



306
N. 769997

u 501

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI MONTECATINI EDISON S.p.A. Emittente ---SPEB--- BREV SEZIONE BREVETTAZIONE MARCHI E CONSULENZE		Stato ITALIA	
Argomento: Copolimeri di monocolefine con omega-alchenilderivati del norbornene o del biciclo ottene.		Ns. rif.: U.501	
FC/dl		Eventuale rif. licenziante	
Vi comunichiamo che il caso in riferimento ha dato luogo a un brevetto di cui Vi forniamo i dati. Distinti saluti. B R E V E T T I			
Titolare Soc. Montecatini - Milano.			
Inventore Prof. Giulio Natta - Prof. Alberto Valvassori Dr. Guido Sartori			
Titolo Dr. Massareno Cameli. "Copolimeri olefinici vulcanizzabili e procedimento per la loro preparazione".			
Data deposito 25/2/1964		N. di dep. provv. 44.320	
		N. di classifica 4141/64	
Priorità			
Data rilascio 1/6/67		Data visione pubblica 1/9/67	
		N. di rilascio 769997	
Durata anni 15	dal 25/2/64	al 25/2/79	Termine attuazione 1/6/70
Termine pagamento tasse 25/2			con multa 6 mesi dal termine reg.
Spett.le DIPE/ESER C.p.c. DIPE/RICE " " " RIFE/FERRARA " " " Prof. Giulio Natta " " " D O T E C - Sede		DESTINATARIO Spett.le DIRI/Sede e.p.c. Ist. Ric. BON-GARI/Novara " " MONTESUD (dr. Policaastro) " " Giulio Natta " " D O T E C Milano,	
4/3/1964		1/8/67 co	

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici vulcanizzabili e procedimento per la loro preparazione"

a nome: MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Milano.

La presente invenzione si riferisce ad una nuova classe di copolimeri olefinici sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi, vulcanizzabili, ad alto peso molecolare, nonchè ad un procedimento per la loro preparazione mediante 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 ottenuti per copolimerizzazione di uno o più monomeri olefinici scelti in particolare tra etilene e alfa-olefine superiori con dieni o polieni coniugati, non coniugati, lineari o ciclici.

In particolare si è già descritta la preparazione di copolimeri amorfi insaturi di uno o più monomeri monoolefinici con alchenilcicloalcheni, polialchenilcicloalcani, omega alchenilpolicicloalcheni, in cui l'alchenile è di tipo vinilico o con 5-alchenil-2-norborneni in cui il doppio legame dell'alchenile è interno.

Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimeriz-

zazione dei dieni o polieni appartenenti alle suddette classi conserva nella catena polimerica dei copolimeri ancora una o rispettivamente più insaturazioni libere, cosicchè tali copolimeri sono vulcanizzabili con mescole a base di zolfo, del tipo di quelle usate comunemente per vulcanizzare le gomme insature, e sono così trasformabili in prodotti dotati di buone caratteristiche elastomeriche.

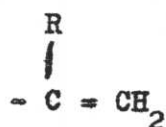
Si è ora constatato, secondo la presente invenzione, che è possibile, impiegando particolari catalizzatori agenti con meccanismo di tipo anionico coordinato, preparare una classe finora mai descritta in letteratura di copolimeri amorfi, insaturi, capaci di dare per vulcanizzazione elastomeri aventi buone caratteristiche meccaniche.

Precisamente si è constatato che, impiegando catalizzatori preparati da composti di vanadio e composti metallorganici o idruri di alluminio, berillio o litio-alluminio è possibile ottenere copolimeri lineari, amorfi, ad alto peso molecolare, di uno o più monomeri scelti tra omega alchenil-derivati del norbornene o del bicyclo [2,2,2]ottene-2, in cui il doppio legame del gruppo alchenilico è di tipo vinylic, con etilene e una o più alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole contenenti insaturazioni e formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei

monomeri impiegati.

In pratica si è constatato che per ottenere i migliori risultati è necessario operare in presenza di catalizzatori contenenti atomi di alogeno, in cui almeno uno dei componenti contiene almeno un atomo di alogeno.

