Donegani
Novara

7.10.1965

Egr. Prof. E. Bua
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Professore,

La ringrazio della Sua gentile lettera del 5.10.
Come già accennatoLe, il Prof. Farina prenderà contatto con Lei per sentire quando può accompagnare il Dr. Kovacs a Novara.

Cordiali saluti.

G. Natta

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica – Anonima – Capitale versato L. 180 miliardi

Sede in Milano Largo Guido Donegani 1-2

ESPRESSO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI.."

Rispondere a:
MONTECATINI
Novara

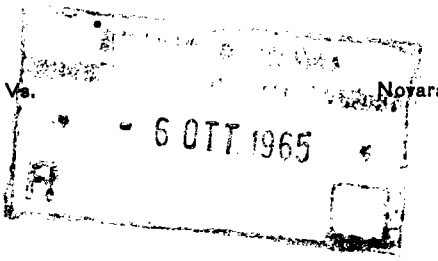
Tel. 24701-24702-24703-24704
Cam. di Comm. 48164
Casella post. 149
Telegr. GABBROCHIMICA-NOVARA

Chiar.mo
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano.

Ns. (da citare nella risposta)

Tel. int.

Vs.



Novara, 5/10/1965

Chiarissimo Professore,

in riferimento alla Sua richiesta, Le confermo per le necessità del dott. G.Kovacs la completa disponibilità dei nostri laboratori radiochimici di Novara sia per quanto riguarda la strumentazione che per quanto riguarda il personale.

Le prego gradire i miei migliori saluti.

Ettore Bua

ESPRESSO

4/10/1965

Donegani Novara

ns. rif. N. 538/rl

Egr. Prof. E. Bua
Istituto Unificato per la
Ricerca di Base "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Professore,

nel mio Istituto sta attualmente lavorando il Dott. Gabor Kovacs, ungherese, che usufruisce di una borsa di studio dell'Agenzia Atomica di Vienna.
Con il Prof. Farina il Dott. Kovacs ha impostato un programma di ricerca sullo studio radiochimico del meccanismo di alcune polimerizzazioni stereospecifiche.
Poichè l'attrezzatura di cui dispone il laboratorio radiochimico del Politecnico è piuttosto scarsa, La prego di concedere al Dott. Kovacs la possibilità di effettuare misure di radioattività nel laboratorio dell'Istituto Donegani di Novara, che è già in contatto per altri lavori con alcuni miei collaboratori.
Poichè Farina dovrebbe venire in questa settimana a Novara, pse la Sua risposta è affermativa, potrebbe accompagnare in quell'occasione il Dr. Kovacs per la prima volta, per prendere visione dell'attrezzatura.

In attesa di una Sua risposta, Le invio cordiali saluti.

Giulio Natta

223

MAX-PLANCK-INSTITUT
FÜR
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

MÜLHEIM (RUHR), den Kaiser-Wilhelm-Platz 1
Fernsprecher 40541 und 40542

13.7.55

importante

Herrn
Prof. Dr. Giulio Natta
Istituto di Chimica e Technica

Milano
Italien

Lieber Herr Natta !

Vielen Dank für Ihre schnelle Antwort und Ihren Gegenvorschlag für den letzten Absatz der geplanten kleinen Veröffentlichung. Ich will gern Ihren Wünschen, soweit möglich, entgegenkommen; aber ebenso wenig, wie Sie meine Fassung ohne weiteres acceptiert haben, kann ich es mit der Ihrigen tun. Die Gründe sind sehr naheliegend. Ich habe natürlich nicht vor, bei Gelegenheit dieser Publikation unsere langen Diskussionen zu wiederholen, die dem Vertragsschluss im März vorausgingen. Auf der anderen Seite kann ich aber auch nicht in einer eigenen Publikation schriftlich anerkennen, dass ich den Standpunkt von Montecatini acceptiert hätte.

Wenn ich auf Seite 2, Zeile 13 von unten, das Wort "schwieriger" gebraucht hatte, so sollte mit diesem einen Wort meine Gesamtauffassung von der Sachlage kurz charakterisiert seim. Sie haben vorgeschlagen, das Wort "schwieriger" durch das Wort "nicht" zu ersetzen. Ich will das gern tun. Aber dann muss ich noch einiges mehr zur Erläuterung hinzufügen, um die Situation zu kennzeichnen, wie ich sie vor etwa einem Jahr gesehen habe.

Weiter haben Sie in Zeile 10 von unten unseren Ausdruck "unsere Katalysatoren" durch "einige unserer Katalysatoren" ersetzt. Das entspricht nicht den Versuchen, die Herr Dr. Martin hier tatsächlich gemacht hat, und bei denen er in jedem Fall der Anwendung unserer am Aethylen erprobten Katalysatorsysteme auch die Polymerisation des Propylens und α-Butylens bewirken konnte. Selbstverständlich kann man schon im Zusammenhang mit dem Aethylen nicht behaupten, daß alle sog. "Ziegler-Katalysatoren" gleichmässig wirkten, und etwas ähnliches trifft natürlich auch für die α-Olefine zu. Zu einer Beschränkung unserer Aussage in dieser kurzen vorläufigen Mitteilung sehen wir, da sich diese ja nur auf unsere Versuche beschränken soll, keinen Grund. Ich bitte Sie daher, es bei unserem Ausdruck zu belassen.

Ihrem Wunsch entsprechend bin ich im übrigen gern bereit, insbesondere die letzten neun, sehr kurz gefassten Zeilen meines Entwurfs abzuändern. Das geht aber wiederum nur im Zuge einer kleinen Ausdehnung des Textes. Ich hatte im ersten Entwurf den Ausdruck "wenige Wochen" gebraucht. In einer Ihrer, mir liebenswürdigerweise übersandten Publikationen hätten Sie angegeben, Ihre ersten Beobachtungen stammten vom März 1954. Montecatini hat die Texte unserer ersten Patentanmeldungen durch Herrn Dr. Magri unmittelbar vor Weihnachten 1953 bekommen. Ich nehme an, dass sie etwa nach den Feiertagen von den Beteiligten ausführlicher studiert worden sind. Rechne ich also etwa von Anfang Januar 1954 an, so kommt bis zur Aufnahme der Versuche eine Zeit von 2 1/2 Monaten heraus. Ich will daher gern von "Wochen" gar nicht mehr reden und die Zeit nach "Monaten" definieren. Wenn Sie "drei Monate" für richtiger halten, bin ich

b.w.

auch mit drei Monaten einverstanden. Soweit ich die Dinge aus Ihren Erzählungen in Erinnerung habe, sind die ersten Versuche bei Ihnen gemacht worden, nicht bei Montecatini. Sollte das nicht stimmen, so müsste natürlich im zweiten Absatz meines neuen Entwurfs etwas geändert werden. Man könnte dann schreiben: "Etwa 2 1/2 Monate nach der sehr frühzeitigen Bekanntgabe unseres Polyaethylen-Prozesses an einen unserer Lizenznehmer hat dieser Versuche über die Einwirkung ..... aufgenommen, und G.Natta hat dann anschliessend in Zusammenarbeit mit diesem Lizenznehmer im Verlaufe einiger Monate die Polymerisation der α-Olefine sehr rasch entwickelt." Wie es wirklich gewesen ist, können ja nur Sie wissen, und ich bitte Sie, sich die richtige Formulierung auszusuchen. Ich glaube, dass Sie mit der Formulierung des Absatzes 2 des neuen Entwurfs wohl einverstanden sein können.

