

N. DI BREVETTO <b>801443</b>	N. DI DOMANDA <b>19958</b>	ANNO <b>63</b>	Es. Amm.vo	Es. Tecnico	Sezion <i>Q</i>
			Esaminatore	Esaminatore	

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

**INVENZIONE INDUSTRIALE**  
**801443**

MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE  
BREVETTI NAZIONALI



Class  
**08**

**12 AGO. 1967** GRADI **403/2** | **11**

CATEGORIA	CANTIERI	CANTIERI	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PREPARAZIONE DOMANDA										
					G	M	ANNO	H	M	S	B				
5863	15	20	15	MILANO	A39499	3	9	6	3	1	1	0	9	1	1
●LARE	MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA														
●IRIZZO	LARGO GUIDO DONEGANI 1,2 MILANO														
●L●	POLIMERI IDROCARBURICI AD ALTO PESO MOLECOLARE E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE														
●T.SPEC.	PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO N. <b>659293</b> RICHIESTO IL 26.10.61 CONCESSO IL <b>8-1-64</b>														

**COMPLETIVO AL BREVETTO**  
n. **659293**  
richiesto il **26-10-1961**  
concesso il **8-1-1964**  
Alla data del **30-9-1963**  
**IL BREVETTO PRINCIPALE**  
è in regola con le annualità  
(firma) *[Signature]*

*V.D.*  
Natta Giulio  
Mazzanti Giorgio  
Dall'asta Gino  
Motroni Giuseppe

*14311/61*  
*[Signature]*  
**Affidamento S**

Annotazioni speciali

IL DIRETTORE

Data di concessione **1 JULN 1968**

--	--	--	--	--	--	--	--

Registro A - N. d'ord. 39499



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 1963 il giorno trenta del mese di Settembre alle ore undici e minuti nove

la Ditta MONTECATINI SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA di nazionalità Italiana con sede in Milano

XX Largo Guido Donegani 1/2 a mezzo mandatario ed elettivamente domiciliat agli effetti di legge a Milano - VXX Largo Guido Donegani 1/2 presso se stessa ha presentato a me sottoscritto:

- Domanda, in bollo da L. 200, di BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE avente per

TITOLO:

"POLIMERI IDROCARBURICI AD ALTO PESO MOLECOLARE E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE" (I° completo alla domanda di brevetto dep. il 26/10/1961, n° class. 19.311/61)

Esclusione della domanda di brevetto in

DA NON INCLUDERE NEGLI ELENCHI ALLEGATI

corredata di:

- Descrizione in triplo (di cui due in bollo da L. 200) di n. 8 pagine di scrittura.
- Diagrammi, tavole, ecc. in triplo, in bollo da L. 200
- Atto di deposito, lettere di incarico, Riferimento e procura generale.
- Documenti di priorità e invenzione italiana
- Attestazione di versamento
- Attestazione di versam. sul c/c postale n. 1/11770 intestato all'Ufficio del Registro 1° Off. IGE - Roma di L. 14.500 emessa dall'Ufficio Post. di Milano Montecatini in data 27/9/1963 n. 66
- Attestazione di versamento sul c/c postale n. 1/13984 intestato all'Ufficio Centrale Brevetti - Roma di L. 200 emessa dall'Ufficio Postale di Milano rec. Montecatini in data 4/2/1963 n. 96/169
- Riassunto in duplo

Con differimento visione pubblica e stampa

La domanda, le descrizioni e i disegni sopraelencati sono stati firmati dal richiedente, e da me controfirmati e bollati col timbro d'ufficio.

Il Depositante

Viganò Enrico



L'UFFICIALE ROGANTE Aramis Codecasa

Per copia conforme all'originale PER DELEGA DEL PRESIDENTE

1995 81 00008, 21  
008, d 1

801443

U.403/a

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Polimeri idrocarburici ad alto peso molecolare e procedimento per la loro preparazione"

( 1° completivo alla domanda di brevetto principale N° class. 19311/61, depositata il 26.10.1961)

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

-----

La presente invenzione è il primo completivo alla domanda di brevetto principale N° class. 19311/61 depositata il 26.10.1961 ed avente il titolo "Polimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione".

