54

MODULARIO I. C. - 122

MOD. C-1

N. 535712
DI BREVETTO 7749 1954

N.
DI DOMANDA

U 59 Classe 24

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

INVENZIONE INDUSTRIALE

Ufficio e verbale di deposito:

Data ed ora di deposito:

Titolare e suo domicilio:

Titolo dell'invenzione

Numero, data e decorrenza del brevetto principale:

Estremi della domanda o del brevetto di primo deposito all'estero:

Indirizzo mandatario o domiciliatario:

Annotazioni speciali

E.7610
MONTECATINI SOC.GEN PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA a Milano - Via F.Turati 18

7749/54

Milano-Ver.A/24227
8 giugno 54, ore 11 e 10'

...ti polimeri lineari e cristallini.

Inventore designato Giulio Natta
Piero Pino Giorgio Mazzanti

Polimeri ad alto peso molecolare del propilene e procedimento per la loro preparazione

DIFFERIMENTO VISIONE e STAMPA

Roma, li 17 NOV. 1955 195 5-56

IL DIRETTORE
F.to MARCHETTI

Osservazioni:

MICRO-FILM
il 23.5.56
N. 94

7749 1954

(1) Descrizione del trovato avente per titolo:

"Alti polimeri lineari e cristallini"

a nome Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica/Milano.

535712

8.6.54

I metodi sinora impiegati per la polimerizzazione del propilene, a temperatura vicina o superiore a quella ambiente, forniscono dei prodotti a peso molecolare relativamente basso, che vanno da liquidi fluidi (dimeri, trimeri, tetrameri) ad olii lubrificanti più o meno viscosi a seconda del peso molecolare. Tali prodotti sono costituiti da miscele di omologhi e di isomeri diversamente ramificati. Soltanto operando a temperature molto basse (da -50° a -100°) si ottengono dei prodotti a peso molecolare più alto, ma che sono p per la massima parte ancora liquidi, oppure solidi amorfi. Infatti dalla letteratura non si hanno notizie di prodotti polimeri del propilene che, all'esame con i raggi X, risultino cristallini a temperatura ordinaria. Il propilene, almeno da solo, é sempre stato ritenuto poco adatto a dare polimeri solidi ed in particolare cristallini.

Nel libro "Fibres from Synthetic Polymers" edito da Rowland Hill, Elsevier Publishing Company 1953, é detto a pag. 319: 'I polimeri nei quali uno degli atomi di idrogeno del gruppo metilenico é sostituito da un gruppo metilico sono di solito non cristallini in relazione alla irregolarità stereochimi-

ca; ricorrono irregolarmente gruppi destrogiri e levogiri".

A pag. 235 si attribuisce la scarsa cristallinità del polivinilcloruro al fatto che probabilmente gli atomi di cloro sono alternativamente in posizioni a sinistra o destra rispetto al piano della catena.

Si aggiunge poi:

"Il gruppo metile é simile, nelle dimensioni, all'atomo di cloro, e pertanto non desta sorpresa che i polimeri, nei quali idrogeno e gruppi metili sono attaccati allo stesso atomo di carbonio della catena, siano generalmente non cristallini, probabilmente in relazione con le irregolarità stereochimiche".

Queste considerazioni sono la conferma di quanto venne affermato nel lavoro precedente di Hill e Walker (Journal of Polymer Science Vol. 3, nel 1948 pag. 609).

E' stato ora trovato che é possibile arrivare, pur operando a temperatura vicina o superiore a quella ambiente, a dei polimeri solidi lineari del propilene ad alto ed altissimo peso molecolare medio, superiore a 20.000, che può raggiungere anche valori di diverse centinaia di migliaia e che in tal caso presentano un elevato gradé di cristallinità.

Per tali prodotti il peso molecolare é stato apprezzato mediante misure di viscosità specifica in tetraidronaftalina, per concentrazione di 0,1 g di polimero in 100 g di solven-

to, o da misure di viscosità intrinseca. Come viscosità specifica si intende la viscosità della soluzione diminuita della viscosità del solvente, il tutto diviso per la viscosità del solvente, e come viscosità intrinseca si intende il limite del rapporto tra viscosità specifica e concentrazione, per concentrazioni tendenti a zero.

