

| | | | | | |
|--|---------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| DI BREVETTO | N. DI DOMANDA | ANNO | Es. Amm.vo | Es. Tecnico | Sezion |
| 80 93 85 | 2916 | 1966 | | | |
| MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI | | | Esaminatore | Esaminatore | |
| INVENZIONE INDUSTRIALE | | | <i>V</i> | | <i>C</i> |
| | | | | | Classe |
| | | | <i>A</i> | | <i>08c</i> |
| | | | | | |

u 423/a

Dr. VA. VNUCCINI
3 FEB. 1968

| Cod. Pter. | CAMERA COMMERCIO | N. REGISTRO | N. VERBALE | DATA PRES. DOMANDA | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------------|-------------|------------|--------------------|---|---|---|---|---|---|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | G | M | A | H | M | G | T | P | | | | | | | | | | |
| 56 | MILANO | A1433610 | 266105611 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

C.M.

1) **COMPLETIVO AL BREVETTO**
n. **678557**
richiesto il **9-8-62**
concesso il **11-12-64**
Alla data del **10-2-66**
IL BREVETTO PRINCIPALE
è in regola con le annualità
(firma) *[Signature]*

20015
ARE MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
IT. LARGO G. DONEGANI I.2 MILANO
D COPOLIMERI OLEFINICI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE
PEC PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO N. 678557 RICHIESTO IL 9.8.1962 E CONCESSO IL 11-12-64 -

MINISTERO DELLE ATTIVITA PROI BREVETTI NAZIONALI

000167717.001

*des; Matta Giulio, Valvasori Alberto
Pastori Guido e Cameli Mazzareno -*

678557 *Differimento V.S*

zioni speciali _____
Data di concessione **- 1 APR. 1968** IL DIRETTORE _____

U.423/a

2916 / 66

2916

Registro A N. d'ord. 14336



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 1966 il giorno DIECI del mese di FEBBRAIO

alle ore dieci e minuti cinquantasei

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

di nazionalità italiana con sede in Milano

Via Largo G. Donegani 1/2 a mezzo mandatario

ed elettivamente domiciliat.a agli effetti di legge a Milano - Via Largo G. Donegani 1/2

presso se stessa

ha presentato a me sottoscritto:

Domanda, in bollo da L. 400, di BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE avente per

TITOLO:

" COPOLIMERI OLEFINICI E PROCEDIMENTO PER LA LORO PREPARAZIONE" (1° completivo al brevetto principale N° 678.557 dep. il 9/8/1962)

(Frigida della forma di brevetto in /

corredata di:

- Descrizione in triplo di n. 20 pagine di scrittura.
- ~~Lettera di incarico~~
- ~~Lettera di incarico~~ Dichiarazione riferimento ad Atto di procura
- ~~Attestazione di versamento~~ Dichiarazione di invenzione italiana
- ~~Attestazione di versamento~~
- ~~Attestazione di versamento~~
- ~~Dichiarazione di consenso dell'inventore~~ Dichiarazione di consenso dell'inventore per essere menzionato nel brevetto.
- Attestazione di versam. sul c/c postale n. 1/11770 intestato all'Ufficio del Registro 1° Uff. IGE - Roma di L. 19.000. = emessa dall'Ufficio Post. di Milano **Rec. Montecatini** 10/2/66 n. 64
- Attestazione di versamento sul c/c postale n. 1/13984 intestato all'Ufficio Centrale Brevetti - Roma di L. 400 emessa dall'Ufficio Postale di Milano **Rec. Montecatini** in data 10/2/66 n. 65
- Riassunto in duplo.
- con differimento visione pubblica e stampa.

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

Il Depositante

f. to **Giannini Ines**

L'UFFICIALE ROGANTE

Gaio Zamboni



Per copia conforme all'originale
PER DELEGA DEL PRESIDENTE
Il Capo dell'Ufficio Brevetti

ribilante 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 dialchilalossidi e alluminio alchilalossialogenuri.