Il presente trovato si riferisce a polimeri essenzialmente lineari ad alto peso molecolare costituiti totalmente o prevalentemente da anelli ciclobutilenici concatenati tra loro. Le catene polimeriche possono contenere delle unità butadieniche concatenate in posizione 1,4, formate per apertura di una parte degli anelli ciclobutilenici.

Nella domanda di brevetto principale sono stati descritti nuovi prodotti lineari ad alto peso molecolare costituiti essenzialmente da anelli ciclobutilenici concatenati tra loro in posizione 1,2.



In particolare, il brevetto principale descrive om



F. Ufficiale Rogante  
(Aranza/Codocasa)

ri a struttura policiclobutilenica, in cui gli atomi di carbonio terziari delle catene principali presentano una regolarità sterica. Tale regolarità sterica, unitamente alla regolarità chimica di detti omopolimeri, rende possibile la loro cristallizzazione in un reticolo tridimensionalmente ordinato.

Lo spettro ai raggi X di tali omopolimeri presenta delle riflessioni, di cui le principali si trovano in corrispondenza di distanze reticolari di: 5,57 Å (ff); 4,07 Å (md); 2,27 Å (d) (in cui (ff) = fortissimo; (md) = medio debole; (d) = debole). Tale polimero a struttura policiclobutilenica può venire denominato "policiclobutilenamero-2" secondo la nomenclatura proposta da M.L. Huggins, J. Polymer Sci 8, 257 (1952).

Nel brevetto principale è stato altresì descritto un procedimento che permette di preparare i suddetti polimeri a struttura policiclobutilenica a partire dal ciclobutene. Tale procedimento è caratterizzato dal fatto di essere effettuato in presenza di composti di metalli di transizione del IV e V gruppo del sistema periodico degli elementi e da composti metallorganici dei metalli dei gruppi IA, II e VIII del sistema periodico degli elementi.

Particolarmente efficace si era rivelato il sistema catalitico ottenuto miscelando tri- o tetracloruro di vanadio e

1)  $\text{VOCl}_3$  e tri-tetrafluorato e alluminio tri-n-esile.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato, e ciò costituisce l'oggetto della presente invenzione che è possibile polimerizzare il ciclobutene a polimeri lineari, cristallini, ad alto peso molecolare, aventi struttura essenzialmente identica a quella descritta nella domanda principale, polimerizzando in presenza di sistemi catalitici preparati da composti metallorganici dell'alluminio e da composti del cromo. Come nel caso del brevetto principale, la polimerizzazione del ciclobutene in presenza di questi sistemi catalitici viene effettuata in ambiente anidro ed in atmosfera inerte (ad esempio di azoto). Preferibilmente si effettua la polimerizzazione in presenza di un mezzo diluente inerte, come ad esempio un idrocarburo alifatico o aromatico, a temperature comprese tra -80 e +50°C. Il rapporto molare tra composto metallorganico e composto di cromo è generalmente compreso tra 20 a 1 e 0,5 a 1.

Nel caso che si usino composti di cromo esenti da alogeni è preferibile impiegare un composto metallorganico dello<sup>2)</sup>  
alluminio alogenato.

(°)

Esempi illustrativi ma non limitativi di composti di cromo impiegabili sono:

$\text{CrCl}_3$ ;  $\text{CrCl}_3 \times \text{tripiridinato}$ ;  $\text{Cr}(\text{acetilacetato})_3$ ;  $\text{CrO}_2 \text{Cl}_2$

Le condizioni di polimerizzazione che portano a questi polimeri contenenti insaturazioni sono essenzialmente quelle già descritte nel brevetto principale nonché quelle summen-

zionate.

I polimeri a struttura essenzialmente policiclobutilenica si prestano particolarmente per la fabbricazione di oggetti stampati a caldo, anche allo stato plastificato.