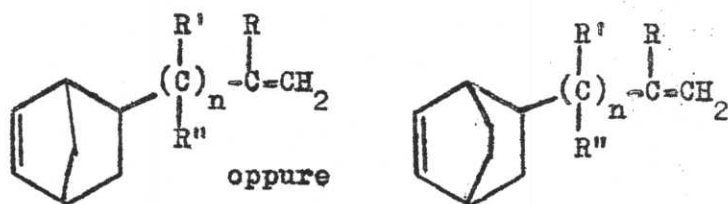
E' noto che i composti contenente il raggruppamento



dove R è un gruppo alchilico, tendono a polimerizzare cationicamente in presenza di alogenuri metallici. Dato che i catalizzatori impiegabili nel processo della presente invenzione devono contenere atomi di alogeno, si poteva temere che gli omega-alchenilderivati del norbornene o del bicyclo [2,2,2] ottene oggetto della presente invenzione polimerizzassero cationicamente e non copolimerizzassero con le alfa-olefine. Si è invece sorprendentemente trovato che, operando nelle condizioni del processo della presente invenzione, condizioni che verranno più avanti meglio specificate, il raggruppamento vinilidenico rimane inattivo e non si hanno omopolimeri cationici mentre si ottengono copolimeri degli omega-alchenilderivati del norbornene (o del bicyclo [2,2,2] ottene-2), con etilene e alfa-olefine.

I dieni impiegabili nella copolimerizzazione secondo la presente invenzione si ottengono per reazione di Diels-Alder tra ciclopentadiene (o cicloesadiene 1-3) e dieni alifatici

contenenti un gruppo vinilico ed un gruppo vinilidenico.
 Ad esempio per reazione tra ciclopentadiene e isoprene si
 ottiene 2-isopropenil-norbornene-5 (cfr. Plate e Belikova,
 J.Obshchei Kh.30, 3953 (1960)). I dieni impiegabili nella
 copolimerizzazione secondo la presente invenzione hanno
 quindi formula generale



dove n può variare da 0 a 6, R è un gruppo alchilico preferibilmente contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, ed R' e R'' possono essere uguali o diversi tra loro e rappresentare atomi di H o gruppi alchilici preferibilmente contenenti da 1 a 6 atomi di carbonio o gruppi cicloalchilici/^(*)
 Esempi non restrittivi di tali dieni sono:

2-isopropenil-norbornene-5, 2-metallil-norbornene-5, 2(3'-metil-buten-3'-il)norbornene-5, 2-(4'-metil-pentene-4'-il)norbornene-5, 2-isopropenil biciclo $\overline{[2,2,2]}$ ottene-5, 2-metallil-biciclo $\overline{[2,2,2]}$ ottene-5.

Le olefine impiegabili nella preparazione dei copolimeri della presente invenzione sono costituite da etilene e dalle alfa-olefine di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, in particolare propilene e butene-1.

Ad esempio copolimerizzando etilene, propilene e 2 metallil norbornene-5 secondo le condizioni del processo della presente invenzione, condizioni che verranno meglio specificate più avanti, si ottiene un terpolimero contenente unità monomeriche di ciascun monomero, distribuite in maniera casuale. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni di tipo vinilidenico (banda a 11,2 micron). Tale terpolimero è molto omogeneo come lo dimostra

la possibilità di ottenere buoni vulcanizzati usando le tecniche normalmente impiegate per la vulcanizzazione delle gomme insature, particolarmente di quelle a bassa insaturazione (come ad es. gomma butile).

Oltre ad essere usabili per la vulcanizzazione, i doppi legami contenuti nei copolimeri oggetto della presente invenzione possono, ad es. in seguito ad ossidazione mediante ozono, dare luogo a gruppi polari come ad es. gruppi carbonilici, che possono a loro volta costituire gruppi reattivi per successive reazioni, ed essere sfruttati per migliorare l'adesività dei copolimeri.

I doppi legami possono essere anche utilizzati in reazioni di addizione con idruri metallici, ad es. LiH , NaBH_4 , $\text{AlH}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ecc.

I legami metallo-carbonio che così si formano possono a loro volta servire per successive reazioni.

I copolimeri della presente invenzione possono essere defi-

niti 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 esempio di un copolimero etilene/alfa-olefina. I nuovi copolimeri qui descritti possiedono un peso molecolare, determinato viscosimetricamente, superiore a 20.000. Essi infatti possiedono una viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C o in toluolo a 30°C superiore a 0,5. I prodotti vulcanizzati, a differenza dei copolimeri tal quali che sono completamente solubili in n-eptano bollente, sono completamente insolubili nei solventi organici, in particolare negli idrocarburi alifatici, e sono rigonfiabili solo in modo limitato da alcuni solventi aromatici. I prodotti vulcanizzati presentano inoltre molto buona resistenza meccanica e basse deformazioni residue dopo rottura. Essi presentano, in particolare, elevati allungamenti elastici reversibili e, particolarmente nel caso in cui si siano impiegate nella mescola cariche rinforzanti come il nerofumo, mostrano anche elevati carichi di rottura. I copolimeri tal quali, cioè non vulcanizzati, possiedono le proprietà comuni agli elastomeri non vulcanizzati, nel senso che possiedono moduli iniziali bassi e mostrano elevatissimi allungamenti a rottura.