Eine weitere kleine Differenz unserer Auffassungen betrifft die "ganz andersartigen Katalysatoren". Es besteht wohl Uebereinstimmung zwischen uns, daß diese "ganz anders gearteten Katalysatoren" keine Kombinationen aus Metall-, insbesondere Aluminium-alkylen, und Schwermetallverbindungen sein können. Selbst wenn auch Ihre neueren Versuche vielleicht sich in der Richtung auf eine Erweiterung des Gebiets brauchbarer Schwermetalle erstreckt haben, so wäre das doch, nachdem ich das Prinzip mit grosser Deutlichkeit angegeben hatte, sicher nichts "ganz andersartiges", sondern die Erweiterung von etwas, das durch uns bekanntgeworden ist. Derartige Versuche würden unter den Begriff der "Modifizierung unserer Katalysatoren" fallen. Ich kann somit unter den "ganz anders gearteten Katalysatoren" nur völlig neue Typen verstehen. Sie deuteten mir an, dass man auch mit gewissen "Friedel-Crafts-Katalysatoren" arbeiten könne. Es kann sein, dass in der sehr umfangreichen Patentschrift auch entsprechende Angaben gemacht sind. Ich hatte bisher noch nicht die Möglichkeit, das bis in alle Einzelheiten zu studieren. Ich muss daher auf unsere Gespräche vom vorigen Sommer und vom März d.Js. Bezug nehmen. Damals sagten Sie mir, mit den Friedel-Crafts-Katalysatoren ginge die Sache schlechter. Aus diesen Gründen kann ich Ihre kurze Fassung, soweit sie die "ganz anders gearteten Katalysatoren" betrifft, nicht acceptieren.

Um aber Ihrem Wunsch entgegenzukommen, habe ich wiederum mit einigen Worten mehr versucht, die Sachlage so genau wie möglich zu beschreiben. Wenn Sie meinen, dass dadurch der Entwurf zu lang geworden sein könnte, so bin ich gern bereit, auf diesen Teil meines Entwurfs zu verzichten, aber dann sollte man auch die "ganz anders gearteten Katalysatoren" weglassen.

Wenn wir beide unsere Ergebnisse später irgendwann einmal ausführlich bekanntgeben, so wird ja reichlich Gelegenheit sein, auch die "anders gearteten Katalysatoren" und ihre Wirksamkeit im einzelnen zu beschreiben.

Ich hoffe, daß wir jetzt mit der ganzen Sache klarkommen, und verbleibe

mit freundlichen Grüßen
Ihr sehr ergebener
Karl Ziegler
(Prof.Dr.K.Ziegler)

Anlage!

Donegani

7 Giugno 1957

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. DONEGANI"

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ho letto con interesse i rapporti sui lavori effettuati dal Dr. Longiave sul polibutene.

L'aumento di peso molecolare con la riduzione dell'alluminio alchile era stato pure da noi riscontrato in uno studio cinetico approfondito della polimerizzazione del polipropilene ed attribuito ad un processo di trasferimento di ioni dal catalizzatore eterogeneo alla soluzione. Pure un aumento di peso molecolare era osservato usando del $TiCl_3$ ripetutamente lavato (con eptano puroncontenente tracce di AlR_3).

Dopo il mio ritorno a Milano, che prevedo dopo la metà del mese, avrò piacere di discutere il problema con il Dr. Longiave.

I migliori saluti.

Giulio Natta

29 novembre 1963

Egr. Ing. G. Marullo
Istituto Donegani
Novara

Egregio Ingegnere,

La ringrazio per le gentili parole che Lei ha voluto inviarmi per [illegible] telegramma, che ho molto gradito.

La ringrazio anche per avermi anch'esso inviato kg.1 di VCl_4, come da nostra richiesta.

Cordiali saluti.

G. Natta

Donegani

11 novembre 1963

Egr.Ing. G. Marullo
Istituto Ricerche "Donegani"
Novara

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse inviarmi 1 kg. di VCl_4.

RingraziandoLa anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

G. Natta

Zanetti

15 maggio 1963

Dr. Dubini
Istituto Donegani
NOVARA

Egregio Dottore,

Le invio 6 campioni di polipropilene sindiotattico pregandoLa di volerne misurare il contenuto in tritio.

Le polimerizzazioni sono state interrotte impiegando CH_3OT contenente 24 milli curie/mole.

I polimeri sono stati distillati onde renderli facilmente solubili.

La ringrazio e La saluto cordialmente.

A. Zambelli

Donegani

26 marzo 1963

Egr. Ing. G.Marullo.
Direttore Istituto Ricerche
"G.Donegani"
Novara

ns.rif.243/eg

Egregio Ingegnere.

per studi che abbiamo in corso sul meccanismo della polimerizzazione stereospecifica ci occorre potere determinare il contenuto in tritio di polimeri stereoregolari "arrestati". con metanolo tritrato.

So che al Donegani disponete di uno scintillatore per misurare di questo tipo.

Vorrei chiederLe se fosse possibile eseguire a Novara qualche misura su polimeri da noi preparati. In caso positivo manderei qualcuno dei miei assistenti. in modo da fare perdere il minore tempo possibile al personale dell'Istituto Donegani.

La ringrazio anticipatamente e Le invio i migliori saluti.

G. Natta

Porri

22.3.1963

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto di Ricerche
"G. D O N E G A N I"

N o v a r a

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto per il gentile invio del campione di dimetilchetene.

La prego di gradire i migliori saluti.

G.Natta

Donegani

2.2.1963

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
N o v a r a

ns.rif.N.69/rl

Egregio Ingegnere,

ricevo la Sua gentile lettera del 24.1, relativa alla tesi dello studente Carlo Maffezzoni di cui La ringrazio sentitamente.

I migliori saluti.

Giulio Natta

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica – Anonima – Capitale versato L. 150 miliardi
Sede in Milano Largo Guido Donegani 1-2

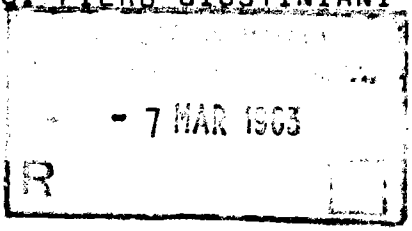
ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,

Rispondere a
MONTECATINI
NOVARA (Italy)
Tel. 24701-24702-24703-24704
Cam. di Comm. 48164
Casella Postale 149
Telegr. GABBROCHIMICA-NOVARA

Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

No. (da citare nella risposta) Tel. int. Ve. Novara, 4/3/1963

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI



DIMETILCHETENE

Chiarissimo Professore,

come da richiesta telefonica del dott. Pregaglia di RIMI, Le invio gr 650 di dimetilchetene al 99,70%.

Distinti saluti.

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Anonima - Capitale versato L. 150 miliardi
Sede in Milano Largo Guido Donegani 1-2

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,

Rispondere a
MONTECATINI
NOVARA (Italy)
Tel. 24701-24702-24703-24704
Cam. di Comm. 48164
Casella Postale 149
Telegr. GABBROCHIMICA-NOVARA

Chiarissimo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di
Chimica Industriale del Politecnico
MILANO

No. (da citare nella risposta) Tel. int. Vs. Novara, 24/1/1963

2 9 GEN. 1963

69

Chiarissimo Professore,

l'Ing. Giustiniani mi ha autorizzato a far svolgere dal Suo alunno Carlo Maffezzoni la tesi sperimentale sul dimetilchetene presso l'Istituto Donegani.

Ho espletato tutte le pratiche onde organizzare al meglio il lavoro e fin da questo momento la persona può frequentare l'Istituto e svolgere la sua tesi.

Le do assicurazione che per parte nostra seguiremo al meglio le direttive che Lei vorrà dare a questa ricerca.

Colgo l'occasione per inviarLe i miei migliori saluti.

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica – Anonima – Capitale versato L. 150 miliardi

Sede in Milano Largo Guido Donegani 1-2

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,

Rispondere a:
MONTECATINI
Novara

Tel. 24701 - 24702 - 24703 - 24704
Cam. di Comm. 48164
Casella post. 149 Novara
Telegr. GABBROCHIMICA-NOVARA

Chiar.mo Prof.
Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
MILANO.

Ns. (da citare nella risposta) Tel. int. Vs. Novara, 28 gennaio 1963

Chiarissimo Professore,

il Prof. Girelli, direttore de "La Chimica e l'Industria", mi ha inviato copia di una lettera pervenutagli da parte di M.A. Golub, della Stanford Research Inst., quale protesta per la mancata citazione di suoi lavori nel nostro articolo "Isomerizzazione cis-trans del polibutadiene" di Ceselli, Garlanda e coll.