Per arrivare ai polipropileni lineari che formano oggetto del presente trovato, sono stati impiegati iniziatori (catalizzatori) ad altissima reattività, ad es. del tipo di quelli recentemente proposti da Ziegler per la polimerizzazione dell'etilene, contenenti composti alluminio alchilici e composti di metalli polivalenti.

Non tutti però gli iniziatori indicati da Ziegler per la produzione di alri polimeri dell'etilene, sono attivi per la polimerizzazione del propilene esente da etilene. Normalmente con i catalizzatori Ziegler la presenza di olefine superiori in alta percentuale inibisce anche la polimerizzazione dell'etilene. Il propilene, quando reagisce, reagisce con minore velocità rispetto all'etilene, e perciò solo con iniziatori-catalizzatori estremamente attivi il propilene si trasforma in alti polimeri lineari e cristallini e si possono conseguire delle velocità di polimerizzazione di interesse pratico.

Occorre che questi iniziatori siano talmente attivi da consentire di operare a temperature alle quali ha luogo soltanto l'ac-

crescimento della catena alifatica legata al composto metallo-organico, senza che avvenga sensibilmente la sua dissociazione con formazione di olefine a basso peso molecolare.

Il prodotto della polimerizzazione (polipropileni) ottenuto per es. dal propilene con i catalizzatori contenenti alluminio alchili e composti di titanio viene poi trattato opportunamente per decomporre i composti metallo organici (ad es. con alcool e con acqua), ed eventualmente con acidi per solubilizzare i composti metallici presenti. Gli alti polimeri del propilene, (o polimeri olefinici, ad es. etilene-propilene ad alto tenore in propilene) così ottenuti, possono essere divisi in più gruppi, separando le frazioni a più alto peso molecolare da quelle a peso molecolare meno elevato, ricorrendo all'estrazione con adatti solventi (ad es. etere, tetracloruro di carbonio) n-eptano).

Fra gli alti polimeri formanti oggetto della presente invenzione é stato trovato che i prodotti a peso molecolare meno elevato (come quelli aventi una viscosità specifica inferiore a 0,12) non sono, o sono poco cristallini a temperatura ambiente, e presentano proprietà viscoso-elastiche analoghe a quelle di un elastomero non vulcanizzato. Ad esempio, come verrà descritto nell'esempio 5, la parte del prodotto estraibile con etere (viscosità specifica 0,106), é completamente amorfa all'esame con i raggi X e fonde a 135°.

I successivi estratti con n.eptano bollente (viscosità spe-

MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

cifica dei polipropileni estratti 0,121 ÷ 0,128 e peso molecolare medio probabilmente compreso fra 45.000 e 55.000), risultano già in gran parte cristallini all'esame coi raggi X e fondono completamente a 150°C.

In generale con l'aumentare della viscosità specifica si nota che le proprietà viscoso-elastiche compaiono a temperature progressivamente più elevate. Invece col diminuire del peso molecolare il prodotto tende ad assumere le caratteristiche di un liquido ad altissima viscosità.

E' stato trovato che i prodotti a peso molecolare più elevato di quelli precedentemente indicati, probabilmente superiore a 100.000 (viscosità specifica superiore a 0,20), ad esempio costituiti dal residuo delle estrazioni precedentemente descritte, sono dei solidi aventi densità maggiore di 0,90 e minore di 0,97, e temperatura di fusione elevata ($\geq$ 160°). La densità di ca. 0,97 è la densità limite superiore per un prodotto a peso molecolare altissimo, e totalmente cristallino. Essa è stata ricavata dalle distanze reticolari determinate coi metodi roentgenografici mediante spettri di fibre.

La presenza di parte amorfa a minore peso molecolare abbassa la densità, ed infatti i polimeri solubili in etere hanno densità inferiore a 0,90. I prodotti di viscosità specifica superiore a 0,20 restano cristallini sino a circa 150°. Al di sopra della temperatura di transizione, che corrispon-

de a quella di scomparsa dello stato cristallino, non passano direttamente dallo stato solido a quello liquido, ma mantengono le caratteristiche di una materia plastica amorfa. Essi sono però facilmente lavorabili (anche a temperatura alquanto inferiore a quella alla quale scompare interamente la struttura cristallina) con i metodi (di stampaggio, di iniezione e di estrusione) noti per le materie plastiche.