#### ESEMPIO 1

Il recipiente di polimerizzazione è costituito da un pallone a tre colli, della capacità di 100 cmc, munito di agitatore meccanico, imbuto gocciolatore con camicia di raffreddamento e tubo per l'introduzione di azoto.

Si evacua l'aria dell'apparecchiatura, si introduce azoto secco e si raffredda a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Si introducono quindi, sotto agitazione 40 cmc di toluolo anidro, 2 millimoli di tri-acetilacetato di cromo e 14 millimoli di  $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  nell'ordine.

Dall'imbuto gocciolatore si introduce in 5-10 minuti una soluzione, raffreddata a  $-20^{\circ}\text{C}$  circa, di ciclobutene distillato su  $\text{CaCl}_2$  (1.0 cmc) in toluolo anidro (10 cmc).

Si mantiene in agitazione e a  $-20^{\circ}\text{C}$  per circa 20 ore dopo di che si versa il contenuto del pallone di reazione in 400 cmc di metanolo contenente circa 0,01 g di N-fenil-2-naftilamina e 3 cmc di acido cloridrico concentrato.

Si lava ripetutamente il polimero precipitato con metanolo e si secca sotto pressione ridotta.

Si ottengono 0,77 g di polimero pulverulento bianco (conversione 99 %).

*Montecatini*  
**MONTecatINI**  
Sede Generale per l'Industria Mineraria e Chimica  
*Montecatini*

Il polimero è insolubile in tutti i comuni solventi anche alla loro temperatura di ebollizione, ma viene rigonfiato da alcuni solventi altobollenti (per esempio tetralina, bromobenzolo ed altri) a caldo; esso fonde a 200 -210°C circa.

Il polimero analizzato ai raggi X fornisce uno spettro di powder caratteristico di un polimero ad elevata cristallinità, le principali bande di tale spettro corrispondono a distanze reticolari di:

5,57 Å (fortissima), 4,07 Å (media-debole) e 2,27 Å (debole).

L'esame dello spettro di assorbimento nell'infrarossa e di risonanza magnetica nucleare permette di attribuire al polimero la struttura chimica di un policiclobutilenamero-2 (nomenclatura secondo M.L. Huggins, J. Polymer Sci 8, 257 (1952)) cristallino.

Sono assenti, nello spettro d'assorbimento nell'infrarosso, bande attribuibili a doppi legami (strutture butadieniche).

Il polimero, ricotto sotto vuoto a 180°C, presenta un'elevatissimo grado di cristallinità (circa 90 %) all'esame dei raggi X.

#### ESEMPIO 2

Si opera come in esempio 1 usando i seguenti reattivi:

50 cmc di toluolo anidro,

2 millimoli di  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,

10 millimoli di  $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

1,0 cmc di ciclobutene.

La polimerizzazione viene condotta per 20 ore a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Procedendo quindi come in esempio 1, si ottengono 0,76 g di polimero pulverulento bianco (conversione 98 %), analogo, come proprietà e struttura, al polimero di esempio 1.

### ESEMPIO 3

Si opera come in esempio 1, usando i seguenti reattivi:

50 cmc di toluolo anidro,

2 millimoli di  $\text{CrCl}_3 \cdot \text{X}$  tri-piridinato  $(\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PIR})$  <sup>3)</sup>

6 millimoli di  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

1,0 cmc di ciclobutene.

La polimerizzazione viene condotta per 20 ore a  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Procedendo quindi come in esempio 1, si ottengono 0,60 g di polimero pulverulento, bianco (conversione 75 %), avente proprietà e struttura simili a quelle del polimero descritto in esempio 2.

Il polimero è costituito oltre che da unità ciclobutileniche (80 % in moli) anche da unità butadieniche 1,4 trans (20 % in moli).

Il polimero, ricotto a  $180^{\circ}\text{C}$ , presenta un'elevatissimo grado di cristallinità da policiclobutilene all'esame dei raggi X.