Gli elastomeri ottenuti per vulcanizzazione possono essere

impiegati vantaggiosamente, date le loro elevate caratteristiche meccaniche, in tutti i campi applicativi delle gomme naturali e sintetiche come per esempio nella preparazione di tubi, camere d'aria, fogli, fili elastici, guarnizioni, ecc. I copolimeri secondo la presente invenzione possono essere estesi o plastificati, in modo di per sè noto, con olii idrocarburici. Preferibilmente si impiegano olii paraffinici o naftenici, ma si possono tuttavia impiegare anche olii aromatici.

I sistemi catalitici impiegabili nella preparazione dei copolimeri oggetto della presente invenzione sono molto dispersi o amorfi colloidalmente dispersi o completamente disciolti, negli idrocarburi che possono essere impiegati come solvente nella copolimerizzazione, come ad es. idrocarburi alifatici, cicloalifatici, aromatici o loro miscele, e sono preparati da composti metallorganici o idruri di alluminio, berillio o litio-alluminio e da composti di vanadio. Più precisamente possono essere impiegati nella preparazione del catalizzatore secondo il processo oggetto della presente invenzione: alluminio trialchili, litio alluminio tetraalchili, alluminio alchilidruri, alluminio alogenoidruri, litioalluminioidruro, litio-alluminioalchilidruri, alluminioodialchilmonoalogenuri, alluminiomonoalchildialogenuri, alluminioalchilsesquialogenuri, alluminio alchenili, alluminioalchileni, alluminio cicloalchili, alluminio ciclo-

alchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili,
alluminio dialchilalcossidi, alluminio alchilalcossialoge-
nuri, o complessi dei composti alluminio organici sopra
citati con basi di Lewis preferibilmente deboli, berillio
dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili.

Quale esempio non restrittivo di composti impiegabili
si possono citare:

alluminio trietile, alluminio triisobutile, litio-allumi-
niotetraesile, litioalluminiodibutildiidruro, alluminio
dietilidruro, alluminio monoetilididruro, alluminio cloro-
idruro, alluminio triesile, alluminio dietilmonocloruro,
alluminio dietilmonoioduro, alluminio dietilmonofluoruro,
alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetildiclo-
ruro, alluminio etilsesquicloruro, alluminio butenildietile,
alluminio isoesenildietile, 2-metil-1-4 di(diisobutilallu-
minio)butano, alluminio tri(ciclopentilmetile), alluminio
tri(dimetilciclopentilmetile) alluminio trifenile, allumi-
nio tritolile, monocloruro di di(ciclopentilmetil)allumi-
nio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutil-
monocloruro complessato con anisolo, alluminio monocloro-
monoetilmonoetossido, alluminio dietilpropossido, alluminio-
dietilamilossido, alluminio monocloromonopropilmonopropossi-
do, alluminio monocloromonopropilmonoetossido, berilliodie-
tile, berillio metilcloruro, berillio dimetile, berillio
di-n-propile, berillio diisopropile, berillio di n-butile,

berillio di t. butile, berillio difenile.

Assieme ai composti metallorganici o agli idruri sopra indicati si impiegano nella preparazione del catalizzatore, come si è più sopra detto, composti di vanadio. Preferibilmente si impiegano composti di vanadio solubili negli idrocarburi come alogenuri e 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. triacetilacetato e tribenzoilacetato di vanadio, diacetilacetato, alogenoacetilacetati, trialcoolati e alogenoalcoolati di vanadile, tetraidrofuranati, eterati, aminati, piridinati e chinolinati del tri- e del 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 esempio, triacetato, tribenzoato e tristearato di vanadio. Come si è più sopra detto, si è in pratica constatato che per ottenere i migliori risultati è necessario operare in presenza di sistemi catalitici contenenti atomi di alogeno, in cui almeno uno dei componenti contiene almeno un atomo di alogeno. La copolimerizzazione può essere condotta a temperature comprese fra -80° e 125°C . Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenoacetilacetati di vanadile, o in gene-

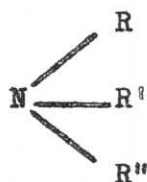
rale da un composto di vanadio, come ad esempio oltre a quelli già citati $VC1_4$ o $VOC1_3$ in presenza di alluminio alchilalogenuri, per ottenere elevate produzioni di copolimero per unità di peso di catalizzatore impiegato, è conveniente effettuare sia la preparazione del catalizzatore che la copolimerizzazione a temperature comprese tra $0^{\circ}C$ e $-80^{\circ}C$, preferibilmente tra $-10^{\circ}C$ 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, operando nel campo delle basse temperature sopraindicate, l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