E' stato inoltre da noi trovato che questi polimeri del propilene ad altissimo peso molecolare, di viscosità specifica sopra 0,20, hanno una struttura lineare regolare causata da un concatenamento testa-coda delle molecole del monomero, risultano altamente cristallini, mantengono tale struttura cristallina sino a temperatura relativamente alta (oltre 150°) e presentano sorprendenti caratteristiche meccaniche sino ad ora non riscontrate per nessun idrocarburo noto, cosicché essi possono venir impiegati soddisfacentemente anche nel campo delle fibre tessili.

E' stato anche trovato che le caratteristiche suddette si mantengono sostanzialmente anche se subentrano piccole modificazioni locali nella struttura, le quali possono essere causate dalla introduzione di piccole quantità di altre olefine polimerizzabili, ed es. etilene, oppure da qualche irregolarità nella polimerizzazione testa-coda.

Le più intense e caratteristiche diffrazioni con i raggi X dei nostri polipropileni cristallini corrispondono a distan-

ze reticolari di 6,2; 5,2; 4,7 Å (decimilionesimi di millimetro) dovute a piani reticolari paralleli all'asse delle catene ed alla distanza reticolare 4,1 Å dovuta a piani non paralleli a tale asse.

Gli spettri forniti dai campioni stirati presentano l'aspetto caratteristico degli spettri di fibre. Essi possono venire interpretati in prima approssimazione come dovuti ad una sostanza avente una costituzione regolare costituita da lunghe catene paraffiniche lineari, formate dalla polimerizzazione testa-coda del legame olefinico del propilene. Tali catene contengono dei gruppi metilici, uniti ad atomi di carbonio terziari, questi ultimi legati tra loro da un ruppo metilenico:

$$-CH_2-CHCH_3-CH_2-CHCH_3-CH_2-\ CHCH_3\ -$$

Nello spettro di diffrazione dei campioni stirati, che rivela l'orientamento dei cristalli, appaiono delle interferenze da cui si deducono un periodo di identità lungo la catena di 6,4 Å, (oppure un suo multiplo), come pure una struttura non planare, probabilmente spiraliforme della catena paraffinica principale. Tale struttura conferisce al prodotto delle proprietà caratteristiche sino ad ora non conosciute per nessun idrocarburo.

Ossia, questi prodotti a peso molecolare molto elevato, sono solidi cristallini (a temperatura ambiente), ben diversi ad es. dagli elastomeri prodotti con metodi noti dall'iso-

butilene, che presentano pur essi una catena lineare spiraliforme, ma con diverso periodo di identità.

I cristalli dei polipropileni facenti oggetto del presente trovato, non sono però fragili, come quelli del polietileni cristallini, e presentano di fronte a questi ultimi, una maggiore elasticità, verosimilmente dovuta alla loro struttura spiraliforme.

I nostri polipropileni a peso molecolare molto elevato sono stampabili a 130-150° ottenendo delle lamine trasparenti, qualora il prodotto sia ben purificato. Tali lamine possono essere stirate a freddo sino al 700%, ed anche più a caldo. Il carico di rottura, riferito alla sezione risultante dopo stiramento può superare ad es.,per il prodotto ottenuto secondo quanto verrà indicato nell'esempio 1), valori di 30 kg/mm^2, e risulta anche più alto se il prodotto é trafilato in fili sottili. I fili stirati presentano un aspetto sericeo, e le loro alte caratteristiche meccaniche (elevato carico di rottura ed elevato allungamento a rottura del filo stirato) li rendono particolarmente adatti alla produzione di fibre tessili.

Le lamine del nostro polipropilene presentano un grande interesse per tutti quegli impieghi nei quali occorrono caratteristiche meccaniche superiori a quelle dei comuni polietileni, sopratutto qualora occorrano materiali più elasticamente flessibili.

MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

Gli esempi seguenti sono riportati esclusivamente a scopo illustrativo e non debbono costituire alcuna limitazione del presente trovato.

