270

N. DI BREVETTO	N. DI DOMANDA	ANNO
785362	22654	62

Es. Ammvo	Es. Tecnico	Sezione
Esaminatore	Esaminatore	
	120	C
	9	Classe
		28

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

INVENZIONE INDUSTRIALE

U 396/bis/2

MINISTERO DELLE ATTIVITA PRO
BREVETTI NAZIONALI

000249150.001

ROSA 11 LUG. 1967

CODICE CAMERA COMMERCIO	CAMERA COMMERCIO	N. REGISTRO	N. VERBALE	DATA PRESENTAZIONE DOMANDA G	M	ANNO	H	M	G	H
62	15 MILANO	A	29063	16	N	62	11	13	11	
	2 15									

ARE MONTECATINI SOC. GENERALE PER L INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

IZZO LARGO GUIDO DONEGANI 1.2 MILANO

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI POLIMERI DEL PENTADIENE

.SPEC. PRIMO COMPLETIVO AL BREVETTO N. 665040 RICHIESTO IL 12.2.62 E CONCESSO IL 17.6.64

1/ COMPLETIVO AL BREVETTO
n. 665040
richiesto il 12/2/62
concesso il 17/6/64
Alla data
del 16/7/62
Il BREVETTO PRINCIPALE
è in regola con le annualità
(firma)

Giulio Natta
Lido Porri
Gianfranco Stoppa
Antonio Carbonaro

Annotazioni speciali

IL DIRETTORE

Data di concessione 15 SET. 1967

U.396 bis/a

Registro A N. d'ord. 29063 22654

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 1962 il giorno sedici del mese di novembre alle ore undici e minuti tredici

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

di nazionalità italiana con sede in Milano

Via Largo Guido Donegani 1/2 a mezzo mandatario ---

ed elettivamente domiciliata agli effetti di legge a Milano - Via Largo Guido Donegani 1/2

presso se stessa

ha presentato a me sottoscritto:

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

TITOLO:

"PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI POLIMERI DEL PENTADIENE"

(1° Compl. alla dom. di brev. principale, n° class. 2683/62, depositata il 12/2/1962)

DA NON INCLUDERE NEGLI ELENCHI MILITARI

(~~[illegible] domanda di brevetto in~~)

corredata di:

- Descrizione in triplo (di cui due in bollo da L. 50) di n. 11 pagine di scrittura.
- ~~[illegible]~~
- ~~[illegible]~~
- ~~[illegible]~~
- ~~[illegible]~~
- ~~[illegible]~~
- ~~[illegible]~~
- 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 Montecatini in data 16/11/62 n. 63
- Attestazione di versamento sul c/c postale n. 1/13984 intestato all'Ufficio Centrale Brevetti - Roma di L. 100 emessa dall'Ufficio Postale di Milano Montecatini in data 3/9/1962 n. 26/2039
- Riassunto in duplo.

Con diff. 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 Spina Luisa

L'UFFICIALE ROGANTE

Gaio Zamboni

CAMERA DI COMM. IND. AGRICOLTURA - MILANO

Per copia conforme all'originale

PER DELEGA DEL PRESIDENTE

Mod. 795 - P. G. E. - 8-62

22654-62

U.396/bis/a

Descrizione del trovato avente per titolo :

"Procedimento per la preparazione di polimeri del pentadiene"

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

(I° Completivo alla domanda di brevetto principale depositata il 12/2/1962 - No.Classifica 2683/62)

****

La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di polipentadiene a struttura sostanzialmente 1,4 cis ed ordinamento isotattico.

Nella domanda di brevetto principale ~~(n° classifica 2683/62, depositata il 12/2/1962)~~ è stato rivendicato un procedimento per la preparazione di polimeri cristallini del pentadiene-1,3, aventi concatenamento 1,4 cis delle unità monomeriche ed ordinamento isotattico dei sostituenti legati agli atomi di carbonio asimmetrici delle catene. Tale procedimento si basava sull'impiego di catalizzatori omogenei preparati per reazione tra un alluminiotrialchile avente formula generale $Al\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\\R_3\end{smallmatrix}$, dove R_1, R_2, R_3, che possono essere uguali o diversi tra di loro, sono gruppi alchilici, o cicloalchilici, e qualsiasi composto di Ti del tipo Ti (OR)$_4$

Ora abbiamo trovato e forma oggetto della presente invenzione, che polipentadiene avente struttura 1,4 cis isotattica, come quello precedentemente rivendicato, può essere ottenuto anche con uno dei sistemi catalitici ottenuti per reazione

tra :

a) - un qualsiasi alluminio organico avente la formula generale $Al\begin{smallmatrix} H \\ R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix}$ (dove R_1,R_2, che possono essere uguali o diversi tra di loro, sono gruppi alchilici o cicloalchilici) e un composto di titanio del tipo $Ti(OR)_4$, dove R può essere un gruppo alchilico (1) o cicloalchilico.

b) - una miscela di composti alluminio organici in qualsivoglia rapporto tra loro, aventi rispettivamente la formula generale : $Al\begin{smallmatrix} H \\ R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix}$ ed $Al\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{smallmatrix}$, ed i suddetti composti di titanio.