Qualora si impieghino catalizzatori preparati da alluminio alchilalogenuri e da triacetilacetato di vanadio, trialcoolati di vanadile, o alogeno alcoolati di vanadile, a temperature comprese tra $0^{\circ}C$ e $125^{\circ}C$, per ottenere elevate produzioni di polimero è conveniente operare in presenza di particolari agenti complessanti, scelti tra gli eteri, tioeteri, ammine terziarie e fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un nucleo aromatico. L'agente complessante può essere un etere della formula RYR' dove Y è ossigeno o zolfo e R ed R' rappresentano un gruppo alchilico lineare o ramificato contenente da 1 a 14 atomi di carbonio, o un nucleo aromatico contenente da 6 a 14 atomi di carbonio, almeno uno degli R ed R' essendo un gruppo

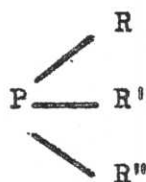
alchilico ramificato o un gruppo aromatico.

L'agente complessante può anche essere un'ammina terziaria della formula



in cui R, R' e R'' rappresentano, ciascuno, un gruppo alchilico contenente da 1 a 14 atomi di carbonio o un nucleo aromatico contenente da 6 a 14 atomi di carbonio, almeno uno degli R essendo un nucleo aromatico.

L'agente complessante può anche essere una fosfina terziaria della formula



in cui R, R' e R'' rappresentano ciascuno, un radicale alchilico contenente da 1 a 14 atomi di carbonio o un nucleo aromatico contenente da 6 a 14 atomi di carbonio, almeno uno degli R essendo un nucleo aromatico.

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

L'attività dei catalizzatori impiegati nel processo qui descritto varia col rapporto molare tra i composti impiegati nella preparazione del catalizzatore.

Si è ad esempio trovato che, impiegando alluminio trialchi-

li 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 dietilmonocloruro ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) e triacetil-acetonato di vanadio (VAc_3) i migliori risultati si ottengono con un rapporto molare $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{VAc}_3$ compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.

La copolimerizzazione può essere effettuata in presenza di un solvente idrocarburico, alifatico, cicloalifatico o aromatico costituito ad es. da butano, pentano, n-eptano, cicloesano, toluolo, xilolo e loro miscele. Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati inerti come ad es. clorobenzoli, tricloroetilene, tetracloroetilene, cloroformio, cloruro di metilene, dicloroetano ecc.

Velocità di copolimerizzazione 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 alchenil norbornene (o omega-alchenilbiccicloottene) da copolimerizzare, mantenuta allo stato liquido. Il fatto che il gruppo vinilidenico presente negli omega-alchenil-norborneni (o omega alchenilbicciclootteni) impiegabili come comonomeri secondo questa invenzione non sia polimeriz-

zabile ad opera dei catalizzatori prima descritti fa sì che i prodotti ottenuti operando in assenza di solvente inerte siano privi di reticolazioni, a differenza di quanto avviene impiegando ad esempio alchenilnorborneni (o alchenilbiciclootteni) contenenti un gruppo vinilico.

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 vogliano ottenere copolimeri amorfi degli omega-alchenilnorborneni (o degli omega-alchenilbiciclo[2,2,2]otteni) 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 corrispondente ad un rapporto molare tra etilene e propilene nella fase gassosa inferiore, o al massimo, uguale a 1:1 in condizioni normali.

Rapporti molari tra 1:200 a 1:4 nella fase liquida sono

normalmente preferiti.

Nel caso si impieghi butene-1 al posto di propilene, il rapporto molare tra etilene e butene nella fase liquida deve essere inferiore o, al massimo, uguale a 1:20, ciò che corrisponde ad un rapporto molare tra etilene e butene-1 nella fase gassosa inferiore o, al massimo, uguale a 1:1,5 in condizioni normali.

Rapporti molari nella fase liquida compresi tra 1:1000 e 1:20 sono normalmente preferiti.

Operando in queste condizioni si ottengono terpolimeri amorfi che contengono meno del 75% in moli, circa, di etilene. Se questi valori sono superati il terpolimero presenta una cristallinità di tipo polietilenico.

Il limite inferiore del contenuto di etilene non è critico; tuttavia è preferibile che i terpolimeri contengano almeno il 5% in moli di etilene. Il tenore di alfa-olefina può preferibilmente variare da un minimo del 5% in moli ad un massimo del 95% in moli. Il tenore di poliene nel copolimero è preferibilmente compreso tra 0,1 e 20% in moli. Questo limite superiore può essere innalzato, ma specialmente per ragioni economiche non è conveniente introdurre nel copolimero un tenore di poliene superiore al 20% in moli.