Quale esempio non restrittivo di composti metallorganici impiegabili si possono citare: berillio dimetile, berillio metilcloruro, berillio dietile, alluminio trietile, alluminio triisobutile, alluminio triesile, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonocloruro, alluminio dietilmonofluoruro, alluminio diisobutilmonocloruro, alluminio monoetildicloruro, alluminio butenildietile, alluminio isoesenildietile, 2-metil-1,4-(diisobutilalluminio)butano, alluminio tri(ciclopentilmetile), alluminio tri(dimetil ciclopentilmetile), alluminio trifenile, alluminio tritolile, monocloruro di di(ciclopentil-metil)alluminio, monocloruro di difenilalluminio, alluminio diisobutilmonocloruro complessato con anisolo, alluminio monocloromonoetilmonoossido, alluminio dietilpropossido, alluminio dietilamiloossido,

al-

luminio monocloromonopropil monoossido, alluminio monocloro monopropil monoossido.

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 ossiallogenuri (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 es. il triacetilacetato, il tri-benzoilacetato di vanadio, il diacetilacetato e gli alogenacetilacetati, i trialcolati e gli alogeno alcolati di vanadile, i tetraidrofuranati, gli eterati, gli aminati, i piridinati e i chinolinati del tri- e tetracloruro di vanadio e del tricloruro di vanadile.

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

In pratica, per ottenere i migliori risultati è necessario operare in presenza di un sistema catalitico contenente alogeno in cui almeno uno dei componenti contiene atomi di alogeno.

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

Nel caso si usino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, diacetilacetato di vanadile, alogenacetilacetati di vanadile, o in generale da un composto di vanadio in presenza di alluminioalchilalogenuri, 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 tempera-

ture comprese tra 0°C a -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 alta temperatura. Inoltre, operando nel campo delle basse temperature sopra indicate, l'attività dei catalizzatori si mantiene praticamente inalterata con il trascorrere del tempo.

Qualora si impieghino catalizzatori preparati da triacetilacetato di vanadio, trialcolati di vanadile, o alogeno alcolati di vanadile e da un alluminio alchilalogenuro, 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 alchilalogenuro.

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 dietilmonocloruro

$(Al(C_2H_5)_2Cl)$ e triacetilacetato 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 cicloalifatico o aromatico costituito ad es. da butano, pentano, n-eptano, toluolo, xilolo, o loro miscele. Possono essere impiegati come solventi anche idrocarburi alogenati come ad es. cloroformio, triclorostilene, tetracloroetilene, dicloroetano, clorobenzoli, ecc.

Allo scopo di ottenere copolimeri aventi una elevata omogeneità di composizione, è conveniente far sì che durante la copolimerizzazione sia mantenuta 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.

Nel caso che si vogliano produrre copolimeri amorfi dell'etilene e dell'esenilbiccioeptano è necessario regolare la miscela di monomeri in modo tale da ottenere copolimeri aventi un contenuto di diene relativamente elevato, preferibilmente superiore al 20% in moli.

Nel caso che si vogliono ottenere copolimeri amorfi dell'esempio di etilene 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. Rapporti molari tra 1:200 e 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 copolimeri amorfi che contengono meno del 75% in moli, circa, di etilene.

Se questi valori sono superati il copolimero presenta una cristallinità di tipo polietilenico.

Benchè nella maggior parte dei casi siano preferiti, per applicazioni elastomeriche, copolimeri amorfi, in certi casi possono rivelarsi utili copolimeri contenenti più del 75-80% in moli di etilene, capaci di mostrare cristallinità di tipo polietilenico.

Il limite inferiore del contenuto di etilene non è critico; tut-

tavia è preferibile che i copolimeri contengano almeno il 5% in moli di etilene.

Il tenore di alfa-olefina può variare da un minimo del 5% in moli ad un massimo del 95% in moli.

Il tenore di esenilbicicloeptene nel copolimero è generalmente compreso tra 0,1 e 20% in moli, preferibilmente tra 1 e 5% in moli. Il limite superiore del tenore di esenilbicicloeptene può essere innalzato, ma specialmente per ragioni economiche non è conveniente introdurre nel copolimero un tenore di esenilbicicloeptene superiore al 20% in moli.