Ho fatto preparare una rettifica da pubblicare su "La Chimica e l'Industria" ed una lettera di accompagnamento da inviare al Prof. Girelli. Prima dell'inoltro dei suddetti testi, gradirei conoscere il Suo parere e pertanto ho incaricato il dott. Garlanda di venirLa a trovare.

RingraziandoLa vivamente La prego gradire i migliori saluti.

All/

*

17.12.1962

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto di Ricerche
" G. D o n e g a n i "
Novara

Dimetilchetene

Egregio Ingegnere,

desidero ringraziarLa per l'invio del campione di dimetilchetene annunciatomi con la Sua lettera del 10 u.s.

La prego di gradire i migliori saluti.

G.Natta

Donegani

29 Novembre 1962

Ing. G. Marullo
Istituto Donegani
NOVARA

ns.rif. 900/eg

Egregio Ingegnere,

Già da tempo volevo esaminare la possibilità di preparare il dimetilchetene direttamente dall'aldeide isobutirrica.

Pensavo ora di affidare tale lavoro, come tesi sperimentale, al nostro allievo Maffezzoni, che sarebbe stato seguito dal Prof. Pasquon, il quale aveva già esaminato in via preliminare alcuni aspetti ~~del problema~~ Termodinamici.

Per quanto mi riguarda non avrei nulla in contrario, sempre che Lei sia d'accordo, che tale lavoro venga svolto presso di voi, utilizzando il vostro impianto.

Nel caso che la deidrogenazione dell'aldeide non dovesse dare dei risultati interessanti, il Maffezzoni potrebbe ripiegare sulla cinetica della reazione di preparazione del dimetilchetene dall'anidride isobutirrica.

Gradirei conoscere il suo parere in merito.

Cordiali saluti.

G.NATTA

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica – Anonima – Capitale versato L. 150 miliardi

Sede in Milano Largo Guido Donegani 1-2

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,

Rispondere a
MONTECATINI
NOVARA (Italy)

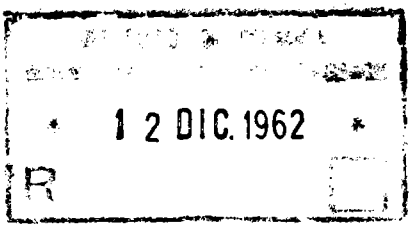
Tel. 24701-24702-24703-24704
Cam. di Comm. 48164
Casella Postale 149
Telegr. GABBROCHIMICA-NOVARA

Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico.
– MILANO –

No. Tel. int. Ve. Novara, 10/12/1962

(da citare nella risposta)

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI



dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

come da richiesta telefonica da parte di SEID/POLI/R, Le invio gr 340 di dimetilchetene al 99,75% di purezza.

Distinti saluti.

26.11.1962

Egr.Ing.G.MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto per l'invio del campione di dimetilchetene richiestoLe dal Dr.Pregaglia.

I migliori saluti.

Giulio Natta

MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica – Anonima – Capitale versato L. 150 miliardi
Sede in Milano Largo Guido Donegani 1-2

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,

Rispondere a
MONTECATINI
NOVARA (Italy)
Tel. 24701-24702-24703-24704
Cam. di Comm. 48164
Casella Postale 149
Telegr. GABBROCHIMICA-NOVARA

Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

No. (da citare nella risposta) Tel. int. Ve. Novara, 8/11/1962

e p.c.

Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

9 NOV. 1962

DIMETILCHETENE

Chiarissimo Professore,

come da richiesta telefonica del dott. Pregaglia di SEID, mi pregio inviarLe gr 650 di dimetilchetene al 99,70% di purezza.

Distinti saluti.

Donegani

19 novembre 1962

Egr. Ing. G. Marullo
Istituto Donegani
Novara

Egregio Ingegnere.

Le sarei molto grato se potesse provvedere a farci pervenire circa 500 g di tetrabromuro di titanio $TiBr_4$, indirizzandoli al Dr. Zambelli.

Ringraziamenti e cordiali saluti.

G.NATTA

7.11.1962

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto di Ricerche
" G. D O N E G A N I "
Novara

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse farci inviare gr.500 di VCl_4 che ci servono per ricerche in corso.

Ringraziandola anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

(Prof.G.Natta)

4 ottobre 1962

Ing. G. Marullo
Istituto "Donegani"
Soc. Montecatini
NOVARA

Egregio Ingegnere,

La ringrazio vivamente per l'invio di gr. 630 di dimetilchetene, come da richiesta telefonica del Dott. Pregaglia.

I migliori saluti.

G.NATTA



MONTECATINI

Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica - Anonima - Capitale versato L. 150 miliardi
Sede in Milano Largo Guido Donegani 1-2

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,

Rispondere a
MONTECATINI
NOVARA (Italy)
Tel. 24701-24702-24703-24704
Cam. di Comm. 48164
Casella Postale 149
Telegr. GABBROCHIMICA-NOVARA

Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Ist.Chim.Ind.Politecnico

- MILANO -

No. Tel. int. Va. Novara, 3/10/1962
(da citare nella risposta)

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Oggetto : Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

come da richiesta telefonica del Dott. Pregaglia di SEID, mi pregio inviarLe gr 630 di dimetilchetene avente purezza superiore al 99,7%.

Distinti saluti.

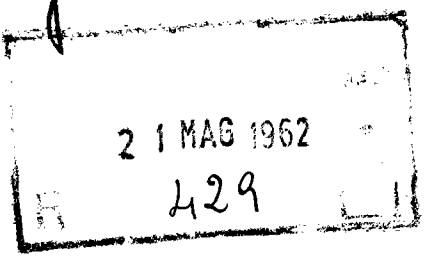
MONTECATINI
SOC. GEN PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 17 Maggio 1962

Donegani

Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto
di Chimica Industriale
del Politecnico
Piazza Leonardo da Vinci 32
MILANO



Chiarissimo Professore,

Le alleghiamo copia della corrispondenza intercorsa tra Polymer e noi sulla filatura del polistirolo isotattico affinchè Ella sia tenuta al corrente della situazione.

Con i migliori saluti.

Il Direttore

17 Maggio 1962

Spett.
POLY...a
Istituto Ricerche
...ENI

e p.c. Soc. Polymer POLY/DIRF - Sede

Rispondiamo alla Vostra C../61 del 10 maggio 1962.

Il nostro intervento nell'argomento "preparazione e applicazioni delle fibre di polistirolo isotattico" è stato determinato non tanto dai risultati riportati nella Vostra nota POTI /3/61 del 17/11/61 quanto dalla successiva Vostra lettera CV/pz del 18/12/61 in cui appariva che le difficoltà da Voi denunciate nella nota suddetta avevano determinato la sospensione del lavoro. Infatti in essa è detto:"... è stata decisa la sospensione presso il nostro Istituto della ricerca per l'ottenimento di fibre da polistirolo isotattico. Ciò è stato determinato dalle conclusioni negative a cui siamo pervenuti dopo una completa e approfondita caratterizzazione delle fibre finora prodotte".

La nostra competenza specifica nel campo della filatura non ci permetteva di valutare il Vostro lavoro di ricerca. Nelle nostre osservazioni ci siamo quindi esclusivamente basati su quanto era noto nella letteratura brevettuale sull'argomento.

Ci è sembrato opportuno segnalarVi che altre Società avevano affrontato il problema e avevano messo a punto procedimenti di filatura. Tale lavoro era evidentemente giustificato dall'interesse che potevano avere le fibre di polistirolo isotattico non tanto nei tessili per l'abbigliamento o per la casa quanto in certe applicazioni specifiche come ad esempio quelle per l'industria elettrica.

Probabilmente se ci fossero stati tra noi tutti contatti più stretti si sarebbero potuti meglio chiarire i reciproci punti di vista e si sarebbe forse evitata la sospensione del lavoro.

