

693475

276

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

INVENZIONE INDUSTRIALE

13 GEN. 1964

FIGLI

U. 454

A A

2547262

CANTO CIVILE	CAMERA COMMERCIO	REGISTRO	N. VERBALE	P. 1				P. 2				
				L	M	A	D	L	M	A	D	
15	MILANO		A30358	28	6	21	11	8				
20	15											

TITOLARE

MONTECATINI SOCIETA' GENERALE
PER L'INDUSTRIA MINERAPIA E
CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2
MILANO

TITOLO

POLIMERI DI MONOMERI IDROCARBURI
CI INSATURI E PROCEDIMENTO PER
LA LORO PREPARAZIONE

→ Invenzione di Alberto Vellrossi, Guido Sartori e Vittorio Turba

Dipartimento di Chimica

20 AGO. 1965

IL DIRETTORE
E. LO ANGELI



69 3475₃₄

Descrizione del trovato avente per titolo:

Polimeri di monomeri idrocarburi insaturi e procedimento per la loro preparazione.

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

La presente invenzione ha per oggetto omopolimeri insaturi di di- o poli-alchenilcicloalcani e copolimeri insaturi di due o più di questi monomeri tra di loro, nonché un procedimento per la preparazione dei suddetti polimeri.

In una precedente domanda di brevetto, a nome della Richiedente, si è descritta la preparazione, mediante catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato, di copolimeri lineari, amorfi, vulcanizzabili con mescole a base di zolfo, di di- o poli-alchenilcicloalcani con uno o più monomeri mono-olefinici scelti, in particolare, tra etilene e alfa-olefine superiori. Nelle macromolecole di questi copolimeri le unità monomeriche derivanti dal di- o poli-alchenilcicloalcano sono presenti sotto forma di sequenze assai corte, spesso costituite da una sola unità monomeriche; in altre parole, le macromolecole sono assai povere o del tutto prive di concatenamenti diretti tra le unità monomeriche degli alchenilcicloalcani.

La preparazione di omopolimeri o, rispettivamente, di copolimeri insaturi di di- o poli-alchenil-cicloalcani, cioè di

polimeri insaturi costituiti esclusivamente da unità monome-
riche di alchenilcicloalcani direttamente concatenate tra
di loro non era stata finora descritta.

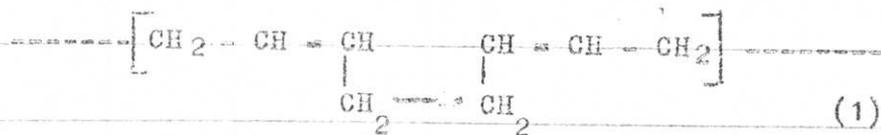
La possibilità di ottenere siffatti polimeri era d'altra
parte tutt'altro che ovvia e prevedibile poichè si sarebbe
potuto a rigori pensare che tutti i doppi legami presenti
nelle unità monomeriche dei di- o poli-alchenilcicloalcani
prendessero parte alla polimerizzazione dando così luogo a
strutture tridimensionali altamente reticolate, del tutto
prive, o per lo meno assai povere, di insaturazioni e di
scarso valore dal punto di vista delle possibili applicazioni
pratiche.

Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che è
invece possibile ottenere prodotti ad alto peso molecolare
altamente insaturi e sostanzialmente esenti da reticolazio-
ne qualora si effettui l'omopolimerizzazione o, rispettiva-
mente, la copolimerizzazione in presenza di particolari ca-
talizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordi-
nato ottenuti a partire da composti di metalli di transizio-
ne e da composti metallorganici di alluminio o berillio.

Si è inoltre sorprendentemente constatato che il numero del-
le insaturazioni presenti nella catena polimerica è di so-
lito superiore a quello prevedibile teoricamente, supponen-
do che uno solo dei doppi legami del di- o poli-alchenilci-
cloalcano prenda parte alla polimerizzazione. Questo fatto

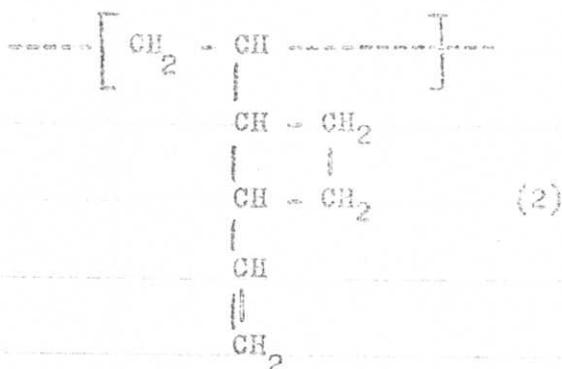
può essere spiegato solo ammettendo che durante la polimerizzazione abbia luogo l'apertura del ciclo naftenico di almeno parte degli alchenilcicloalcani che prendono parte alla polimerizzazione stessa.