Esempio 1

g 1,8 di $TiCl_4$ sciolti in 50 cm^3 di benzina anidra (punto ebollizione 98°) vengono fatti sgocciolare a temperatura leggermente inferiore alla temperatura ambiente (5°÷10°), in una soluzione di 11,4 g di alluminio trietile in 150 cm^3 di benzina. La soluzione viene ulteriormente diluita a 500 cm^3 e viene posta in un autoclave oscillante di acciaio inossidabile, dalla capacità di 2 litri circa, accuratamente seccata ed evacuata. Si pompano quindi in autoclave g 190 di propilene liquido accuratamente seccato e si riscalda l'autoclave, agitando, fino a 55°÷60° circa. Dopo che la pressione si é ridotta da circa 10 a circa 2 at sono stati aggiunti altri 160 g di propilene. La diminuzione di pressione é stata più lenta dopo la seconda carica, e dopo circa 20 ore dall'ultima aggiunta, non osservandosi ulteriori diminuzioni di pressione, si é proceduto allo scarico dei gas residui. Essi risultano composti per la massima parte da propilene (72,5 N-litri) ed in minima parte da etilene (0,2 N.litri) probabilmente provenienti dalla decomposizione del catalizzatore.
Si pompano quindi in autoclave 95 g di metanolo per decomporre il catalizzatore: in tale operazione si liberano 5,7 N.litri di gas composto per oltre il 50% da propilene.

Si estrae quindi il prodotto di reazione che é formato da una massa solida imbevuta di benzina e di metanolo.

Per allontanare i composti inorganici derivanti dalla decomposizione del catalizzatore, si sospende il polimero in di-isopropiletere e si riscalda la sospensione agitando fortemente e facendo gorgogliare HCl gassoso.

Dopo 4 h si aggiunge alla sospensione poco metanolo in modo da fare precipitare il polimero eventualmente disciolto e si filtra alla pompa il polimero. Esso, dopo essiccamento a 100° a pressione ridotta, ha un peso di 180 g e un contenuto in ceneri del 0,22%. Questo prodotto che contiene una gamma vastissima di polimeri del propilene si presenta come un solido bianco, spugnoso, che a 140°C ha un aspetto gommoso trasparente ed a 155°C é nettamente fuso. E' stampabile a 130°C, in lamine flessibili che, ai raggi X, risultano costituite da una miscela di una parte amorfa e di una parte cristallina.

Dal liquido filtrato si ricuperano, dopo distillazione dei solventi, pochi grammi di un olio molto viscoso.

Esempio 2

Si é operato come nel caso precedente, ma a freddo (temperatura 20°) introducendo nell'autoclave 167 g di propilene e ottenendo pressioni di 3,9÷3,6 at.

La polimerizzazione é molto più lenta e meno completa. Si sono ottenuti infatti solo 32 g di polimero di cui 21 costituiti

ti da polimero solido.

Esempio 3

Si é operato come nell'es. 1, ma caricando 270 g di propilene una sola volta. La temperatura é stata mantenuta tra 60-70°. Si é mantenuta l'autoclave in agitazione sino a che la pressione si é ridotta da 15 a 11 at circa. I gas scaricati contengono 97,4 litri di propilene e 0,4 litri di etilene. Durante la decomposizione del catalizzatore effettuata come nell'es. 1, si sviluppano ulteriori 3,5 litri di propilene e 0,1 litri di etilene. Sono stati ottenuti g 83 di polimero, che sono stati purificati come nell'es. 1. Il polimero solido é costituito da 80,5 g e quello liquido da 2,5 g. Il contenuto in ceneri nel prodotto solido, dopo la purificazione, é inferiore allo 0,25%.

Esempio 4

Gr. 1 di alcool isopropilico vengono aggiunti ad una soluzione di gr 5,7 di alluminio trietile in 70 cc di benzina. La miscela così ottenuta viene raffreddata tra 0-5° e vi si fanno gocciolare gr 1,8 di tetracloruro di titanio sciolti in 25 cc. di benzina. Si diluisce poi con 100 cc di benzina e si sifona il catalizzatore così preparato in un autoclave da 430 cc. Si introducono quindi gr 95 di propilene e si mantiene in agitazione riscaldando a 65-70°.
Dopo che la pressione é diminuita da 24 a 17 atm si introducono altri 21 gr di propilene. La pressione sale a 28

atm, per poi diminuire sino a 15 atm. Si procede quindi allo scarico del gas reagito e si raccolgono 9 Nl. di propilene. Il catalizzatore viene decomposto introducendo metanolo in autoclave e si scarica poi il prodotto di reazione costituito da una massa solida imbevuta di benzina e metanolo. La purificazione viene effettuata come nell'es. 1) e si ottengono gr 90 di polimero solido bianco e gr 6 di sostanza oleosa.