Quali esempi non limitativi di composti alluminio organici aventi la formula $AlHR_1R_2$ possiamo citare: dimetilalluminio monoidruro, dietilalluminio monoidruro, diisopropilalluminio monoidruro, dibutilalluminio monoidruro, diesilalluminio monoidruro, dioctilalluminiomonoidruro, etilisobutilalluminio monoidruro, etilpropilalluminio monoidruro, etilesilalluminio monoidruro, etc.

La preparazione del catalizzatore avviene preferibilmente in solvente idrocarburico, alifatico o aromatico, per semplice mescolamento, in genere a temperatura ambiente, tra i due reattivi, ed avviene con reazione pressochè immediata.

Il rapporto tra il composto di alluminio e quello di titanio può variare entro limiti piuttosto estesi, per es. da 1:1 a 100:1; preferibilmente da 3:1 a 15:1.

I limiti di temperatura entro i quali si può effettuare la

polimerizzazione sono piuttosto ampi: si può operare infatti a temperature comprese tra - 100°C e + 100°C circa, preferibilmente tra -50° e +50°C.

Come solvente di polimerizzazione si può impiegare qualsiasi idrocarburo sia aromatico che alifatico o loro miscele; è possibile pure usare come solvente lo stesso monomero allo stato liquido.

Il sistema catalitico oggetto del presente ritrovato, fornisce una più alta resa in polimero rispetto a quello precedentemente rivendicato. Il polipentadiene 1,4 cis ottenuto con questi catalizzatori presenta un punto di fusione di 40°C circa, quindi di poco più alto di quello della gomma naturale: questa proprietà lo rende particolarmente adatto per un impiego nel campo degli elastomeri.

Il polipentadiene 1,4 cis isotattico ottenuto secondo il processo qui rivendicato presenta di solito un peso molecolare piuttosto elevato.

I prodotti grezzi di polimerizzazione hanno, in genere, un titolo in unità 1,4 cis intorno al 65-70%. (Il titolo è valutato secondo il metodo di analisi descritto nel brev.principale.

E' possibile anche nel caso di questi polimeri aumentare il titolo in unità 1,4 cis allontanando dal prodotto grezzo di polimerizzazione le macromolecole meno stereoregolari.

Ciò può essere fatto secondo il metodo descritto nel brevetto principale, cioè sciogliendo il prodotto grezzo di poli-

merizzazione in un adatto solvente, per esempio benzolo, e poi precipitando con metil-etil-chetone. In tal modo le macromolecole aventi titolo più basso in unità 1,4 cis rimangono in soluzione mentre precipitano le macromolecole stericamente più pure che sono meno solubili.

Gli esempi che seguono illustreranno l'invenzione senza peraltro limitarne l'ambito.

Esempio I

Si impiega come reattore un provettone da 100 cm^3 munito di presa laterale per fare il vuoto e introdurre azoto. Nel provettone da cui è stata allontanata l'aria e sostituita con N_2 puro, vengono introdotti nell'ordine

- benzolo anidro	cc 80
- alluminio dietil monoidruro	cc 0,5
- Titanio tetra isopropilato	cc 0,3

Si porta la temperatura a 0°C e si aggiungono

- pentadiene 1,3	cc 7

(98% isomero trans, 2% isomero cis)

L'aggiunta del monomero avviene 2-4' dopo la formazione del catalizzatore.