Nel caso, ad esempio, di un omopolimero del trans 1,2 divinilciclobutano, ottenuto secondo le condizioni del procedimento oggetto del presente trovato, condizioni che verranno più avanti specificate, si può dimostrare, ad esempio mediante ozonizzazione del prodotto ottenuto, che esso contiene segmenti di tipo polibutadienico 1-4 trans la cui presenza si può spiegare appunto solo ammettendo che si siano aperti i due doppi legami e, contemporaneamente, anche il ciclo tetraatomico del monomero con formazione della seguente unità monomerica:



L'avvenuta apertura del ciclo naftenico è dimostrata anche dalla presenza nello spettro infrarosso di una banda di assorbimento a 10,35 micron dovuta alla presenza di doppi legami trans originati appunto dall'apertura del ciclo naftenico. Nello spettro infrarosso del medesimo polimero sono tuttavia presenti anche bande di assorbimento a 10 e 11 micron attribuibili alla presenza di gruppi vinilici, il che dimostra l'esistenza di unità monomeriche di divinilciclobutano polimerizzate con apertura di un do

pio legame vinilico secondo lo schema seguente:



Come si può facilmente osservare le unità monomeriche polimerizzate secondo lo schema (1) contengono un doppio legame in più di quelle polimerizzate secondo lo schema (2).

Poichè almeno parte delle unità monomeriche degli alchenilcicloalcani che vengono a formare le macromolecole degli omopolimeri o, rispettivamente, dei copolimeri oggetto della presente invenzione polimerizzano secondo lo schema (1) il prodotto ottenuto contiene un numero di insaturazioni maggiore di quello prevedibile teoricamente supponendo che non abbiano luogo reticolazioni e che le unità monomeriche polimerizzino esclusivamente secondo lo schema (2).

Gli omopolimeri e i copolimeri della presente invenzione sono, amorfi ai raggi X e sono generalmente solubili in solventi idrocarburici, il _____ che oltre a tutto sta a dimostrare la sostanziale assenza di reticolazione.

Essi trovano impiego in numerosi campi applicativi come, ad esempio, nel campo degli elastomeri dopo vulcanizzazione con mescole a base di zolfo. Inoltre i doppi legami presen-

ti nelle macromolecole possono in seguito ad ossidazione, ad esempio mediante ozono, dar luogo a gruppi polari, come in particolare gruppi carbossilici.

Esempi non restrittivi di di- o poli-alchenilcicloalcani impiegabili nella preparazione dei polimeri oggetto della presente invenzione sono, oltre al trans 1-2 divinilciclobutano prima citato, cis 1-2 divinilciclobutano, 1-2 divinilciclopentano, trans divinilciclopropano, 1-2 divinilcicloesano, trivinilcicloesani, diallilcicloesani, 1-vinil-2-isopropenilciclobutano.

Si è in generale constatato che i migliori risultati si ottengono impiegando di- o poli-alchenilcicloalcani nei quali almeno uno dei doppi legami è di tipo vinilico.

I sistemi catalitici impiegabili nella preparazione dei polimeri oggetto della presente invenzione sono preparati, come si è più sopra detto, da composti di metalli di transizione, in particolare da composti di titanio o vanadio, (1)

Preferibilmente sono impiegati nella preparazione del catalizzatore composti di titanio o vanadio solubili negli idrocarburi usati come solvente nella polimerizzazione.

Più precisamente sono impiegati nella preparazione del catalizzatore composti metallorganici quali: alluminio trialchili, alluminio dialchilmoneoalogenuri, alluminio alichilialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, allumi-

nio arili, alluminio alchilarili, complessi dei composti al
luminio organici sopra citati con basi di Lewis preferibila-
mente deboli, composti di alluminio in cui il metallo è le-
gato con valenze principali non solo ad atomi di carbonio
e alogeno, ma anche ad atomi di ossigeno legati ad un grup-
po organico, quali alluminodialchilalossidi e alluminio
alchilalossialogenuri, berillio dialchili, berillio alchil
alogenuri, berillio diarili.