Cordiali saluti.

Il Direttore

"POLYMER"
INDUSTRIE CHIMICHE SOCIETÀ PER AZIONI
CAPITALE L. 10.000.000.000 I. V.
SEDE SOCIALE: MILANO

TERNI, 10 maggio 1962
PIAZZA G. DONEGANI, 4

Spett.
Soc. Montecatini
Istituto "Donegani"
N o v a r a

ISTITUTO RICERCHE | CA/ml

0339

p.c. POLY/DIRF - S e d e

Oggetto: Polistirolo isotattico
Rif.: Vs. MR/ef del 30/4

Concordiamo pienamente con Voi circa le ottime proprietà elettriche del polistirolo isotattico, delle quali peraltro avevamo fatto cenno noi stessi nella tabella 2 della nostra nota PSTI/3/61.

Nel corso del nostro ultimo incontro a Terni (31.3.62) con il Chiar.mo Prof. Natta e l'Ing. Crespi del Politecnico è stato deciso che da parte dell'Ing. Crespi vengano presi dei contatti con la Pirelli, per analizzare la possibilità di impiego del filo di polistirolo, che attualmente siamo in grado di preparare, nel campo dei rivestimenti dei cavi ad altissima tensione. In relazione a tale genere di impiego, sono in corso prove di resistenza del polistirolo isotattico negli olii, usati nella impregnazione dei cavi. Inoltre, a seguito di una riunione tenutasi al Politecnico il giorno 7/5, alla presenza del Prof. Natta, del Prof. Mazzanti, del Prof. Sianesi e dell'Ing. Crespi è stato stabilito di esaminare la possibilità di usare nel campo dell'isolamento dei cavi i "textrites" (tessuti non tessuti) fatti a base di polistirolo isotattico.

Circa la Vs. nota "Osservazioni sulla nota PSTI/3/61 del 17.11.1961, inviata dalla Polymer", di cui ci avete allegato copia, Vi precisiamo che il nostro giudizio piuttosto negativo sulle fibre di polistirolo isotattico riguardava essenzialmente il campo di applicazioni tessili, mentre non ci siamo pronunciati su eventuali altri campi di impiego, come del resto è detto chiaramente a pag.7 della nota PSTI/3/61.

./.

Per quanto riguarda i rapporti di stiro, di cui parlate al punto 2) di pag.2, effettivamente non siamo riusciti ad ottenere i rapporti di stiro di cui si parla nel brevetto U.C.: però siamo anche noi in grado di ottenere delle tenacità che sono praticamente le stesse di quelle degli esempi del brevetto di cui sopra (Nota PSTI/1/61 e PSTI/2/61).

Siccome lo scopo dello stiro è principalmente quello di migliorare la tenacità della fibra, il fatto che esso sia alto o basso ha poca importanza se si ottiene in ogni caso la stessa tenacità.

Circa il comportamento del polistirolo isotattico nei solventi, abbiamo dato un posto preminente alla trielina, in quanto questa è il solvente più usato nel campo del lavaggio a secco, agli effetti del quale ha poca importanza la insolubilità di questo polimero negli altri solventi cui fate cenno al punto 4 di pag.2.

Da parte nostra non è mai stato detto che il polistirolo con $[\eta]$ ca.1 non è filabile: anzi il fatto che siamo riusciti a preparare una fibra da analizzare dimostra il contrario. Inoltre con una parte dei 25 kg di polimero con $[\eta]$ ca.1 da Voi inviatoci abbiamo preparato delle fibre all'impianto sperimentale, da provare nelle applicazioni elettriche, e con il rimanente tentiamo di preparare dei "textrites" secondo quanto detto sopra.

Per concludere, vogliamo ricordarVi che lo scopo che ci siamo proposti, nello studio di questi nuovi polimeri, è stato quello di stabilire la loro attitudine a dare fibre e le proprietà delle fibre che con essi eventualmente si ottengono; da parte nostra è stata tenuta in particolare evidenza la possibilità di impiego nel campo specificatamente tessile, che è il criterio più generale di giudizio, anche se non tralasciamo altri campi di interesse più particolare.

Distinti saluti.

Istituto Ricerche
"Polymer" - Terni

14.5.1962

Spett.Direzione
Istituto di Ricerche
"G.Donegani"
N o v a r a

/rl

Dimetilchetene

A nome del Prof.Natta, attualmente fuori Milano, Vi ringraziamo per il campione di g 565 di dimetilchetene a purezza superiore al 99,5%, da Voi inviatoci in data 3 u.s.

Vi preghiamo di gradire distinti saluti.

Segreteria Prof.Natta

MONTECATINI
SOC. GEN PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 3/5/1962

Chiarissimo Professor
GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

e p.c. Sig.Ing.
Piero GIUSTINIANI

Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

ci pregiamo inviarLe g 565 di dimetilchetene a purezza superiore al 99,5%, privo di impurezze organiche, di solfo e di ossido di carbonio.

Con i migliori saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/3/1962

Chiar/mo

Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe gr 600 di dimetilchetene avente caratteristiche uguali a quelle dei precedenti campioni.

Con i migliori saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 27/2/1962

Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe gr 605 di dimetilchetene ottenuto per piroscissione della anidride isobutirrica.

Le caratteristiche del prodotto sono uguali a quelle dei precedenti campioni :

titolo	> 99,5 %
CO	assente
S	assente

Con i migliori saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/2/1962

Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

ci pregiamo inviarLe g 615 di dimetilchetene avente caratteristiche di purezza uguali a quelle delle precedenti forniture.

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 6/2/1962

Chiar.mo Prof.
GIULIO NATTA
Direttore Istituto di
Chimica Industriale del Politecnico

- MILANO -

e p.c.Sig.Ing. PIERO GIUSTINIANI
Amministratore Delegato.

Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe g 980 di dimetilchetene ottenuto per piroscissione dell'anidride isobutirrica.

Il prodotto ha un tenore di DMK maggiore del 99,5% ed è privo di CO e prodotti organici solforati.

Cordiali saluti.

*

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 29/1/1962

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

ci pregiamo inviarLe gr 640 di dimetilchetene ottenuto per piroscissione dell'anidride isobutirrica ed avente caratteristiche di purezza uguali a quelle delle precedenti forniture :

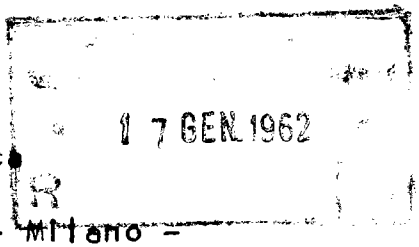
CO e solfo	assenti
titolo in DMK	$\geq$ 99,50 %

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 9/1/1962



Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

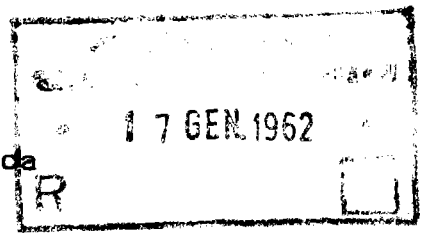
mi pregio inviarLe gr. 560 di dimetilchetene il cui titolo supera il 99,5%.

Gradisca i miei migliori saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/1/1962



Chiar.mo Prof.
Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO -

e p.c. Sig.Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato

Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

ci pregiamo inviarLe g 650 di dimetilchetene ottenuto per piroscissione dell'anidride isobutirrica ed avente caratteristiche di purezza uguali a quelle delle precedenti forniture.

- Titolo in DMK > 99,50 %

Distinti saluti.

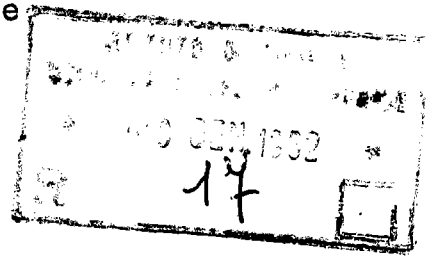
MONTECATINI
SOC. GEN PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 28/12/61

Donegani

Chiar.mo Sig.
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto
di Chimica Industriale
del Politecnico
MILANO



Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe una nota sulla valutazione preventiva del prezzo di costo del polivinilisobutiletere compilata in base ai dati fornitici dalla General Aniline & Film.