Si mantiene la temperatura a 0°C per 18 ore, dopodichè si arresta la polimerizzazione con metanolo, si coagula il polimero con metanolo in eccesso, ed infine lo si secca sotto vuoto. Si ottengono g 2,8 di polimero solido, cristallino, che all'analisi IR risulta così costituito :

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

66% doppi legami di tipo cis

24% " " " " trans

10% " " " " vinilico

Il polimero viene disciolto in benzolo e riprecipitato con metil-etil-chetone, dopodichè viene di nuovo analizzato all'IR:

72% doppi legami di tipo cis

20% " " " " trans

8% " " " " vinilico

Dopo una ulteriore purificazione, mediante dissoluzione in benzolo e riprecipitazione con metil-etil-chetone il polimero presenta le seguenti caratteristiche :

analisi IR
- 84% doppi legami di tipo cis
- 11% " " " " trans
- 5% " " " " vinilico

- cristallino ai raggi X a temperatura ambiente; lo spettro RX risulta identico a quello già pubblicato nel brevetto principale
- viscosità intrinseca : $[\eta] = \sim 5 \ (\frac{100cc}{g})$ determinata in toluolo a 30°C
- temperatura di fusione : 40°C (al microscopio polarizzatore).

Esempio 2

Si opera come nell'es. 1, ma la polimerizzazione invece che a 0° viene effettuata a +20°C.

Si ottengono, dopo 5 ore, g 3,2 di polimero solido, cristalli

no, che all'analisi IR risultano così costituiti :

61% doppi legami di tipo cis

27% " " " " trans

12% " " " " vinilico

Dopo purificazione mediante operazioni di dissoluzione e riprecipitazione con metiletilchetone, come descritto nell'es.1, il polimero presenta un titolo in unità 1,4 cis dell'93% circa e risulta cristallino ai raggi X.

Esempio 3

Si opera sostanzialmente come nell'es.1, usando però toluolo anzichè benzolo ed effettuando la polimerizzazione a -20°C invece che a 0°C.

Si scarica dopo 50 ore. Si ottengono g 2,2 di polimero, avente titolo in unità 1,4 cis del 65% circa. Dopo purificazione si ottiene un prodotto avente titolo in unità 1,4 cis dell'84%.

Esempio 4

Operando come nell'es.1, sono stati impiegati i seguenti reattivi :

benzolo anidro	cc 30
alluminio dietilmonoidruro	cc 0,35
titanio tetra-n-butilato	cc 0,2

Si è invecchiato il catalizzatore per 5' a 20°C. Quindi si sono aggiunti cc 7 di pentadiene (95% isomero trans).

Dopo 20 ore di polimerizzazione a 20°C e dopo coagulazione

con metanolo si ottengono gr 2,5 di polimero, avente titolo del 64% in unità 1,4 cis. Dopo purificazione mediante dissoluzione in benzolo e riprecipitazione con metiletilchetone si ottiene un prodotto che contiene l'82% delle unità a con catenamento 1,4 cis.

[η] (determinata sul prodotto grezzo) = 2,92 100 cc/g in toluolo a 30°C.

Esempio 5

Operando come nell'es.1 sono stati impiegati i seguenti reattivi :

Benzolo anidro	cc 60
alluminio dietilmonoidruro	cc 0,17
titanio tetra n-butilato	cc 0,1

Si è invecchiato il catalizzatore per 20' a 20°C. Quindi si sono aggiunti cc 10 di pentadiene (95% trans). Dopo 30 ore di polimerizzazione a 20°C, e dopo coagulazione con metanolo, si ottengono g 2,5 di polimero analogo a quello ottenuto nella prova dell'esempio 4.

Esempio 6

Operando come nell'es.1, sono stati impiegati i seguenti reattivi :

benzolo anidro	cm^3 80
alluminio trietile	" 0,25
alluminio dietilmonoidruro	" 0,25
titanio tetra-n-butilato	" 0,3

pentadiene trans 95% cm^3 7

L'aggiunta del monomero avviene 1'-2' dopo la formazione del catalizzatore. Dopo 25 ore di polimerizzazione a 20°C e dopo coagulazione con metanolo, si ottiene, con conversioni del 60%, un prodotto a titolo del 65% in unità 1,4 cis e cristallino da struttura isotattica all'esame coi raggi X.

Dopo purificazione mediante dissoluzione in benzolo e riprecipitazione con metil-etil-chetone si ottiene un prodotto che montiene l'85% delle unità con concatenamento 1,4 cis.

Esempio 7

Operando come descritto nell'es.2 vengono impiegati

benzolo	cm^3	80
Alluminio diisobutile monoidruro	"	0,6
Titanio tetra-n-butilato	"	0,2
pentadiene	"	7

La polimerizzazione è stata condotta a 20°C e interrotta con metanolo dopo 30 ore.

Si ottengono g 2,8 di polipentadiene a titolo del 64% in unità 1,4 cis, dopo arricchimento si arriva ad un prodotto con l'80% di unità 1,4 cis.

