

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

carico di rottura  $320 \text{ Kg/cm}^2$

allungamento a rottura 500 %

modulo al 300 %  $130 \text{ Kg/cm}^2$

deformazione residua dopo rottura 8%

#### RIVENDICAZIONI

1) Copolimero sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi, ad alto peso molecolare di uno o più monomeri scelti tra gli omega-alchenilpoliciclobalcheni con uno o più monomeric scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

2) Copolimori secondo la rivendicazione 1 costituiti da macromolecole contenenti unità di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale  $\text{RICH}=\text{CH}_2$ , in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e di un monomero scelto tra 2-vinil-biociclo[2,2,1] eptene-5, 2-buten-3'-11-biociclo[2,2,1]-eptene-5, 2-allil-biociclo[2,2,1]eptene-5, 2-vinil-biociclo[2,2,2]-

ottene-5, 2-vinil-1,4-endometilen-1,2,3,4,5,5a,8,8a-ottaidro-naftalina.

3) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 costituiti da macromolecole contenenti unità di etilene, propilene e 2-vinil-biciclo[2,2,1]eptene-5.

4) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 costituiti da macromolecole contenenti unità di etilene, propilene e 2-buten-3'-il-biciclo[2,2,1]eptene-5.

5) Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 4 caratterizzato dal fatto che la miscela dei monomeri viene polimerizzata in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra:

a) composti di vanadio

b) composti metallorganici di alluminio o berillio.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio solubili in idrocarburi.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 6 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 e composti 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.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 7 caratterizzato dal



fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio scelti dal gruppo costituito dai tetrachloruro di vanadio, tetrabromuro di vanadio, tricloruro di vanadile, triacetilacetoneato di vanadio, tribenzoilacetonato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenoacetilacetonati di vanadile, trialcoolati e alogenoalcoolati di vanadile, tetraidrofuranati, sterati, aminati, piridinati, chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.

9) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili in idrocarburi scelti tra i sali organici e, preferibilmente, dal gruppo costituito da triacetato, tribenzonato e tristearato di vanadio.

10) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di berillio o alluminio, scelti dal gruppo costituito da: berillio dialchili, berillio alohilalogenuri, berillio diarili, alluminio trialchili, alluminiodialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, complessi dei composti sopra citati con basi di Lewis preferibilmente deboli, e composti in cui il metallo è legato oltre che ad atomi di carbonio e/o algeno ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico, in particolare alluminio dialchilalcoossidi e

alluminio alchilalogenosatalogenuri.

11) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

- a) un alogenuro o ossialogenuro di vanadio
- b) un composto metallorganico di alluminio o berillio

12) Procedimento secondo la rivendicazione 5 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 ad un gruppo organico.
- b) un composto metallorganico di alluminio o berillio contenente alogeno.

13) Procedimento secondo la rivendicazione 5 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 privo di alogeni, la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione essendo effettuate in presenza di un composto idrocarburico alogenato.

14) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato

dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra -80 e +125°C.

15) Procedimento secondo le rivendicazioni 5 e 14 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da un composto di vanadio e un alluminio alchilalogenuro effettuando via la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione a temperature comprese tra 0 e -80°C, preferibilmente tra -10 e -50°C.

16) Procedimento secondo le rivendicazioni 5 e 12 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto a partire da un composto di vanadio scelto tra triacetilacetonato di vanadio, trialcooolati di vanadile, alogenoalcoolati di vanadile, a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di almeno un agente complessante.

17) Procedimento secondo la rivendicazione 16 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.

18) Procedimento secondo le rivendicazioni 16 e 17 caratterizzato dal fatto che la quantità di agente complessante è compresa tra 0,05 e 1 mole per mole di alluminio alchilalogenuro.

19) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminio trialchili e allogenuri o ossiallogenuri di vanadio, il rapporto

tra le moli di alluminio trialchilico e le moli del composto di vanadio essendo compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4.

20) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da alluminio dietilmونocloruro o triacetilacetonato di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio dietilmونocloruro o triacetilacetonato di vanadio essendo compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

21) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che polimerizzazione avviene in presenza dei monomeri allo stato liquido, in assenza di solvente inerte.

22) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte.

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

24) Procedimento secondo la rivendicazione 22 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un solvente idrocarburico alogenato inerte rispetto al catalizzatore.

25) Procedimento secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta in continuo con

Società Generale per l'Industria della Gomma & Chiodate

aggiunta periodica o continua di componenti del catalizzatore -  
- e mantenendo costante il rapporto delle concentra-  
zioni dei monomeri nella fase liquida.

26) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un  
omega-alchenilpolicicloalchene con etilene e propilene, secon-  
do la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che il rap-  
porto moleare tra etilene e propilene nella fase liquida reagan-  
te è inferiore o, al massimo, uguale a 1:4.

27) Procedimento per la preparazione di un copolimero di un  
omega-alchenilpolicicloalchene con etilene e butene-1, secon-  
do la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che il rap-  
porto moleare tra etilene e butene-1 nella fase liquida reagan-  
te è inferiore o, al massimo, uguale a 1:25.

28) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi, ad  
alto peso molecolare ottenuti secondo il procedimento di una  
o più delle rivendicazioni da 5 a 27.

29) Gommoneri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri se-  
condo le rivendicazioni 1-4 e 28.

30) Articoli gommati, tubi, camere d'aria, fili elastici e  
simili costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la  
rivendicazione 29.

(°) A pagina 16, riga 5, dopo "700 cm<sup>3</sup>" inserire: "di  
n-eptano anidro e 1,5 cm<sup>3</sup>".

(\*\*) A pagina 23, riga 8, dopo "eptene-5" aggiungere:  
"radioattivo".

(...) A pagina 25, riga 19, dopo la parola "azoto" inserire:  
"è termostatato a -20°C".

Milano, 9/8/1962

FC/mf



MONTECATINI

Società italiana per l'industria delle acque di Chiusi

*Alberto Paoletti - Mario Lanza*



I'Ufficiale Rogante