Con i migliori saluti.

N. 1 All/

*

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 12/12/1961

Oggetto : Dimetilchetene

Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO -

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Chiarissimo Professore,

Le inviamo :

gr. 400 di DMK da anidride isobutirrica
" 400 " " acido isobutirrico.

Distinti saluti.

*

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 28/11/1961

Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica Industriale
- MILANO -

Oggetto : Dimetilchetene

30 NOV. 1961
R

e p.c. Sig.Ing. PIERO GIUSTINIANI

Chiarissimo Professore,

come da accordi verbali con il Suo dott. Pregaglia, Le inviamo gr. 550 di dimetilchetene da noi ottenuti per piroscissione dell'anidride isobutirrica. Il prodotto ha un titolo superiore al 99,5% ed è privo di qualsiasi impurezza nociva alla polimerizzazione.

Distinti saluti.

Respighi

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 26/9/1961

Oggetto : Dimetilchetene

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica Industriale Politecnico
- Milano -

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Chiarissimo Professore,

Le invio un terzo campione di gr 350 di dimetilchetene grezzo (titolo in DMK = 72%) da sperimentare nelle Vs. prove di polimerizzazione, dopo allontanamento delle impurezze che lo accompagnano.

Voglia gradire i migliori saluti.

*

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 19/9/1961

Oggetto : Dimetilchetene

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Chiarissimo Professore,

Le invio un secondo campione di gr. 350 di dimetilchetene grezzo (titolo in DMC = 70% circa) da sperimentare nelle Vs. prove di polimerizzazione, dopo allontanamento delle impurezze che lo accompagnano.

Voglia gradire i migliori saluti.

Camera di Commercio 46164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

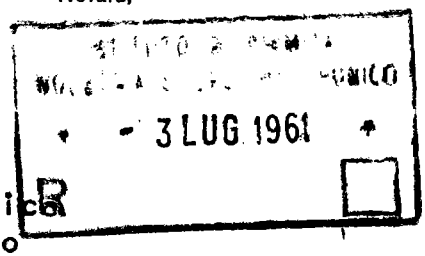
(AS) - 2000 - 2.61

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 27/6/1961



Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO

Chiarissimo Professore,

come da Suo desiderio, abbiamo già spedito al Prof. Pasquon 200 g di VCl_4.

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 12/6/1962

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Donegani

- Milano -

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe gr 660 di dimetilchetene, le cui caratteristiche di purezza sono :

- titolo in DMK > 99,60%
- CO e zolfo assenti

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 16/5/1961

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

in riferimento alla pregiata Sua del 14/4 u.s., provvedo a farLe pervenire un campioncino di $TiCl_3$ sublimato (7 grammi).

Dietro Sua richiesta potrò spedirgliene ancora, sempre in piccola quantità.

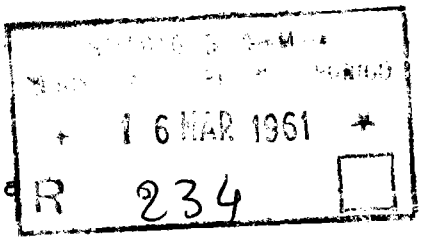
Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 15/3/1961



Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe i 500 cc di $VOCl_3$ da Lei richiesti.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 46164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA-NOVARA

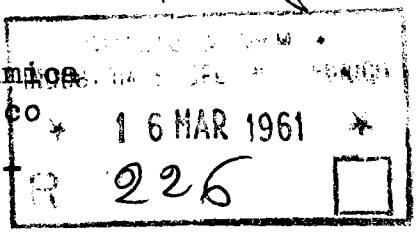
(AB) - 2.000 - 11.60

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 13/3/1961

Chiar.mo Sig.
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO



e p.c. Sig. Ing. GIUSTINIANI

Chiarissimo Professore,

ho ricevuto la pregiata Sua del 2 c.m. concernente la nota di Longiave, Castelli, Croce ed ho provveduto senz'altro a far effettuare la modifica da Lei proposta.

Non appena mi sarà pervenuta l'autorizzazione definitiva dell'Ing. Giustiniani provvederò, come da Lei suggerito, ad inviare il testo a " La Chimica e l'Industria ".

La ringrazio e l'invio i miei migliori saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/12/1960

Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

Le inviamo in duplice copia la nota del Dott. Longiave "Nuovi catalizzatori stereospecifici per la polimerizzazione del butadiene". Essa è aggiornata in base a quanto da Lei consigliato nei mesi scorsi.

Se la nuova stesura è rispondente, La preghiamo di voler comunicare al Sig. Ing. Giustiniani ed a noi il Suo accordo per la pubblicazione.

Cogliamo l'occasione per farLe pervenire i nostri migliori auguri per la Sua salute e per le prossime Festività.

il Direttore

2 All/

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 26/11/1960

Donegani

Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna Le ho fatto spedire a mezzo corriere Kg 0,5 di VCl_3 come da Sua richiesta del 17 corrente.

Provvederò quanto prima a farLe avere anche il quantitativo di $TiBr_4$ che Le occorre.

Distinti saluti.

P. Milano

*

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 25/11/1960

Donegani

Chiar.mo Prof.
GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

il dott. Farina potrà incontrarsi con i nostri tecnici mercoledì prossimo (ne 15) nell'ora che gli è più ~~comoda~~.

Con i migliori saluti.

(G. Marullo)

*

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 18/11/1960

Chiar.mo Prof.
Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

21 NOV. 1960
R 1029

Farina

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe, come da Sua richiesta, un campione di 150 g di acido 5-metil-2,4-esadienoico (p.f. 107-108°). Il prodotto si altera all'aria ed alla luce e non è stabilizzato. Se dovessero trascorrere più giorni prima dell'impiego, sarebbe opportuno ricristallizzarlo da una miscela di 8 parti di acqua e 2 di alcool etilico.

Con i migliori saluti:

(G. Marullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 14/11/1960

18 NOV. 1960

Chiar/mo
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

con riferimento alla pregiata Sua dell'11 corrente, provvederò a farLe inviare entro la settimana un campione di acido 5-metil-2,4-esadienoico.

Per l'eventuale scelta di altri acidi da sperimentare, sarà opportuno prendere accordi col Dott. Farina.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A8) - 2000 - 1.60

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 20/12/1960

27 DIC. 1960
1086

Chiar.mo Prof.
Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

come d'accordo, ci pregiamo inviarLe due campioni di 2,5-esadienoato di metile (P.eb. 62-63°/28 mm Hg) e di 5-metil-2,5-esadienoato di metile (P.eb. 62-63°/20 mm Hg).

Con i migliori saluti:

ringraziare quanto arriveranno i prodotti

*

Camera di Commercio 48164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2000 - 1.60

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 31/10/1960

Chiar.mo Prof.
Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO -

* 31 OTT. 1960 *
R 973

Farina

Chiarissimo Professore,

come da precedenti accordi, ci pregiamo inviarLe 1 Kg di acido sorbico.

Seguirà tra alcuni giorni una seconda partita.

Gradisca i nostri migliori saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 24/9/1960

INDUSTRIE
29 SET 1960
R

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna Le ho fatto spedire Kg. 1,700 di ossicloruro di vanadio, come da Sua richiesta del 16 corrente.

Con i migliori saluti:

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI,,

Novara, 11 maggio 1962

Oggetto: Sintesi di Koch per acidi carbossilici -

B R E V

Ve. Ns.

16 MAG 1962
410

e p.c. Sig.Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
→ Sig.Prof.Giulio Natta
SEPI
SEID

In merito al nostro parere circa l'offerta di acquisto del procedimento Koch per la sintesi di acidi carbossilici a partire da olefine e ossido di carbonio rileviamo quanto segue :

1- Il procedimento, pur presentandosi interessante, offre l'inconveniente principale di fornire miscele di acidi grassi ramificati; secondo quanto è stato pubblicato finora occorre inoltre non sottovalutare la necessità di impiego di materiali da costruzione pregiati per l'adattamento ad un ciclo solforico a differenti concentrazioni.