Esempio 5

Piccole quantità di etilene contenute nel propilene impiegato nella polimerizzazione non disturbano la polimerizzazione stessa. Si osserva però che l'etilene polimerizza più rapidamente del propilene.

Impiegando nei tre esempi precedenti del propilene contenente il 5% di etilene, si osserva che il gas residuo della polimerizzazione é impoverito di etilene. Ciò non di meno le caratteristiche dei prodotti finali sono poco modificate. All'esame con i raggi X si ritrova ancora la struttura tipica del propilene sia pure accompagnata da una maggiore quantità di sostanza roentgenograficamente amorfa rispetto a quella presente nei polimeri ottenuti partendo da propilene esente da etilene.

Esempio 6

I polimeri solidi di cui agli esempi 1, 2, 3 vengono estratti a caldo successivamente con acetone, etere, e n.eptano.

MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

L'estratto in etere, dopo allontanamento dell'etere per svaporamento nel vuoto, (viscosità specifica 0,106) é, a temperatura ambiente, completamente amorfo e presenta proprietà analoghe a quelle di un elastomero non vulcanizzato. L'estratto eptanico dopo svaporamento dell'eptano in vuoto a caldo, ha una viscosità specifica 0,121 ÷ 0,128 ed é un solido che fonde a 150°C, é in gran parte cristallino a temperatura ambiente e presenta pure proprietà di un elastomero, ma fino a temperature più alte della frazione precedente.

Esempio 7

Il residuo insolubile nei tre solventi dell'esempio 5), ha una densità di circa 0.92, viscosità intrinseca determinata in soluzione in tetraidronaftalina di 3,23 (100 cm^3:g). Le sue soluzioni all'1% in tetralina hanno una viscosità specifica di 0,374. Il suddetto residuo comincia a sinterizzare a 120°, perde la cristallinità a ca. 150°C ed a 170° è completamente trasformato in una massa trasparente molto viscosa.

Stampato in pressa a piatti piani a 140° ÷ 150° fornisce delle lamine, cristalline ai raggi X, che presentano un allungamento del 700% ed un carico di rottura di 350 kg/cm^2 riferito alla sezione originaria. Il prodotto trafilato a caldo e quindi stirato, sia a caldo che a freddo, appare molto cristallino ed ha un carico di rottura elevatissimo.

Ad es. un filo stirato a freddo del diametro di mm 0,3 dopo stiramento, presenta un carico di rottura di 32 Kg/mm^2 ed un allungamento del 40%.

Caratteristiche simili a quelle sopradescritte, ma minor resistenza meccanica a trazione presenta il residuo dell'estrazione con etere, che presenta proprietà intermedie tra quelle dell'estratto in n.eptano e quelle del residuo in n. eptano.

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

1) Polimeri del propilene, aventi peso molecolare superiore a 20.000 costituiti da macromolecole con una successione, sostanzialmente regolare, di gruppi CH_2 e $CH-CH_3$ in una lunga catena lineare che quando passa allo stato cristallino assume, almeno per lunghi tratti della molecola, una struttura regolare, probabilmente spiraliforme, corrispondente ad un periodo di identità di 6,4 Å (od un suo multiplo), dovuto ad una successione di gruppi $-CH_2 - CHCH_3 - CH_2 - CHCH_3 - CH_2 - CHCH_3$ nella catena paraffinica.

2) Prodotti come alla riv. 1) a peso molecolare alto ma non altissimo, aventi viscosità specifica inferiore a 0.12 (per soluzioni di 0,1 g di polimero in 100 cm^3 di solvente tetraidronaftalina a temperatura ambiente), caratterizzati da proprietà viscoso-elastiche del tipo di quelle di un elastomero non vulcanizzato.