### RIVENDICAZIONI

1) Procedimento di polimerizzazione del ciclobutene a polimeri lineari cristallini ad alto peso molecolare avente struttura essenzialmente identica a quella descritta nella



domanda di brevetto principale, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di catalizzatori preparati da un composto di cromo e da un composto metallorganico dell'alluminio.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che almeno uno dei componenti catalitici contiene almeno un atomo di alogeno, preferibilmente cloro.

3) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che viene effettuato ad una temperatura compresa tra  $-80^{\circ}$  e  $+50^{\circ}\text{C}$ .

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che viene effettuato preferibilmente ad una temperatura di  $-20^{\circ}\text{C}$ .

5) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che quale composto di cromo viene impiegato il  $\text{CoO}_2\text{Cl}_2$  <sup>H)</sup>

6) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che quale composto di cromo viene impiegato il <sup>5)</sup> tricloruro di cobalto.

7) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 4, caratterizzato dal fatto che quale composto di cromo viene impiegato il triacetilacetato di cromo.

8) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 7, caratterizzato dal fatto che quale composto metallorganico dell'alluminio viene impiegato il dietil alluminio monocloruro.

9) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 7, caratterizzato dal fatto che quale composto metallorganico dell'alluminio viene impiegato l'alluminotrietile.

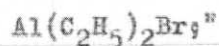
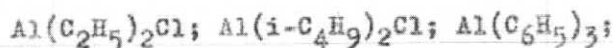
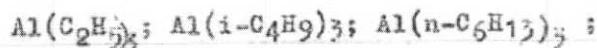
10) Procedimento secondo le rivendicazioni 1 a 9, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di un mezzo diluente.

11) Procedimento secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che quale mezzo diluente viene impiegato un idrocarburo aromatico.

12) Procedimento secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che viene impiegato toluene anidro.

13) Materiali termoplastici contenenti polimeri ottenuti secondo il procedimento di cui alle rivendicazioni 1 a 12.

\*) A pag. 3, tra le righe 6 e 7 dal basso inserire: "Esempi illustrativi ma non limitativi di composti metallorganici impiegabili sono:



Milano, 30 SET. 1963

GC/SA

**MONTECATINI**  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

*Montecatini* *Alberto Moras Ferraro*



*l'Ufficiale Regalia*  
*(Arma Comune)*

1) A pagina 2, ultima riga, anzichè:

"VCl<sub>3</sub> x tri-tetrafurano" leggasi:

"VCl<sub>3</sub> x tri-tetraidrofuranato"

2) A pagina 3, righe 18, 19 - anzichè:

".... un composto metallorganico dello alluminio

alogenato" leggasi: ".... un composto metallorganico

alogenato dell'alluminio"

3) A pagina 6, riga 8, anzichè: " (CrCl x 3PIR) " leggasi:

" (CrCl<sub>3</sub> x 3PIR) "

4) A pagina 7, riga 16, anzichè: "CoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>" leggasi:

"CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>"

5) A pagina 7, riga 19, anzichè: "tricloruro di cobalto"

leggasi:

"tricloruro di cromo o tricloruro di cromo tripiridinato"

Per approvazione

Milano, 28.8.1967

MONTECATINI EDISON S.p.A.



l'Ufficiale Rogante  
(Gale Zamboni)

19'958/88/63

U.403/a

Riassunto del trovato avente per titolo:

" Polimeri idrocarburici ad alto peso molecolare e procedimento per la loro preparazione"

(1° completivo alla domanda di brevetto principale n° class.

19311/69, depositata il 26.10.1961)

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

-----

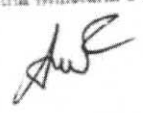
La presente invenzione concerne un procedimento di polimerizzazione del ciclobutene a polimeri lineari cristallini ad alto peso molecolare avente struttura essenzialmente identica a quella descritta nella domanda di brevetto principale, caratterizzato dal fatto che viene effettuato in presenza di catalizzatori preparati da un composto di cromo da un composto metallo-organico dell'alluminio.

Milano, 30 SET. 1963

GC/ga

 **MONTECATINI**  
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



  
l'Ufficiale Rogante  
(Almario Codicassa)