2- Le miscele di acidi grassi più economiche attualmente in commercio provengono dal tallolio, che costa 60-65 L/Kg.

3- La richiesta di altri acidi grassi non sembra per ora molto pressante, malgrado iniziative avviate da tempo sull'ossidazione delle paraffine (da cui si ottengono pure miscele) e sulla carbossosintesi a partire da olefine tra cui il processo Ercoli di proprietà della nostra Società (che ha il vantaggio di fornire un prodotto più pregiato).

4- Nel caso che occorrano acidi insaturi, la Società è in possesso anche del procedimento, elaborato in questo Istituto, che parte da cloroderivati allilici, acetilene ed ossido di carbonio (F. 206 e completivi).

Distinti saluti.

Donegani

23 marzo 1962

Ing. G. Marullo
Istituto "Donegani"
NOVARA

Dimetilchetene

Egregio Ingegnere,

desidero ringraziarLa per i due campioni di dimetilchetene, da Lei gentilmente inviatimi il 27.2 e il 13.3.

Con i migliori saluti.

G.NATTA

Donegani

14.2.1962

Egr.Ing.G.Marullo

Direttore Istituto di Ricerche
" G. D o n e g a n i "

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La ringrazio per le Sue gentili lettere del 29.1, 6.2 e 13.2, relative all'invio di campioni di dimetilchetene per le nostre ricerche.

La prego di gradire i migliori saluti.

G.Natta

22 gennaio 1962

Egra Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto Ricerche "G.Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

La ringrazio vivamente per avermi cortesemente inviato gr.560 (il 9.1.1962) e gr.650 (il 15.1.1962) di dimetilchetene, il cui titolo in DMK supera il 99,5%.

I miei migliori saluti.

G.Natta

27.12.1961

Dr. Ing. G. Marullo,
Istituto Ricerche Donegani
Novara

ns.ri .1023/lv

pc. Ing. [illegible] Giustiniani
Ing. G. DeVarda

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto la copia della Sua lettera del 1[illegible].12.'61 indirizzata all'Ing. Giustiniani, relativa alla produzione di di[illegible] isobutirrico.

[illegible] l'[illegible] [illegible] e facilmente trasformabile in acido isobutirrico, e poichè l'aldeide isobutirrica è un sottoprodotto della produzione per oxosintesi dell'aldeide butirrica normale, possiamo considerarla una materia prima economica sino a che il suo fabbisogno non superi quello che corrisponde alla sua disponibilità, come sottoprodotto.

Un metodo diretto per la produzione di acido isobutirrico dal propilene con alta resa è stato studiato già da 8-10 anni dal Dr. Koch, ex-collaboratore di Fischer al Max Planck Institut di Mülheim, attualmente diretto da Ziegler.

[illegible] dopo che Ziegler ha preso la direzione di tale Istituto, il Dr. Koch ha continuato le sue ricerche ottenendo risultati con resa veramente buone.

Il processo usato dal Dr. Koch presenta alcune difficoltà tecnologiche per quanto riguarda i materiali in quanto il propilene viene fatto reagire con ossido di carbonio e acqua in presenza di soluzioni concentrate di acido solforico. Penso che il processo possa essere modificato per la produzione diretta di anidride isobutirrica.

Sarebbe interessante esaminare la situazione brevettuale sia per quanto riguarda la produzione di acido butirrico, certamente brevettato, sia per quanto riguarda la produzione diretta di anidride isobutirrica.

Cordiali saluti.

G. Natta

egli
mpianti

19 dicembre 1961

Egregio Ing.G.Marullo,
Istituto "G.Donegani"
Novara

Egregio Ingegnere,

Desidero ringraziarLa per l'invio di gr 400 di DMK da anidride isobutirrica e gr 400 di DMK da acido isobutirrico.

Colgo l'occasione per inviarle i miei migliori saluti e auguri.

G.Natta

4 dicembre 1961

Egr.Ing.G.Marullo,
Istituto Donegani
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse provvedere a farci pervenire circa 200 g di VCl$_4$, indirizzandoli al Prof.Pasquon.

Ringraziamenti e cordiali saluti.

G.Natta

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 21 novembre 1961

Donegani

Chiar.mo Prof.
GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO -

24 NOV. 1961
P 953

e p.c. Sig.Ing. PIERO GIUSTINIANI
Amministratore Delegato

Oggetto: Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

tra qualche giorno Le invierò il preventivo di costo che, in via orientativa, stiamo calcolando per il dimetilchetene, sulla base dei recenti risultati da noi avuti nel processo di piroscissione dell'acido isobutirrico e della relativa anidride.

Le spedisco intanto il solito quantitativo settimanale di dimetilchetene :

g 400 da acido isobutirrico
g 250 da anidride isobutirrica

Il prodotto ha caratteristiche di purezza uguali alle ultime forniture (99% circa) ed è privo di solfo e CO.

Cordiali saluti.

13.10.1961

804

Egr.Dr.Ing.G.MARULLO
Direttore Istituto di Ricerche
" G. D o n e g a n i "
NOVARA

Egregio Ingegnere,

desidero ringraziarLa per l'invio dei campioni di dimetilchetene grezzo da sperimentare nelle prove di polimerizzazione.

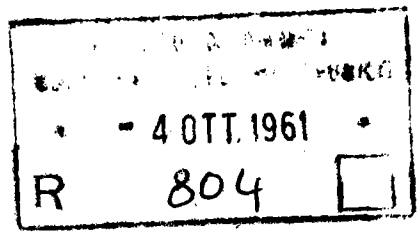
I migliori saluti.

G.Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 3 ottobre 1961



Chiar.mo Prof.
Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO -

p.c. Sig.Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
Sede

Oggetto : Dimetilchetene

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe un quarto campione di g 400 di dimetilchetene grezzo (titolo in DMK = 77,50%) da sperimentare nelle Vs. prove di polimerizzazione, dopo allontanamento delle impurezze che lo accompagnano.

All'analisi cromatografica il prodotto rivela assenza di CO disciolto; la determinazione dello zolfo è in corso.

Voglia gradire i migliori saluti.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

Donegani

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 7 settembre 1961

8 SET 1961
R 738

Chiar.mo Prof.
Biulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Oggetto: Dimetilchetene

e p.c. Sig.Ing. Giustiniani
Amministratore Delegato
Sede

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe un primo campione di g 200 di dimetilchetene grezzo (titolo in DMC = 70% ca.) da sperimentare nelle Vs. prove di polimerizzazione, dopo opportuno allontanamento delle impurezze che lo accompagnano.

Invio pure g 24 di dimetilchetene dimero, ricristallizzato, per una sua eventuale utilizzazione nella rigenerazione del monomero.

Resto in attesa di conoscere le caratteristiche dei due campioni e Le invio i migliori saluti.

19 giugno 1961

Ing.G.Marullo
Istituto Donegani
Novara

Egregio Ingegnere,

Le sarei grato se potesse provvedere a farci pervenire circa 200 g di VCl_4, indirizzandoli al Prof.Pasquon.

Cordiali saluti e ringraziamenti.

G.Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI„

Novara, 31/5/1961

Oggetto :

- 5 GIU. 1961
No. 587

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Vs.

- Milano -

Chiarissimo Professore,

con riferimento alla Sua lettera del 17 maggio (Prot. B° 512/eg) ed alla ns. riunione del 16 maggio presso il Suo Istituto, Le preciso che ci stiamo già attrezzando per fornirLe, appena possibile, la quantità settimanale di dimetilchetene sufficiente per portare avanti le Sue prove di polimerizzazione.

Lo scorso anno abbiamo lavorato in apparecchiatura per la maggior parte di vetro e quindi in condizione di pericolosità, data la facile perossidabilità del prodotto in caso di una eventuale rottura dell'apparecchiatura lavorante nel vuoto.