[η] (sul grezzo) = 2,4 100 cc/g in toluolo a 30°C.

Esempio 8

Impiegando l'isomero cis puro del pentadiene è stata fatta

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

la polimerizzazione con le quantità e nelle condizioni descritte nell'es.4. Mantenendo la prova a 0°C e scaricandola dopo 24 ore, si ottengono g 1,2 di polimero che all'analisi IR mostrano un contenuto del 76% in unità di tipo 1,4 cis. (85% dopo purificazione).

Esempi 9-11

Si opera come nell'es.1, ma invece di titanio tetraisopropilato si impiegano quantità equimolecolari di uno dei seguenti composti : titanio tetrabensilato, titanio tetra fenolato, titanio tetrametilato.

I risultati sono praticamente uguali a quelli dell'es.1.

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la preparazione di polipentadieni 1,4 cis isotattici caratterizzato dal fatto che il pentadiene -1,3 viene polimerizzato in presenza di un catalizzatore ottenuto a partire da un composto solubile del titanio avente la formula generale $Ti(OR)_4$ in cui R è un gruppo alchilico,(2) o cicloalchilico e da un composto alluminio organico avente la formula $Al{-}\begin{smallmatrix}H\\R_1\\R_2\end{smallmatrix}$ in cui R_1 ed R_2 che possono essere uguali o diversi tra loro, sono gruppi alchilici o cicloalchilici, eventualmente in miscela con un composto alluminio organico avente la formula $Al{-}\begin{smallmatrix}R_1\\R_2\\R_3\end{smallmatrix}$ in cui R_1, R_2 ed R_3 che possono essere uguali o diversi tra di loro, sono gruppi alchilici o cicloalchilici.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato

dal fatto che il composto solubile del titanio è un tetra-n-butilato, tetraisopropilato, tetrafenolato o tetraetilato.

3) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto alluminio organico avente la formula $Al\begin{cases} H \\ R_1 \\ R_2 \end{cases}$ è un alluminio dietil monoidruro o alluminio diisobutilmonoidruro.

4) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il composto alluminio organico avente la formula $Al\begin{cases} H_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{cases}$ è un alluminio trietile, triesile, triisobutile, tridodecile, triciclosile.

5) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 4, caratterizzato dal fatto che il rapporto molare tra composto alluminio organico e composto di titanio è compreso tra 1 e 100, preferibilmente tra 3 e 15.

6) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 5, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata a temperatura compresa tra -100° e +100°C, preferibilmente tra -50° e +50°C.

7) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 6, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un solvente idrocarburico alifatico o aromatico.

8) Procedimento secondo le rivendicazioni da 1 a 6, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata usando come solvente il monomero liquido.

9) Polipentadiene isotattico comunque preparato col processo secondo le rivendicazioni da 1 a 8.

10) Prodotti vulcanizzati ottenuti dal polipentadiene secondo la rivendicazione 9.

(1) A pag.2, riga 6, dopo la parola "alchilico" inserire:

" arilico, alchilarilico"

(2) A pag.9, riga 17, dopo la parola "alchilico" aggiungere:

"arilico, alchilarilico"

RAM/ac.-Milano, 1 / NOV. 1962

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

CAMERA COMM. IND. AGR. SER. BREVETTI

l'Ufficiale Rogante

22654-62

U.396/Bis/a

Riassunto del trovato avente per titolo :

"Procedimento per la preparazione di polimeri del pentadiene"

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

(1° Completivo alla domanda di brevetto principale depositata il 12/2/1962 - No.classifica 2583/62)

****

La presente invenzione concerne un procedimento per la preparazione di polipentadieni 1,4 cis isotattici caratterizzato dal fatto che il pentadiene #1,3 viene polimerizzato in presenza di un catalizzatore ottenuto a partire da un composto solubile del titanio avente la formula generale $Ti(OR)_4$ in cui R è un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico o cicloalchilico e da un composto alluminio organico avente la formula $Al{-}R_1{<}^{H}_{R_2}$ in cui R_1 ed R_2 che possono essere uguali o diversi tra loro, sono gruppi alchilici o cicloalchilici, eventualmente in miscela con un composto alluminio organico avente la formula $Al{<}^{R_1}_{R_2}{-}R_3$ in cui R_1, R_2 ed R_3 che possono essere uguali o diversi tra di loro, sono gruppi alchilici o cicloalchilici.

RAM/ac. Milano, 16 NOV 1962

MONTECATINI
Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

l'Ufficiale Rogante

CAMERA COMM. IND. AGR. MILANO SERV. BREVETTI