Quale esempio non restrittivo dei suddetti composti metallo
organici si possono citare; alluminio trietile, alluminio t
triisobutile, alluminio trisile, alluminio dietil-monoclo-
ruro, alluminio dietilmonioduro, alluminio dietilmonofluo-
ruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetil-
dicloruro, alluminio butenildietile, alluminio isocesenildie-
tile, 2-metil-1,4-(diisobutilalluminio) butano, alluminio
tri(ciclopentilmetile), alluminio tri(dimetilciclopentilme-
tile), alluminio trifenile, alluminio tritalile, monocloro-
ro di di(ciclopentilmetil) alluminio, monocloruro di dife-
nilalluminio, alluminio diisobutilmonocloruro complessato
con anisolo, alluminio monocloro monoetil monoetossido, al-
luminio dietilpropossido, alluminio dietilamiossidi, allu-
minio monocloromonopropilmonopropossido, alluminio monoclo-
romonopropilmonoetossido, berillio dietile, berillio metil-
cloruro.

I composti di vanadio solubili negli idrocarburi che posse-

no 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 triacetilacetato, il tribenzoilacetato di vanadio, il diacetilacetato e gli alogenacetilacetati, i trialcoolati e gli alogenocalcoolati di vanadile, i tetraidrofuranati, gli eterati, gli aminati, i piridinati e i chinolinati del tri- e del tetracloruro di vanadio e del triclорuro di vanadile.

Possono pure essere impiegati composti di vanadio insolubili negli idrocarburi quali, ad esempio, sali di acidi organici come triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.

I composti di titanio solubili negli idrocarburi e impiegabili nella preparazione del catalizzatore sono gli alogenuri (come ad esempio TiCl_4 e TiI_4) 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 gli alcoolati e gli alogenocalcoolati di titanio, i tetraidrofuranati, gli eterati, gli aminati, i piridinati e i chinolinati del tri- e del tetracloruro di titanio.

Mentre, con gli alogenuri ed ossialogenuri di vanadio (o titanio) o, in generale, con i composti alogenati di tali me-

talli è possibile impiegare nella preparazione del catalizzatore tutti i composti metallorganici sopra menzionati, con i composti di vanadio (o titanio) in cui tutte le valenze del metallo sono saturate da atomi di ossigeno o azoto legati a gruppi organici i migliori risultati si ottengono impiegando composti metallorganici contenenti alogeno. Buoni risultati si ottengono anche impiegando composti alluminio organici e composti di vanadio privi di alogeni, purchè la preparazione del catalizzatore e/o la polimerizzazione vengono effettuate in presenza di un idrocarburo alogenato che non sia in grado di disattivare il catalizzatore (ad es. tetracloroetilene).

(2)

Il processo di polimerizzazione, secondo la presente invenzione, viene preferibilmente condotto a temperature comprese tra -80 e $+125^{\circ}\text{C}$.

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 trialchilici e alogenuri di vanadio (o titanio) o ossialogenuri di vanadio, è conveniente impiegare catalizzatori nei quali il rapporto tra le moli di alluminio trialchilici e le moli dei composti di vanadio (o titanio) è compresa tra 0,4 e 5. Impiegando invece alluminio dietilmonocloruro ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) e triacetilacetato di vanadio (VAc_3) si mi-



gliori risultati si ottengono con un rapporto molare
di $(C_2H_5)_2Cl / AlAs_3$ compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra
4 e 10.

La polimerizzazione secondo il presente trovato può essere
effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifati-
co, cicloalifatico o aromatico costituito ad es. da butano,
pentano, n-eptano, cicloesano, toluolo, xilolo o loro misce-
le. Possono essere impiegati come solventi anche idrocarbu-
ri alogenati inerti rispetto al catalizzatore nelle condi-
zioni di polimerizzazione come ad es. cloroformio, tricloro-
etile, clorobenzoli ecc.

Gli esempi che seguono servono a meglio illustrare l'inven-
zione, senza peraltro limitarne l'ambito.

Esempio 1

L'apparecchio di reazione è costituito da un palloncino da
100 cm³ a tre colli, munito di agitatore e mantenuto in at-
mosfera d'azoto. Nel palloncino, termostato a 0°C, si for-
ma il catalizzatore facendo reagire, in 20 cm³ di n-eptano
anidro, 4 millimoli di tetracloruro di titanio e 2 millimo-
li di alluminio triisobutile. Dopo 15 minuti si introducono
5 cm³ di trans-1-2-divinilciclobutano.