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

ESEMPIO 1

L'apparecchio di reazione è un cilindro di vetro, avente una capacità di 750 cm^3 ed un diametro di $5,5\text{ cm.}$, munito di agitatore e di tubi d'ingresso e d'uscita per i gas. Il tubo d'ingresso dei gas arriva fino al fondo dell'apparecchio e termina con un setto poroso (diametro $3,5\text{ cm.}$). Nell'apparecchio, immerso in bagno termostatico a -20°C , si introducono 200 cm^3 di n-eptano anidro e 1 cm^3 di 2-metallil-norbornene-5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene-propilene a rapporto molare 1:2, che viene fatta circolare con una velocità di 300 Nl/h. In palloncino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm^3 di n-eptano anidro, 1 millimole di VOCl_3 e 5 millimoli di alluminio-dietilmonocloruro. 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 300 Nl/h.

Dopo 5 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm^3 di metanolo contenente $0,1\text{ g}$ di fenil-beta-naftilamina.

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

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono $10,5\text{ g}$ di prodotto

solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilidenici (banda a 11,2 micron). Il rapporto molare etilene/propilene è circa 1:1. 100 parti in peso di terpolimero vengono mescolate, su un mescolatore a rulli da laboratorio, con 1 parte di fenil-beta-naftil-amina, 2 parti di zolfo, 5 parti di ossido di zinco, 50 parti di nerofumo HAF, 1 parte di tetrametiltiuramedisolfuro e 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo.

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

Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	153 kg/cm ²
allungamento a rottura	340 %
modulo al 300%	136 kg/cm ²

ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es.1, termostatato a -20°C, si introducono 200 cm³ di n-eptano anidro e 1 cm³ di 2-isopropenil-norbornene-5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene-propilene a rapporto molare 1:2, che viene fatta circolare con una velocità di 300 Nl/h. In palloncino da 100 cm³ si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azo-

to, facendo reagire, in 30 cm³ di n-eptano anidro, 0,5 millimoli di tetracloruro di vanadio e 2,5 millimoli di alluminioetilsesquicloruro $\left[\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3 \right]_7$.

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 300 Nl/h.

Dopo 8 minuti la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 7 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilidenici (banda a 11,2 micron).

Il rapporto molare etilene/propilene è circa 1:1. Il terpolimero 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	175 Kg/cm ²
allungamento a rottura	430 %
modulo al 300%	156 Kg/cm ² .

ESEMPIO 3

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

termostato a -20°C , si introducono 200 cm^3 di n-eptano anidro e 1 cm^3 di 2-(3'-metil-buten-3'-il)norborenene-5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene/propilene a rapporto molare 1:3, che viene fatta circolare con una velocità di 300 Nl/h . In palloncino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm^3 di n-eptano anidro, 0,5 millimoli di VOCl_3 e 2,5 millimoli di alluminodietilmonocloruro. 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 300 Nl/h . Dopo 9 minuti la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 6,5 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilidenici (banda a 11,2 micron). Il rapporto molare etilene/propilene è circa 1:1. Il terpolimero 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

180 Kg/cm^2

allungamento a rottura

360%

modulo al 300%

142 Kg/cm².

ESEMPIO 4

L'apparecchio di reazione è simile a quello descritto nello es. 1, ma ha un diametro di 7,5 cm ed una capacità di 1200 cm³. Nell'apparecchio termostato a -20°C, si introducono 700 cm³ di n-eptano anidro e 3,5 cm³ di 2-metallil-norbornene-5.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene-propilene a rapporto molare 1:3 che viene fatta circolare ad una velocità di 600 Nl/h.

In un palloncino da 100 cm³ si preforma il catalizzatore operando a -20°C, in atmosfera d'azoto, facendo reagire in 40 cm³ di n-eptano anidro, 1 millimole di ossitricloruro di vanadio e 5 millimoli di alluminio etilsesquicloruro ($\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$). 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 600 Nl/h.

Dopo 18 minuti la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftil-amina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 30 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in

n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilidenici (banda a 11,2 micron). Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1. La viscosità Mooney ML(1+4) misurata a 100°C, è 147. La viscosità intrinseca, misurata in toluolo a 30°C, è 2,8 dl/g. 70 parti di terpolimero vengono mescolate in un mescolatore a rulli da laboratorio con 30 parti di Wircosol 2XH (olio naftenico avente p. sp. 0,9230 e viscosità Saybolt a 100°F ($\approx$ 38°C) di 83 sec.) 50 parti di nerofumo HAF, 1 parte di fenilbeta-naftilamina, 1 parte di acido stearico, 1 parte di ossido di zinco, 0,5 parti di mercaptobenzotiazolo, 1 parte di tetrametiltiurame disolfuro e 2 parti di zolfo. La vulcanizzazione effettuata per tempi successivi a 150°C dà luogo ai risultati riportati in tabella.