I copolimeri oggetto della presente invenzione sono costituiti da unità monomeriche derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati. Ad esempio, copolimerizzando una miscela di etilene, propilene e/o butene-1 e esenilbicicloeptene si ottiene un prodotto grezzo di copolimerizzazione costituito da macromolecole in ciascuna delle quali sono presenti, distribuite in maniera casuale, unità monomeriche di etilene, propilene e/o butene-1 e di esenilbicicloeptene. Ciascuna delle unità monomeriche provenienti dalla polimerizzazione dell'esenilbicicloeptene contiene ancora una insaturazione libera. Le insaturazioni presenti 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. I doppi legami presenti nelle macromolecole possono anche, ad esempio in seguito ad ozonizzazione, dar luogo a gruppi polari, come ad esempio gruppi carbossilici, che possono a loro volta costituire gruppi reattivi per successive reazioni (ad esempio vulcanizzazione con sostanze basiche polivalenti) ed essere sfruttati per migliorare l'adesività del polimero.

I copolimeri oggetto 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 esempio di un copolimero etilene/alfa-olefine.

I copolimeri oggetto della presente invenzione possiedono un peso molecolare, determinato viscosimetricamente, superiore a 20.000. Essi possiedono infatti una viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C o in toluolo a 30°C superiore a 0.5.

La loro composizione può definirsi omogenea, come è dimostrato dalla facilità di ottenere prodotti ben vulcanizzati impiegando le tecniche normalmente usate per la vulcanizzazione delle gomme insature, preferibilmente a basso contenuto di insaturazione, come ad esempio gomma butile.

Ciò dimostra che le insaturazioni sono ben distribuite lungo la catena. I prodotti vulcanizzati così ottenuti, a differenza dei

polimeri 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 molte buona resistenza meccanica e basse deformazioni residue dopo 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 pneumatici, tubi, camere d'aria, fili elastici, guarnizioni, ecc. I copolimeri oggetto della presente invenzione possono essere estesi o plastificati, in modo di per se noto, con olii idrocarburici. Preferibilmente si impiegano olii paraffinici o naftenici, ma si possono tuttavia impiegare anche olii aromatici.

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

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 cm³, munito di agitatore e di tubi d'ingresso e d'uscita dei gas, immerso in un bagno termostatico a -20°C. Il tubo d'ingresso dei gas arriva sino al fondo del cilindro e termina con un setto poroso (diametro 3,5 cm). Nel reattore mantenuto in atmosfera d'azoto, si introducono 700 cm³ di n-eptano anidro e 1 cm³ di 2(-5-osenil)

biciclo[2,2,1]-eptene-5. Si inizia l'agitazione 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 NL/h.

In un palloncino da 100 cm³ si prepara il catalizzatore, operando a -20°C in atmosfera d'azoto, facendo reagire in 30 cm³ di toluolo anidro 1,4 mM di triacetilacetato di vanadio e 7 mM di alluminio dietilmonocloruro. Il catalizzatore così preparato viene mantenuto a -20°C per 5 minuti e quindi sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad alimentare e scaricare la miscela gassosa propilene-etilene ad una velocità di 400 NL/h. Dopo 50 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 20 cm³ 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 essiccamento in vuoto si ottengono 14 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturezioni (banda intorno a 6 micron). Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1.

100 parti in peso del terpolimero ottenuto vengono mescolate su un mescolatore a rulli da laboratorio con 50 parti di nerofumo HAF, una parte di fenil-beta-naftilamina, 2 parti di zolfo, 5 par-

ti di ossido di zinco, 1 parte di tetrametil-tiurama di solfuro e 0,5 parti di mercapto-benzotiazolo. La miscela viene vulcanizzata in pressa per 60 minuti a 150°C. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

| | |
|--------------------------------|--------------------------|
| Carico di rottura | = 210 kg/cm ² |
| Allungamento a rottura | = 450 % |
| Modulo al 300% | = 135 kg/cm ² |
| Deformazione residua a rottura | = 9 % |

ESEMPIO 2

Nello stesso apparecchio di reazione descritto nell'esempio 1, termostato a -20°C, si introducono 350 cm³ di n-eptano anidro e 0,5 cm³ di 2(5-esenil)biciolo [2,2,1]eptene-5. Si inizia l'agitazione 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 NL/h.