Dopo 5 ore dell'aggiunta del monomero, la reazione viene in-
terrotta con l'aggiunta di 10 cc di metanolo contenenti
0,1 g di fenil-beta-nafttilammina. Il prodotto viene purifi-
cato, in imbuto separatore, in atmosfera d'azoto, mediante

ripetuti trattamenti con acido cloridrico diluito, con soluzione acquosa saturata di bicarbonato e poi con acqua e sciolto in acetone. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 1,5 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X di aspetto pulverulento. L'ozonizzazione mediante spettrografia I.R. mostra la presenza di doppi legami vinilici (bande a 10 e 11 micron) e di doppi legami trans (banda a 10,35 micron).

1 g di polimero in 100 cm³ di cloroformio viene sottoposto ad ozonizzazione. L'ozonizzazione viene eseguita raffreddando esternamente con ghiaccio e sale il recipiente in cui è contenuto il polimero e impiegando una corrente O₂/O₃ che apporta in 5 minuti una quantità di iodio equivalente a 40 cm³ di tiosolfato N/10. Il polimero viene sottoposto a tale corrente per 40 minuti.

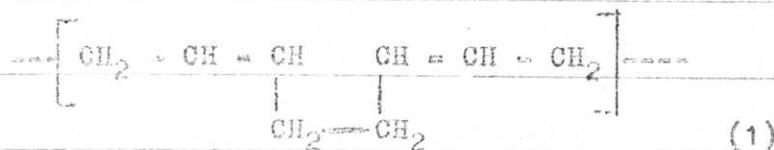
Il prodotto ozonizzato viene quindi fatto bollire per 5 ore con 8 cm³ di acqua ossigenata al 30% e poi versato in metanolo per precipitare le eventuali frazioni polimeriche. Non si ha però alcuna precipitazione il che dimostra che il polimero è stato interamente demolito, e che quindi conteneva doppi legami nella catena principale.

La soluzione viene evaporata sotto vuoto sino a consistenza oleosa.

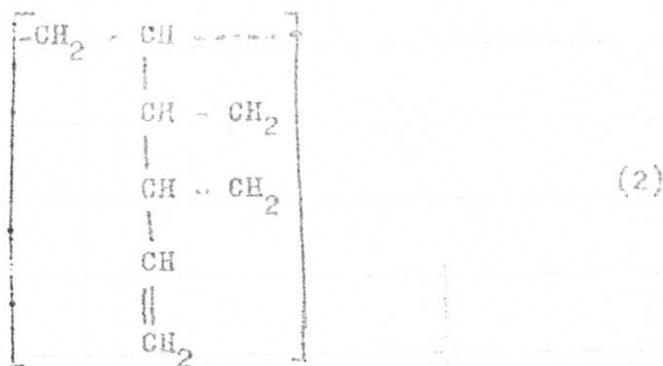
Si procede quindi alla esterificazione, trattando il residuo con una miscela composta di 2 g di metanolo, 4 cm³ di benzole anidro, 0,8 g di acido solforico concentrato e facendo

bollire per 6 ore. Al termine si separa la fase benzenica mentre la fase contenente acido solforico viene diluita con acqua ed estratta poi con etere. L'estratto eterico così ottenuto, riunito alla fase benzenica, viene lavato con acqua, con soluzione acquosa satura di bicarbonato e ancora con acqua e quindi seccato su solfato sodico. La soluzione concentrata sotto vuoto, alla cromatografia in fase gassosa mostra contenere l'estere dimetilico dell'acido succinico riconosciute per confronto con un campione puro.

Il fatto che nella ozonizzazione il prodotto venga demolito con formazione di acido succinico dimostra che il polimero conteneva nella catena principale segmenti di tipo polibutadienico 1-4 trans, la cui presenza si può spiegare solo ammettendo l'apertura dei due doppi legami del ciclo tetraatomico del monomero con formazione della seguente unità monomerica:



La presenza dei vinili riscontrata all'analisi IR indicherebbe che una parte del monomero è polimerizzata mediante apertura di un solo gruppo vinilico, lasciando libero il secondo con formazione della seguente unità monomerica:



Come si vede, le unità monomeriche polimerizzate con apertura del ciclo naftenico (formula 1) contengono due doppi legami, quindi uno in più di quanto ci si aspetterebbe dalla normale polimerizzazione per apertura di un gruppo vinilico (formula 2).