durata minuti	Carico di rottura (Kg/cm ²)	Allung. a rottura %	Modulo al 200% Kg/cm ²	Modulo al 300% Kg/cm	Deformazione residua %
15	182	520	52	91	8
30	180	410	68	126	8
60	171	340	91	156	8
90	180	310	91	172	7,5
120	175	300	100	175	7,5
240	155	280	93	-	7,5

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 4, termostato a -20°C si introducono 700 cm^3 di n-eptano anidro e 3 cm^3 di 2-metallilnorbornene-5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene-propilene a rapporto molare 1:2 che viene fatta circolare ad una velocità di 450 Nl/h . In un palloncino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore a -20°C facendo reagire in 40 cm^3 di n-eptano anidro, 1 millimole di vanadio tetracloruro e 5 millimoli di alluminioetilsesquicloruro ($\frac{1}{2}\text{ Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$). 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 450 Nl/h . Dopo 15 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil beta naftilamina.

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

1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 29,6 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente colubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilidenici (banda a 11,2 micron).

Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1. La viscosità Mooney ML (1+4) misurata a 100°C , è 132.

La vulcanizzazione del terpolimero effettuata con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 4 dà luogo ai risulta-

ti riportati in tabella.

Durata minuti	Carico di rottura Kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 200% Kg/cm ²	Modulo al 300% Kg/cm ²	Deformazione re- sidua - %
15	180	700	33	62	14
30	174	500	54	94	10
60	164	420	68	118	9
90	156	340	80	138	9
120	156	340	76	138	8
240	167	340	77	143	7

ESEMPIO 6

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 4, termostato a +25°C, si introducono 1000 cm³ di n-eptano anidro e 2,5 cm³ di 2-metallil-norbornene-5.

Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene-propilene a rapporto molare 1:3, ad una velocità di 200 Nl/h. In un palloncino da 100 cm³ si preforma il catalizzatore operando a +25°C in atmosfera d'azoto facendo reagire in 40 cm³ di n-eptano anidro, 2 millimoli di ossi-tricloruro di vanadio e 10 millimoli di alluminio dicloro-monoetile.

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 200 Nl/h. Dopo 50 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-nafttilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 19,9 g di prodotto solido amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinitidenici (banda a 11,2 micron). Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1,2:1.

La viscosità Mooney ML(1+4) misurata a 100°C, è 92.

La vulcanizzazione del terpolimero effettuata con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 4 dà luogo ai risultati riportati in tabella.

durata minuti	carico di rottura Kg/cm ²	Allungamento a rottura %	Modulo al 200% Kg/cm ²	Modulo al 300% Kg/cm ²	Deformazione re- sidua - %
15	83	530	31	52	20
30	114	440	49	78	16
60	132	400	62	104	10
90	128	360	61	104	8
120	132	340	70	114	8
240	120	320	66	112	8

ESEMPIO 7

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostatato a -20°C , si introducono 200 cm^3 di n-eptano anidro e 1 cm^3 di 2-metallil-norbornene-5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene-propilene a rapporto molare 1:2, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h . In palloncino da 100 cm^3 si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire in 30 cm^3 di n-eptano anidro 0,5 millimoli di tetracloruro di vanadio e 1,25 millimoli di berillio dietile.

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 300 Nl/h . Dopo 15 minuti la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm^3 di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftil-amina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1.

Dopo essiccamento si ottengono g 5 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilidenici (banda a 11,2 micron). Il rapporto molare etilene/propilene è circa 1:1. Il terpolimero 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	160 Kg/cm ²
allungamento a rottura	440 %
modulo al 300%	123 Kg/cm ²

ESEMPIO 8

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostato a -10°C si introducono 200 cm³ di n-eptano anidro e 1 cm³ di 2-metallil-norbornene-5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela etilene-butene-1 a rapporto molare 1:4, che viene fatta circolare ad una velocità di 200 Nl/h. In palloncino da 100 cm³ si preforma il catalizzatore, operando a -10°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di n-eptano anidro, 0,5 millimoli di ossitricloruro di vanadio e 2,5 millimoli di alluminio etil-sesquicloruro ($\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$). Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua a far circolare la miscela etilene-butene ad una velocità di 200 Nl/h. Dopo 6 minuti la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina. Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'es. 1.

Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 4,5 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero, non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bol-

lente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilidenici (banda a 11,2 micron) di etili (banda a 13 micron) e di sequenze metileniche di diversa lunghezza (zona tra 13 e 14 micron). La vulcanizzazione viene eseguita con la stessa mescola e le stesse modalità dell'es. 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

carico di rottura	175 Kg/cm ²
allungamento a rottura	450 %
modulo al 300%	115 Kg/cm ²

ESEMPIO 9

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'es. 1, termostato a -20°C, si introducono 200 cm³ di n-eptano anidro e 1 cm³ di 2-metallilbiciolo [2,2,2]ottene-5. Dal tubo d'ingresso dei gas si fa entrare una miscela gassosa etilene-propilene a rapporto molare 1:3, che viene fatta circolare con una velocità di 200 Nl/h.

