

DI BREVETTO

DI DOMANDA

ANNO

686950

3988-61

204



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

INVENZIONE INDUSTRIALE

U 302/A

12 NOV. 1961

JCCINI

3.3.61

PRINCIPALE CATEGORIA COMPLESSO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	MATERIALE					
				G	M	A	P	S	I
15 20	15 MILANO	A10977	3361113711						

398861

TITOLARE

MONTECATINI SOC. GENERALE PER LA
INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

INDIRIZZO

LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

TITOLO

COMPOSIZIONI CATALITICHE E PROCE-
DIMENTO PER LA POLIMERIZZAZIONE
STEREOSPECIFICA DELLE ALFA OLEFI-
NE A POLIMERI ALTAMENTE CRISTAL-
LINI AVENTI STRUTTURA ISOTATTICA
MEDIANTE DETTE COMPOSIZIONI CA-
TALITICHE

ANNOT. SPEC.

PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO
N. 633722 RICHIESTO IL 15.6.60
E CONCESSO IL 3/3/61

Esponenti designati: Matta Galbo, Pasquon Golo e Bombelli et al.

Annotationi speciali

*Difficilmente viene fatto
e non fa*

20 MAR 1961

di concessione

686950⁵⁰

U. 302/a

Descrizione del trovato avente per titolo:

"Composizioni catalitiche e procedimento per la polimerizzazione stereospecifica delle alfa-olefine a polimeri altamente cristallini aventi struttura isotattica, mediante dette composizioni catalitiche"

1° *richiesta* ~~completivo alia domanda di~~ brevetto principale N. ~~4369~~ ⁶³³⁷²²

~~depositato~~ il 15/6/1960 in Italia.

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

Dal brevetto principale ~~(don di brev. it. N. 4369 dep. il 15/6/60)~~ ⁶³³⁷²²

è nota la possibilità di impiegare gli alluminio monocalchili dialogenuri complessati con sostanze donatrici di elettroni per formare, unitamente al $TiCl_3$ violetto, composizioni catalitiche altamente stereospecifiche.

Risultati particolarmente buoni si ottenevano con le ammine terziarie, sostanze altamente donatrici di elettroni, non contenenti idrogeni mobili.

E' stato ora sorprendentemente trovato che risultati anche migliori si ottengono impiegando ammine secondarie o primarie sebbene codeste contengano ancora idrogeni mobili.

In effetti è ben noto che gli idrogeni mobili contenuti in numerosi composti tendono a reagire con relativa facilità con il legame Al-C. Nei casi da noi esaminati abbiamo invece osservato che le ammine secondarie qualora vengano portate a contatto con l'Al dialogeno monocalchile nei rapporti consi-

derati non danno luogo ad apparenti sviluppi di gas.

Nel caso invece delle ammine primarie avviene una reazione con sviluppo di gas ma malgrado ciò è possibile ottenere una composizione che, aggiunta ad esempio a $TiCl_3$, violetto, catalizza la polimerizzazione stereospecifica del propilene.

Anche in questo caso analogamente a quanto visto per le ammine terziarie, è opportuno operare con quantità di ammine tali che il rapporto molare:ammina/composto di alluminio, sia uguale a $0,5 \pm 0,1$.

Qualunque ammina primaria o secondaria, alifatica ed aromatica può essere impiegata secondo il trovato, ad esempio anche: dimetilammina, dietilammina, dipropilammina, dibutilammina, monometilammina, monoetilammina, monopropilammina, monobutilammina, difenilammina, metilanilina, etilanilina, propilanilina, butilanilina, anilina.

Le modalità di operazione nel preparare i catalizzatori e nell'eseguire la polimerizzazione (1) sono le medesime descritte nella domanda di brevetto principale.

Gli esempi che seguono illustreranno la presente invenzione senza per altro limitarne l'ambito.

Esempio 1

In un reattore di acciaio inossidabile da 500 cm^3 , munito di agitatore e termostato a 70°C , si introducono 1 cm^3 di toluolo; $0,5 \text{ g}$ di $TiCl_3$, violetto, modificazione contenente il 4,6% di Al come $AlCl_3$ in soluzione solida (G.Natta Chimica

e Industria 42 1207, (1960), il rapporto molare

$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 / \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ essendo uguale a 0,5.

Si satura con propilene fino a raggiungere la pressione di 5 atm. Dopo 3 h si ottengono 19 g di polimero avente una viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C di 4,1, contenente il 2% di polimero estraibile con etere etilico all'ebollizione, il 5% di prodotto estraibile con n-eptano all'ebollizione ed il 93% di polipropilene isotattico (insolubile in n-eptano all'ebollizione).

Esempio 2

Operando come nell'esempio 1 con quantità chimicamente equivalenti di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ anziché $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ e di $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ anziché $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ si ottengono 20 g di polimero avente viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C uguale a 4. Il polimero è costituito da circa 100% di polipropilene isotattico (insolubile in n-eptano all'ebollizione).

Esempio 3

Nel reattore descritto nell'esempio 1, termostato a 70°C, si introducono 1 cm³ di $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ fatto previamente reagire con 0,45 cm³ di anilina distillata di fresco su Zn (rapporto molare anilina/ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 = 0,5$), 0,4 g di TiCl_3 violetto modificazione 8 e 150 cm³ di toluolo. Quindi si satura con propilene fino a raggiungere la pressione di 4 atm. Dopo 6 ore si ottengono 15 g di polipropilene isotattico avente viscosità intrinseca misurata in tetralina a 135°C u-

guale a 3,2, contenente il 3,5% di polimero estraibile con etere etilico all'ebollizione, il 5,8% di polimero estraibile con n-eptano all'ebollizione ed il 90,7% di polimero isotattico insolubile in n-eptano all'ebollizione.

RIVENDICAZIONI

- 1) Composizione catalitica ottenuta a partire da a) un dialogenuro di alluminio monoalchile, b) tricloruro di titanio cristallino violetto e c) una ammina primaria o secondaria, alifatica o aromatica con rapporto molare ammina/dialogenuro di Al monoalchile di $0,5 \pm 0,1$.
- 2) Composizione catalitica secondo la rivendicazione 1 in cui il dialogenuro di alluminio monoalchile è dicloruro di alluminio monoetile.
- 3) Composizione catalitica secondo la rivendicazione 1 in cui il dialogenuro di alluminio monoalchile è dibromuro di alluminio monoetile.
- 4) Composizione catalitica secondo le rivendicazioni precedenti in cui l'ammina è la dietilammina.
- 5) Composizione catalitica secondo le rivendicazioni 1-3 in cui l'ammina è la dibutilammina.
- 6) Composizione catalitica secondo le rivendicazioni 1-3 in cui l'ammina è l'anilina.
- 7) Procedimento per la polimerizzazione delle alfa-olefine a polimeri aventi un elevato contenuto in macromolecole isotattiche, caratterizzato dal fatto che come cataliz-

zatore si impiega la composizione catalitica rivendicata
nelle rivendicazioni precedenti.

8) Procedimento per la preparazione di polimeri di alfa-ole-
fine ad alto contenuto in polimeri isotattici come descritto
con riferimento agli esempi.

9) Polimeri di alfa-olefine, in particolare propilene, bute-
ne e 4-metil-1-pentene, preparati con il procedimento se-
condo *le rivendicazioni 7 e 8 -*

Milano, il

1/20pi

a pagina 2, riga 17, dopo "polimerizzazione" inserire:

"(1) delle alfa-olefine, ad es. propylene, butene-1 e 4-me-
til-1-pentene."

Milano, 3/3/1961



Relazione per il Tribunale di Milano



l'Ufficiale Rogante