E' attualmente in corso di costruzione un'apparecchiatura completamente in metallo che contiamo di mettere in produzione entro brevissimo tempo.

Gradisca i miei migliori saluti.

Cam. di Comm. 48164 - Casella postale 149 Novara - Telefoni 24701 - 24702 - 24703 - 24704
Telegrammi GABBROCHIMICA-NOVARA

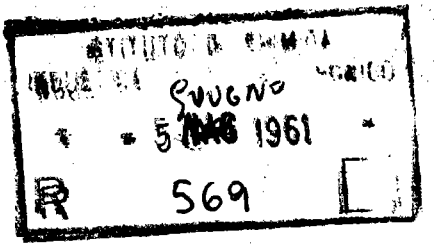
MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 31/5/61

Chiar.mo Sig.
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto
di Chimica Industriale
del Politecnico

MILANO



Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua del 26 u.s. circa il costo dei vinileteri monomeri.

Un calcolo preciso del costo dei monomeri può essere fatto dalla GAF che già dispone dei dati di un impianto pilota da 1 t/d. Noi invece dovremmo basarci su prove di laboratorio eseguite circa 15 anni fa. Pertanto il dr. Maffezzoni provvederà subito a richiedere alla GAF tutti gli elementi per una calcolazione precisa del costo di vari monomeri.

Con i migliori saluti

26.5.1961

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto di Ricerche
" G. D o n e g a n i "
Novara

Prot.N.551/rl

Egregio Ingegnere,

ho l'impressione che le possibilità di largo impiego dei polivinileteri possano dipendere in notevole misura dal costo dei monomeri.

Poichè l'Istituto Donegani si è occupato da lungo tempo della sintesi dei vinileteri, probabilmente ne ha analizzato il costo della produzione industriale.

Le sarei grato se Lei potesse informarmi sul Suo punto di vista in proposito.

I migliori saluti.

(G.Natta)

17.5.1961

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche
"G. D o n e g a n i "
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

ho ricevuto il campione di $TiCl_3$ sublimato, da Lei gentilmente inviatoci, e La ringrazio sentitamente.

I migliori saluti.

G.Natta

10.5.1961

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto di Ricerche
"G. D o n e g a n i "
Novara

Egregio Ingegnere,

La ringrazio vivamente per l'invio dei due campioni di VCl_3 e di VCl_4 e per la vostra premura.

I migliori saluti;

G.Natta

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 150.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 10/4/1961

Egregio Signor
Dott. GIUSEPPE ALLEGRA
Istituto di Chimica Industriale del
Politecnico
- Milano -

Caro Allegra,

scusa se ti rispondo solo ora.

Non abbiamo attualmente il $TiCl_3$ che desideri; siamo però disposti a prepararne una certa quantità, ma occorre che sia richiesto ufficialmente dal prof. Natta all'ing. Marullo.

Cordialità.

tuo Chiaravalli

*

Egregio ingegnere,

le sarei grato se mi potesse procurare una piccola quantità (attorno ai 10 gr) di $TiCl_3$ sublimato in ~~cristalli~~ lamelle grosse; esse servono per alcune ~~sperimentazioni~~ sperimentazioni al mio assistente ing. Allegra ~~che si è~~. ~~ma purtroppo non siamo al presente attrezzati per~~

361

14 Aprile 1961

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto Ricerche
"G. D o n e g a n i "
N O V A R A

ns.rff. 361/rl

Egregio Ingegnere,

Le sarei grato se mi potesse procurare una piccola quantità (attorno ai 10 g) di $TiCl_3$ sublimato in lamelle grosse, che serve per l'affinamento di alcuni studi röntgenografici.

RingraziandoLa, Le invio i migliori saluti.

G.Natta

11 aprile 1961

Egr. Ing. G. Marullo
Direttore Istituto Ricerche
"G. Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Le sarei grato se potesse farci inviare 1 kg di VCl_3 ed 1 kg di VCl_4, che ci occorrono per ricerche in corso.

Ringraziando La anticipatamente, Le invio cordiali saluti.

Giulio Natta

20.3.1961

Prot.N.234/rl

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto di Ricerche
"G.Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto del $VOCl_3$ da Lei inviatoci e La prego di scusarmi se La disturbo sempre con le nostre richieste. Ci occorrerebbero anche, se Lei potesse farceli inviare, g 300 di $TiCl_2$.

RingraziandoLa anticipatamente, La prego di gradire i migliori saluti.

G.Natta

7.3.1961

Egr. Ing. G. MARULLO

Direttore Istituto Ricerche
"G. Donegani"

N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Le sarei grato se potesse farci inviare g 500 di $VOCl_3$ che ci occorre per ricerche in corso.

Ringraziando La anticipatamente, Le invio cordiali saluti.

G. Natta

28 dicembre 1960

Ing.G.Marullo
Istituto Donegani
Novara

s.rif.1093/eg

Egregio Ingegnere,

ho esaminato la Nota di Longiave e coll. sui nuovi catalizzatori stereospecifici per la polimerizzazione del butadiene.

Ritengo che nella nuova stesura il lavoro possa essere pubblicato, ed ho già scritto all'Ing.Giustiniani in tal senso.

Suggerirei tuttavia le seguenti modifiche alcune delle quali non sostanziali.

Metterei innanzitutto in risalto la maggiore stereospecificità, sia pure lieve, dei catalizzatori omogenei, rispetto a quelli eterogenei; in considerazione anche della situazione brevettuale, che, per quanto riguarda i catalizzatori eterogenei al cobalto, sembra dominata da altri.

A pag.1, ultimo capoverso, scriverei: "...si conosceva un solo catalizzatore capace di polimerizzare direttamente il butadiene in un prodotto grezzo costituito solo da macromolecole prevalentemenre 1,4 cis...". Occorre infatti tenere conto che i catalizzatori $AlEt_3$-$TiCl_4$ danno prodotti grezzi che contengono macromolecole 1,4 cis, sia pure insieme con altre di differente concatenamento.

A pag.2, quarto capoverso, scriverei: "...sia stato inizialmente attribuito dagli Autori ecc. ...". Nel lavoro Morero e Al. sull'analisi IR è infatti detto, in nota, che i dati precedentemente da noi riportati dovevano considerarsi errati in difetto.

Alcuni paragrafi del lavoro sono ulteriormente suddivisi con asterischi (pagg.8,12); forse l'editore troverà qualcosa da obiettare a tale suddivisione, che penso possa essere eliminata senza nuocere alla chiarezza.

./.

28.12.1960

Le tabelle costituiscono una parte rilevante della Nota; trattandosi di un lavoro che vuole avere carattere scientifico, e non di una relazione tecnica, mi domando se i dati riportati non possano essere opportunatamente condensati.

I migliori saluti.

G.Natta

22 dicembre 1960

Ing.G.Marullo
Istituto"DONEGANI"
Novara

Egregio Ingegnere,

per incarico del Prof.Natta, Le inviamo, unita alla presente, fotocopia di un articolo apparso su: "Chemical Age".

I migliori saluti.

R.LANZA
(Segretaria)

All/

22 Novembre 1960

Ing. G.Marullo
Istituto di Ricerche "Donegani"
Novara

s.rif.1029/eg

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto per il campione di acido 5 metil 2,4 esadienoico che mi ha inviato e che spero sarà molto utile per le nostre ricerche.

Il dott.Farina potrebbe venire a Novara un giorno qualsiasi della prossima settimana per scegliere altri acidi da sperimentare.

La prego di informarmi se Lei preferisce che venga in un giorno fissato, dato che il dott.Farina può venire quando è più comodo per Lei.

RingraziandoLa ancora, La prego di gradire i migliori saluti.

G.Natta

11 Novembre 1960

Ing.G.Marullo
Istituto di Ricerche
"Donegani"
Novara

s.rif.973/eg

Egregio Ingegnere,

ho ricevuto l'acido sorbico che gentilmente ci ha fatto preparare nei suoi laboratori e La ringrazio per la Sua cortese sollecitudine.