3) Polimeri come alla riv. 1, ma a peso molecolare altissi-

mo (viscosità specifica superiore a 0.12), caratterizzati dal fatto di presentare una elevata cristallinità, tanto maggiore quanto maggiore é il peso polecolare, e che nei polimeri più alti tale cristallinità si mantiene elevata fino ad oltre 100°C e non scompare completamente se non sopra i 150°C; a temperature alle quali già parte della cristallinità é scomparsa si comportano come solidi elastici, e solo a temperature più alte divengono liquidi molto viscosi.

4) Polimeri come alla riv. 3, caratterizzati dal fatto di essere stirabili a freddo di almeno il 500-600% della lunghezza originale, e di possedere caratteristiche meccaniche ed elastiche eccezionali per un idrocarburo, potendo per es.-nel caso dei polimeri più alti e stirati- raggiungere e superare carichi di rottura di 350 kg/cm^2 riferito alla sezione originaria.

5) Polimeri come a riv. 3 e 4, caratterizzati dal fatto che posseggono peso molecolare ancora più alto (viscosità specifica superiore a 0.20) e che per trafila con contemporaneo stiro a caldo forniscono delle fibre aventi, dopo ulteriore stiramento a freddo, dei carichi di rottura sino ad oltre 30 kg/mm^2 e contemporaneamente elevati allungamenti a rottura (superiori al 30-40%).

6) Procedimento per la produzione di polimeri come da riv. 1,2,3,4 e 5, caratterizzato dal fatto che essi polimeri vengono ottenuti per polimerizzazione del propilene, con

iniziatori (catalizzatori) di eccezionale attività contenenti alluminio alchile e composti del titanio, particolarmente la miscela di alluminio trietile e tetracloruro di titanio, operando a temperature inferiori ai 120° e a bassa pressione.

7) Procedimento come a riv. 6, caratterizzato dal fatto che si opera come in 6; solo che all'alluminio alchile si sostituisce una miscela di alluminio alchile ed alcoolato di alluminio.

8) Procedimento come alle riv. 6 e 7, caratterizzato dal fatto che all'alluminio alchile viene aggiunto dell'alcool isopropilico, preferibilmente in ragione di una mole di alcool per una mole di alluminio alchile.

9) Procedimento come da riv. precedenti, caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione a temperature normalmente comprese fra 20 e 100°, preferibilmente sopra i 50°, e a pressioni comprese fra 2 e 30 at e che si separano i prodotti a peso molecolare alto da quelli a peso molecolare altissimo impiegando dei solventi.

10) Procedimento come da riv. 9, caratterizzato dal fatto che i solventi impiegati non rigonfiano i polimeri più alti, presentano temperature di ebollizione inferiori a 150°C e sono costituiti preferibilmente da idrocarburi paraffinici o clorurati, come per es. il n-eptano, l'iso-ottano, il tetracloruro di carbonio e la benzina leggera, preferibil-

MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

tenen-

nte

mente del tipo non aromatico.

11) Manufatti, lavorati o prodotti secondo metodi noti, particolarmente elastomeri, lamine solide elasticamente flessibili, materie plastiche, fibre e filamenti ottenuti partendo da polimeri di cui alle riv. da 1 a 5.

12) Procedimento come da riv. 6,7,8,9 e 10 caratterizzato dal fatto che si effettua la polimerizzazione del propilene con piccole percentuali di altre olefine tali da non modificare sostanzialmente le caratteristiche dei prodotti di cui alle riv. da 1 a 4.

13) Polimeri come da riv. da 1 a 5 contenenti oltre al propilene piccole quantità di altre olefine tali da non alterare sostanzialmente le caratteristiche dei corrispondenti alti polimeri del solo propilene.

14) Manufatti, lavorati o prodotti, come da riv. 11 caratterizzati dal fatto che vengono ottenuti partendo da polimeri come da riv. 13.

Milano, 8 GIU. 1954

MARCA da BOLLO LIRE 50

MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

L'Ufficiale Rogante

(1) A pagina 1, riga 2, sostituire le seguenti parole interlineate "Alti polimeri lineari e cristallini" con le seguenti :

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

Per approvazione:

MILANO, 18/10/1955

MONTECATINI
Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

Natta