In un palloncino da 100 cm³ si preforma il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire, in 30 cm³ di n-eptano anidro, 0,5 millimoli di VOCl₃ e 2,5 millimoli di alluminioetilsesquicloruro (

$(\frac{1}{2} \text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3)$). Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa di etilene e propilene ad una velocità di 200 Nl/h. Dopo 11 minuti la

reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ di metanolo contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamina.

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

1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono g 10,5 di prodotto solido, amorfo ai raggi X, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato, completamente solubile in n-eptano bollente. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di gruppi vinilidenici (banda a 11,2 micron).

Il rapporto molare etilene:propilene è circa 1:1. Il terpolimero 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	187 Kg/cm ²
allungamento a rottura	430%
modulo al 300%	126 Kg/cm ²

ESEMPIO 10

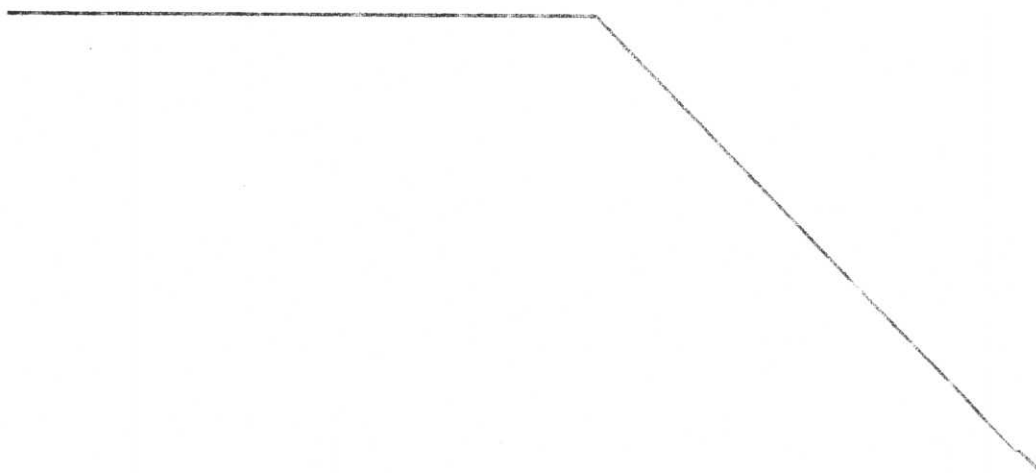
In un'autoclave da 6 litri in acciaio inossidabile, munita di agitatore a pettine, scarico dal fondo e raffreddata a parete mediante circuito ad ammoniacca liquida, si introducono 4 l di propilene liquido e 40 cm³ di 2-metallil-norbornene-5. Si porta la temperatura a -10°C, e quindi si satura la soluzione con etilene fino a portare la pressione a 4 ate.

Si introducono g 0,96 di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in soluzione eptanica (10 g di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ in 100 cm³ di eptano) e quindi 0,36 g

di triacetilacetato di vanadio in soluzione toluenica (5 g di triacetilacetato di vanadio in 100 cm³ di toluolo). La temperatura viene mantenuta costante a -10°C e la pressione a 4 ate rialimentando l'etilene assorbito nel corso della reazione. Dopo 60 minuti si scarica l'autoclave dal basso. Si allontana il propilene non reagito con vapore, si essicca il polimero in calandra, ove si aggiunge 0,2% in peso stabilizzante (2,2'-metilen bis-(4-etil-6-terziario-butilfenolo)). Si ottengono g 360 di copolimero solubili in CCl₄ bollente. L'esame mediante spettrografia IR rivela la presenza di gruppi vinilidenici (banda a 11,2 micron). Il tenore in propilene è del 55% in peso.

Il terpolimero 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	205 Kg/cm ²
allungamento a rottura	410 %
modulo al 300%	157 Kg/cm ² .



RIVENDICAZIONI

- 1) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi, ad alto peso molecolare di uno o più monomeri scelti tra omega-alchenilderivati del norbornene o del biciclo $\bar{2},2,2$ ottene-2, in cui il doppio legame del gruppo alchenilico è di tipo vinilidenico con etilene e una o più alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti da macromolecole contenenti insaturazioni e formate da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.
- 2) Copolimeri secondo la rivendicazione 1, costituiti da macromolecole contenenti unità di etilene e di una o più alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, in cui R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio e di uno o più monomeri scelti tra 2-metallil-norbornene-5, 2-isopropenil-norbornene-5, 2(3'-metil-buten-3'-il)norbornene-5, 2-metallilbiciclo $\bar{2},2,2$ ottene-5.
- 3) Copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2, costituiti da macromolecole contenenti unità di etilene, propilene e/o butene-1 e di uno o più monomeri scelti tra 2-metallil-norbornene-5, 2-isopropenil-norbornene-5, 2(3'-metil-buten-3'-il)norbornene-5.