In un palloncino da 100 cm³ si preforma il catalizzatore operando a -20°C/facendo reagire in 30 cm³ di n-eptano anidro 0,2 mM di tetracloruro di vanadio e 2 mM di alluminio-diethylmonocloruro. 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 NL/h. Dopo 10 minuti dall'inizio 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'esempio

1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 7 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (banda intorno a 6 micron). Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1.

Esso viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

| | |
|------------------------|------------------------|
| Carico di rottura | 195 kg/cm ² |
| Allungamento a rottura | 470 % |
| Modulo al 300% | 120 kg/cm ² |
| Deformazione residua | 10 % |

ESEMPIO 3

Nello stesso apparecchio di reazione, descritto nell'esempio 1, termostato a -20°C si introducono 200 cm³ di n-eptano anidro e 1 cm³ di 2(-5-esenil)-biciolo [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 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, 1 mM di tetracloruro di vanadio e 2,5 mM di alluminio-trisila. Il catalizzatore così preformato viene sifonato nel reattore mediante pressione d'azoto. Si continua ad

alimentare e scaricare la miscela gassosa propilene-stilene ad una velocità di 400 Nl/h. Dopo 4 minuti dall'inizio la reazione viene interrotta per aggiunta di 10 cm³ di metano contenenti 0,1 g di fenil-beta-naftilamine.

Il prodotto viene depurato e isolato come descritto nell'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 7 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'esame mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (banda intorno a 6 micron). Il rapporto molare etilene-propilene è circa 1:1.

Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa miscela e le stesse modalità dell'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

| | |
|------------------------|------------------------|
| Carico di rottura | 205 kg/cm ² |
| Allungamento a rottura | 480 % |
| Modulo al 300% | 130 kg/cm ² |

ESEMPIO 4

Nello stesso apparecchio di reazione, descritto nell'esempio 1, termostato a -20°C si introducono 350 cm³ di n-eptano anidro e 0,5 cm³ di 2(-5-esanil)-bicyclo [2,2,1]eptano-5. Si inizia l'agitazione 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 Nl/h.

In un palloncino da 100 cm³ termostato a -20°C si preforma il

catalizzatore, operando in atmosfera d'azoto, facendo reagire in 30 cm³ di n-eptano anidro 1 mM di vanadio ossitricloruro e 5 mM di $\frac{1}{3}$ Al₂(C₂H₅)₃Cl₃ (alluminioetilsesquicloruro). 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 200 Nl/h. Dopo 20 minuti dall'inizio 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'esempio 1. Dopo essiccamento in vuoto si ottengono 5 g di prodotto solido, amorfo ai raggi X, completamente solubile in n-eptano bollente, avente l'aspetto di un elastomero non vulcanizzato. L'analisi mediante spettrografia infrarossa mostra la presenza di insaturazioni (banda intorno a 6 micron). Il rapporto molare propilene-etilene è circa unitario.

Il terpolimero viene vulcanizzato con la stessa mescola e le stesse modalità dell'esempio 1. Si ottiene una lastrina vulcanizzata avente le seguenti caratteristiche:

| | |
|------------------------|------------------------|
| Carico di rottura | 185 kg/cm ² |
| Allungamento a rottura | 460 % |
| Modulo al 300% | 125 kg/cm ² |
| Deformazione residua | 11 % |

R I V E N D I C A Z I O N I

1) Copolimeri sostanzialmente lineari, insaturi, ad alto peso

molecolare contenenti unità monomeriche copolimerizzate di 2-(5 esenil)-biciclo [2,2,1]eptene-5 e di uno o più monomeri scelti tra etilene e alfa-olefine alifatiche di formula generale $R-CH=CH_2$, dove R è un gruppo alchilico contenente da 1 a 6 atomi di carbonio, detti copolimeri essendo costituiti da unità monomeriche copolimerizzate derivanti da ciascuno dei monomeri impiegati.

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

3) Procedimento per la preparazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni 1 e 2 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.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che almeno uno dei componenti catalitici contiene atomi di alogeno.

5) Procedimento secondo la rivendicazione 3 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 etero-atomo, in particolare ossigeno o azoto, legato a un gruppo

organico.

6) Procedimento secondo la rivendicazione 3 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 vanadio.

7) Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è ottenuto da composti metallorganici di berillio e alluminio, scelti dal gruppo costituito da: berillio dialchili, berillio alchilalogenuri, berillio diarili, alluminio trialchili, alluminiodialchilmoncalogenuri, alluminio monoalchildialogenuri, alluminio alchenili, composti di ^{**} 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 alogeno ad atomi di ossigeno legati ad un gruppo organico, in particolare alluminio dialchilalossidi e alluminio alchilalossialogenuri.

8) Procedimento secondo le rivendicazioni 3 e 4 caratterizzato dal fatto che il catalizzatore è costituito dal prodotto di reazione tra:

a) composti di vanadio

b) composti metallorganici di alluminio o berillio contenenti alogeni.

- 9) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene condotta a temperature comprese tra -80 e $+125^{\circ}\text{C}$.
- 10) Procedimento secondo le rivendicazioni 3, 4, 8 e 9 caratterizzato dal fatto che sia la preparazione del catalizzatore che la polimerizzazione vengono condotte a temperature comprese tra 0 e -80°C , preferibilmente tra -10 e -50°C .
- 11) Procedimento secondo le rivendicazioni 3, 4 e 9 caratterizzato dal fatto che si impiega un catalizzatore ottenuto a partire da un composto di vanadio scelto tra triacetilacetato di vanadio, triaccolati di vanadile, alogenoccolati di vanadile e alluminio alchilalogenuri, a temperature comprese tra 0 e 125°C in presenza di almeno un agente complessante.
- 12) Procedimento secondo la rivendicazione 11 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.
- 13) Procedimento secondo le rivendicazioni 11 e 12 caratterizzato dal fatto che la quantità di agente complessante è compresa tra $0,05$ e 1 mole per mole di alluminio alchilalogenuro.
- 14) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che si impiegano catalizzatori ottenuti da alluminio trialchili e alogenuri o ossialogenuri di vanadio, il rapporto tra le moli di alluminio trialchile e le moli del composto di vanadio essendo compreso tra 1 e 5 , preferibilmente tra 2 e 4 .

- 15) Procedimento secondo le rivendicazioni 3 e 8 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 triacetilacetato di vanadio essendo compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 4 e 10.
- 16) Procedimento secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione avviene in presenza di un solvente idrocarburico eventualmente alogenato.
- 17) Procedimento per la preparazione di un copolimero di 2-(5-esenil)biciclo $\sqrt{2,2,1}$ eptene-5 con etilene e propilene, secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e propilene nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:4.
- 18) Procedimento per la preparazione di un copolimero di 2-(5-esenil)biciclo $\sqrt{2,2,1}$ eptene-5 con etilene e butene-1, secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra etilene e butene-1 nella fase liquida reagente è inferiore o, al massimo, uguale a 1:20.
- 19) Copolimeri sostanzialmente lineari, insaturi, ad alto peso molecolare ottenuti secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 3 a 18.
- 20) Elastomeri ottenuti per vulcanizzazione dei copolimeri secondo le rivendicazioni 1, 2 e 19.
- 21) Articoli sagomati, pneumatici, tubi, camere d'aria, fili

elastici e simili costituiti da o contenenti gli elastomeri secondo la rivendicazione 20.

/^{*} A pagina 2, riga 23, dopo la parola: "alchenili", inserire:
"composti alluminio alchilici aventi un ponte costituito da un radicale alchilenico tra due atomi di Al."

/^{**} A pagina 17, riga 12, dopo la parola "di", inserire:
" alluminio aventi un ponte costituito da un gruppo alchilenico tra due atomi di Al,"

Milano, 10 FEB. 1966

FG/fg

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Roberto Minian Aquilino Talli



L'Ufficio Rogato
(S. Zamboni)

[Handwritten signature]

2916 / 66
U.423/a

Riassunto del trovato avente per titolo:

"Copolimeri olefinici e procedimento per la loro preparazione".

1° completo del brevetto principale N° 678.557

depositata il 9/8/62.

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

L'invenzione concerne copolimeri elastomerici di etilene e alfa-
olefine alifatiche con 2(5-esenil)biciclo[2,2,1]eptene-5, non-
chè un procedimento per la loro preparazione.

Milano, 19 0 FEB. 1966

FC/fg


MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica



l'Ufficiale Rogante
(*Enzo Zamboni*)