Esempio 2

In un provettone da 100 cm³ munito di rubinetto laterale per l'introduzione dell'azoto, termostato a -20°C, si forma il catalizzatore facendo reagire, in 20 cm³ di n-eptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 milligrammi di alluminio trietile. Si introducono quindi 2 cm³ di trans 1,2 divinilciclobutano.

Dopo 1 giorno dall'inizio, la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene purificato ed essiccato come descritto nell'esempio 1.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 0,5 g di prodotto solido. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di doppi legami vinilici (banda a 10 e 11 μ) e di doppi legami trans (banda a 10,35 μ).

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

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 0,6 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X.

L'esame mediante spettrografia I.R. mostra la presenza di doppi legami vinilici (bande a 10 e 11 μ) e di doppi legami trans (banda a 10,35 μ).

Esempio 5

Nell'apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a 0°C, si forma il catalizzatore facendo reagire, in 20 cm³ di n-eptano anidro, 4 millimoli di tetracloruro di titanio e 2 millimoli di alluminio triisobutile. Dopo 15 minuti si introducono poi 10 cm³ di 1,2,4-trivinilcicloesano.

Dopo due giorni e mezzo dall'inizio, la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-betanafilammia.

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

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 2,7 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X.

L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di doppi legami vinilici (bande a 10 e 11 μ) e di doppi legami trans (banda a 10,35 μ).

Esempio 6

In un provettone da 100 cm³ del tipo descritto nell'esempio 2, termostato a -20°C, si forma il catalizzatore, facendo reagire in 20 cm³ di n-eptano anidro, 2 millimoli di tetracloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminio dietilnoco-
loruro. Si introducono quindi 10 cm³ di 1,2,4-trivinilcicloesano.

Dopo 2 giorni dall'inizio, la reazione viene interrotta mediante aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene purificato e isolato come descritto nell'esempio 1.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 3 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X.

L'esame mediante spettrografia I.R. mostra la presenza di doppi legami vinilici (bande a 10 e 11 μ) e di doppi legami trans (banda a 10,35 μ).

(4)

Rivendicazioni

1) Omopolimeri insaturi, ad alto peso molecolare, sostanzialmente privi di reticolazione di di- o poli-alchenilcicloalcani.

2) Copolimeri insaturi, ad alto peso molecolare, sostanzialmente privi di reticolazione di due o più di- o poli-alchenilcicloalcani tra di loro.

3) Omopolimeri e copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzati dal fatto che essi mostrano nello spettro all'infrarosso una banda di assorbimento a 10,35 μ dovuta

alla presenza di doppi legami trans originati dall'apertura di almeno parte dei cicli dei di- e poli-olefini ciclici, essi costituenti le macromolecole degli omopolimeri e, rispettivamente, dei copolimeri.

4) Procedimento per la preparazione dei polimeri secondo le rivendicazioni 1, 2 e 3 caratterizzato dal fatto che i monomeri, rispettivamente le loro miscele, vengono polimerizzati in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra:

- a) composti di vanadio o titanio,
- b) composti metallorganici di alluminio o berillio.

5) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che i monomeri, rispettivamente le loro miscele, vengono polimerizzati in presenza di un catalizzatore costituito dal prodotto di reazione tra:

- a) composti di vanadio o titanio solubili in idrocarburi
- b) composti metallorganici di alluminio o berillio.

6) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio o titanio scelti tra: alogenuri di vanadio, ossi-alogenuri di vanadio, alogenuri di titanio, composti di titanio o vanadio in cui almeno una delle valenze del metallo è saturata da un eteroatomo, in particolare ossigeno o azoto, legato ad un gruppo organico.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 6 caratterizzat

PROTEZIONE
BREVETTO
D'INVENZIONE
N. 1.234.567
M. 1980



dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio o titanio scelti tra: tetracloruro di vanadio, triclорuro di vanadio, tetrabromuro di vanadio, tetracloruro di titanio, tetraioduro di titanio, triacetilacetato di vanadio, tribenzilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenacetilacetati di vanadile, trialcooli e alogenalcooli di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati, chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del triclорuro di vanadati, alcooli di titanio, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati, chinolinati del tri- e del tetracloruro di titanio.

8) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di vanadio insolubili negli idrocarburi scelti tra i sali di acidi organici, preferibilmente dalla classe costituita da triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio.

(2)
10) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di alluminio o berillio scelti dal gruppo costituito da: alluminio trialchili, alluminio dialchilmonoalogenuri, alluminio monoalchil dialogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, complessi dei composti alluminio organici anzidetti con basi di Lewis preferibilmente deboli, composti di allu-

minio in cui il metallo è legato con valenze principali di
tre che ad atomi di carbonio e/o alogeno ad atomi di ossi-
geno legati ad un gruppo organico, in particolare allumi-
nio alchilalossidi e alluminio alchilalossialogenuri, be-
rillio dialchili, berillio diarili, berillio alchilalogenu-
ri.

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

a) un composto scelto tra alogenuri e ossialogenuri di va-
nadio e alogenuri di titanio

b) un composto metallorganico di alluminio o berillio.

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

a) un composto di vanadio o titanio in cui le valenze del
metallo sono saturate da eteroatomi, in particolare di os-
sigeno o azoto, legati a gruppi organici

b) un composto metallorganico di alluminio o berillio con-
tenente alogeni.

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

a) un composto di vanadio privo di alogeni

b) un composto metallorganico di alluminio o berillio 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 4 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminiotriacilchili e alogenuri di vanadio o titanio e ossialo-
genuri di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio tri-
alchile e le moli del composto di vanadio o titanio essendo
comprese tra 0,4 e 5.

15) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da allu-
minio dietilmonocloruro *e triacetilacetato* di vanadio, il rapporto tra le moli
di alluminio dietilmonocloruro e le moli di triacetilaceto-
nato di vanadio essendo compreso tra 2 e 20, preferibilmente
tra 4 e 10.

16) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra -80 e $+125^{\circ}\text{C}$.

17) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente inerte scelto tra gli idrocarburi alifatici, ciclo-
alifatici e aromatici alogenati o meno.

18) Impiego dei polimeri delle rivendicazioni 1, 2 e 3 nel campo degli elastomeri dopo vulcanizzazione con mescole a base di zolfo.

(1) A pag. 5 riga 17, dopo la parola "varadio" aggiungere:
" e da composti metallorganici di alluminio o berillio"

(2) A pag. 8, tra le righe 12 e 13, inserire quanto segue:
"Oltre a composti di Ti e V solidi, insolubili in idrocarburi, ma che per aggiunta di composti alluminicoalchilici (o berillioalchilici) danno luogo a catalizzatori omogenei, come triacetato, tristearato, e tribenzoato di V si possono impiegare nella preparazione del catalizzatore anche composti solidi cristallini, che per aggiunta di alluminicoalchili (o berillioalchili) danno luogo a catalizzatori insolubili nel mezzo di polimerizzazione (ad es. VCl_3 , $TiCl_3$).

(3) A pag. 13, riga 16, dopo: "(banda a $10,35\mu$)."

aggiungere:
"Una porzione di polimero estraibile in benzolo a freddo ha una viscosità intrinseca, misurata a $30^\circ C$ in toluolo, pari a 0,2."

(4) A pag. 15, tra le righe 15 e 16, prima delle rivendicazioni, inserire :

Esempio 7

L'apparecchio di reazione è costituito da un palloncino di vetro della capacità di 50 cm^3 , munito di agitatore e di refrigerante a ricadere, immerso in bagno termostatico a $75^\circ C$. Il catalizzatore viene preparato nel palloncino stesso, facendo reagire 2 moli di $TiCl_3$ e 6 millimoli di Al triisobutile. Quindi si introducono 5 cm^3 di

trans-divinilciclootano. La reazione viene fatta durare
3 giorni.

Il prodotto viene depurato e isolato come descritto negli
esempi precedenti. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono
0,8 g di prodotto solido, opaco ai raggi X.

L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra la pre-
senza di vinili (bande a 10 e 11 micron) e di doppi lega-
mi trans (banda a 10,35 micron)."

(5) A pag. 17, tra le righe 16 e 17, inserire :

"9) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato
dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti di
vanadio e titanio insolubili negli idrocarburi scelti
tra tricloruro di vanadio e tricloruro di titanio."

PG/ce Milano, 28 DIC 1962



MONTECANTINI
Società Generale per l'Industria Mineraria Chimica

[Handwritten signature]
[Handwritten signature]
[Handwritten signature]