- 4) Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni da 1 a 3 caratterizzato dal fatto che la miscela di monomeri viene polimerizzata in presenza di un catalizzatore ottenuto da:
- a) composti di vanadio, e
 - b) composti metallorganici o idruri di alluminio, berillio o litio-alluminio.
- 5) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che almeno uno dei componenti catalitici contiene almeno un atomo di alogeno.
- 6) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 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 tra alogenuri e ossialogenuri di vanadio e composti 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 le rivendicazioni 4 e 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, tribenzoato, e tristearato di va-

nadio.

- 9) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da un composto metallorganico o da un idruro scelto tra: litio-alluminio-tetraalchili, litio-alluminio-alchilidruri, litio-alluminio-idruro, alluminio trialchili, alluminio-alchilidruri, alluminio alogeno-idruri, alluminioodialchilmonoalogenuri, alluminioomonoalchildialogenuri, alluminio alchilsesquiallogenuri, alluminio alchenili, alluminio alchileni, alluminio cicloalchili, alluminio cicloalchilalchili, alluminio arili, alluminio alchilarili, alluminio alchilalcossidi, alluminio alchilalcossialogenuri, complessi di detti composti alluminio organici con basi di Lewis preferibilmente deboli, berillio dialchili, berillio alchilallogenuri, berillio diarili.
- 10) Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 9 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da:
- a) un composto alogenato di vanadio e
 - b) un composto metallorganico o un idruro di alluminio, berillio o litio alluminio.
- 11) Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 9 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da:
- a) un composto di vanadio privo di alogeni e

- b) un composto metallorganico o un idruro di alluminio, berillio o lito-alluminio contenente alogeni.
- 12) Procedimento secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra -80 e 125°C .
- 13) Procedimento secondo le rivendicazioni 4, 5, 11 e 12 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è condotta a temperature comprese tra 0 e -80°C , preferibilmente tra -10 e -50°C .
- 14) Procedimento secondo le rivendicazioni 4, 5, 11 e 12 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da un composto di vanadio scelto tra triacetilacetato di vanadio, triaccolati di vanadile, alogeno alcolati di vanadile e da un alluminio alchilalogenuro a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di un agente complessante.
- 15) Procedimento secondo la rivendicazione 14 caratterizzato dal fatto che l'agente complessante è scelto tra eteri, tioeteri, ammine terziarie e fosfine trisostituite contenenti almeno un gruppo alchilico ramificato o un gruppo aromatico.
- 16) Procedimento secondo le rivendicazioni 14 e 15 caratterizzato dal fatto che la quantità di agente complessante è compresa tra $0,05$ e 1 mole per mole di alluminio alchilalogenuro.

- 17) Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminotrialkili e alogenuri e ossialogenuri di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio trialkile e le moli del composto di vanadio essendo compreso tra 1 e 5, preferibilmente tra 2 e 4.
- 18) Procedimento secondo le rivendicazione 4 e 5 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto da alluminio dietilmonocloruro e triacetilacetato di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio dietilmonocloruro e le moli di triacetilacetato di vanadio essendo compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.
- 19) Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 18 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza dei monomeri allo stato liquido, in assenza di solvente inerte.
- 20) Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 18 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente idrocarburico inerte, eventualmente alogenato.
- 21) Procedimento per la preparazione di un copolimero di uno o più monomeri scelti tra omega-alchenil derivati del norbornene o del bicyclo [2,2,2]ottene-2 con etilene e propilene, secondo una o più delle rivendicazioni

cazioni da 4 a 20 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e propilene nella fase liquida è inferiore o, al massimo, uguale a 1:4.

- 22) Procedimento per la preparazione di un copolimero di uno o più monomeri scelti tra omega-alchenilderivati del norbornene o del biciclo [2,2,2]ottene-2 con etilene e butene-1 secondo una o più delle rivendicazioni da 4 a 20 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e butene nella fase liquida è inferiore o, al massimo, uguale a 1:20.
- 23) Copolimeri sostanzialmente lineari, amorfi, insaturi ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 4 a 22.
- 24) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni 1-3 e 23.
- 25) Articoli sagomati, tubi, camere d'aria, fogli, lastre, fili elastici, guarnizioni costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 24.
- (°) A pagina 4, riga 15, dopo la parola "cicloalchilici" inserire: "preferibilmente contenenti non più di 10 atomi di carbonio"

Milano,

FC/fg