Esaminando alcuni recenti lavori del prof. Chiusoli, ho visto che anche altri acidi insaturi con due doppi legami possono essere facilmente preparati in modo analogo. Fra questi ci interessano particolarmente il 5 metil 2,4 esadienoico, il 5 metil 3,5 esadienoico, il 6 fenil 3,5 esadienoico e il 6 fenil 2,4 esadienoico.

Gradirei sapere se può mandarci dei campioni dell'ordine di almeno 50-100 g di tali acidi o dei loro esteri metilici che ci sarebbero assai utili per continuare le ricerche iniziate in questo campo.

Per più concreti accordi, ed anche per avere ulteriori chiarimenti e per poter eventualmente preparare noi stessi alcuni di questi prodotti potrei mandare a Novara il Dott.Farina, direttamente interessato alla polimerizzazione di questi prodotti.

I migliori saluti.

G.Natta

Marullo

~~Abbiamo~~ Ho ricevuto l'acido sorbico che gentilmente ci ~~avete~~ ha fatto preparare nei suoi laboratori e la ~~ringraziamo~~ per la ~~vostra~~ sua cortese sollecitudine.

Esaminando alcuni recenti lavori del prof. Chiusoli, ho visto che anche altri ~~prodotti di qua~~ acidi insaturi con due doppi legami possono essere facilmente preparati in modo analogo.

Fra questi ci interessano particolarmente il 5 metil 2,4 esadienoico ~~2,4~~ e il 5 metil 3,5 esadienoico, il 6 fenil 3,5 esadienoico e il 6 fenil 2,4 esadienoico.

Gradirei sapere se ~~potete~~ può mandarci dei campioni dell'ordine ~~[illegible]~~ di almeno 50-100 g di tali acidi o dei loro esteri metilici, ~~[illegible]~~

che ci farebbero assai utili per continuare le ricerche iniziate in questo campo.

Per più concreti accordi, ~~anche~~ ~~[illegible]~~ ed anche per avere ulteriori chiarimenti eventualmente e per poter preparare noi stessi alcuni di questi prodotti, potrei mandare a Norkaa il dott. Farina, direttamente interessato alla plurilizzazione di questi prodotti.

~~Cordi~~ I migliori saluti _

29 Settembre 1960

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche
" G. D o n e g a n i "
N O V A R A

GN/rl

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto del campione di ossicloruro di vanadio da Lei gentilmente inviatoci.

La prego di gradire i miei migliori saluti.

G.Natta

26 Settembre 1960

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N o v a r a

Prot.N.2228/GN/rl

p.c. Ing.P.Giustiniani
EREV

Domanda brevetto depositata in Italia - F.257/b (P) -
N.deposito 5122 del 14.7.1960

Nel Vostro brevetto italiano, in oggetto, sulla polimerizzazione dell'isobutilene vedo indicate negli esempi delle temperature comprese tra +5° e -15°C che sono molto superiori a quelle usate per la nota polimerizzazione dell'isobutilene con BF_3 eterato.

Vi consiglierei di confrontare in identiche condizioni la polimerizzazione dell'isobutene con il BF_3 e con il BF_3 eterato e con i catalizzatori del Vostro brevetto. Nel caso che si avessero alla stessa temperatura molto più alte, Vi consiglierei di provare la copolimerizzazione con poche unità percento di isoprene.

Poichè 1/3 dell'alto costo di trasformazione dei monomeri in gomma butile è dato dalle frigorie, se si potessero ottenere a -15° o -20°C i risultati che si ottengono a -70°C con BF_3, la cosa avrebbe un certo interesse pratico.

I migliori saluti.

(G.Natta)

23 Settembre 1960

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto di Ricerche
" G. D o n e g a n i "
N o v a r a

Brot.N.886/rl

p.c. Ing.P.Giustiniani

Egregio Ingegnere,

abbiamo polimerizzato in modo stereospecifico il campione di acido sorbico da Lei inviatoci, ottenendo un polimero tritattico con ottime rese.
Il prodotto da Lei inviato risulta di purezza maggiore di quello che si può oggi acquistare sul mercato, dei prodotti puri per usi scientifici.
Dato l'interesse che possono presentare certi polimeri dei sorbati alchilici, gradirei conoscere il prezzo di costo prevedibile per la produzione industriale di acido sorbico con il processo studiato a Novara. La pregherei anche di indicarmi il metodo da Novara per confrontarlo con gli altri metodi usati, di cui siamo a conoscenza (Brevetto americano della Union Carbide and Carbon del 1949).

La pregherei anche di sapermi dire se il Suo Istituto può fornirci qualche chilo di sorbato di metile od anche di acido sorbico.

Le potrà interessare sapere che l'acido sorbico che abbiamo acquistato dalla Fluka in quantitativi di 2,5 Kg è costato £.11.000/kg ed è meno puro di quello da Lei inviatoci (t.f. prodotto Fluka 133°C, prodotto Novara 135°C, dato della letteratura 134-134,5°).
Le sarei grato se potesse informarmi al più presto delle possibilità di Novara, altrimenti saremmo costretti ad ordinarlo di nuovo alla Fluka che consegna con un ritardo di più di 1 mese dall'ordinazione.

I migliori saluti.

(Prof.G.Natta)

20 Settembre 1960

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche
"G.D o n e g a n i "
N O V A R A

Prot.N.855/rl

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto del campione di acido sorbico gentilmente inviatoci.

La preso di gradire i migliori saluti.

(G.Natta)

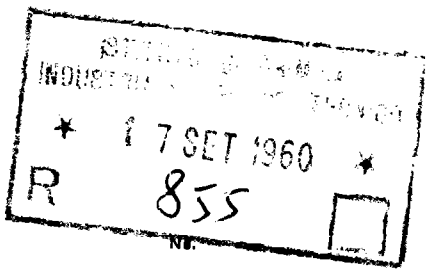
MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI,,

Novara, 15 settembre 1960

Oggetto :



Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Vs.

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe, come da Sua richiesta, un campione di acido sorbico di nostra produzione.

Gradisca i miei migliori saluti.

(G. Marullo)

16/9/1960

Egr.Sig.Ing. G.Marullo
Istituto Ricerche G.Donegani
Novara

Egregio Ingegnere,

per alcune prove che abbiamo in corso presso il nostro Laboratorio Copolimerizzazioni, avremmo bisogno di un certo quantitativo (kg. 1 circa) di cloruro di vanadio .

Nel caso che Lei avesse disponibilità di questo prodotto, Le sarò molto grato se vorrà inviarcelo, appena Le sarà possibile.

Ringraziandola anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

(prof. G.NATTA)

/ez

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI,,

Novara, 9/9/1960

Oggetto : Donegani

Egregio Signor
Ing. PIERO GIUSTINIANI
Amministratore Delegato
- Sede -

e p.c.
Sig. Ing. G.GRECO
" Ing. G.BALLABIO
" Prof.G.NATTA

Vs. Ns. 842

Caro Giustiniani,

mi riferisco alla nota SERE n° 284 e relativa lettera del 5 u.s. circa il polibutadiene 1-4 cis.

Ho esaminato il Preventivo di costo riportato a p. 11 della nota 284 e sono rimasto colpito dalla rilevante incidenza della voce "Materie chimiche ausiliarie" che rappresenta oltre la metà del costo del butadiene (Lit. 84.000 contro Lit. 157.000). Analizzando in dettaglio questa voce, risulta che il solo monocloruro di Al dietile incide per 70.000 Lit. poichè esso, su indicazione di SEID, è stato valutato a 3.500 £/kg. Orbene a me sembra che tale valutazione vada rivedutа e che dovrebbe essere portata a circa 1.000 £/kg con un risparmio di oltre 50.000 £. sul costo complessivo di 1 t di polibutadiene 1-4 cis. A questa conclusione si può giungere osservando che:

1) L'$AlEt_2Cl$ costa meno del $AlEt_3$.

2) SEID ritiene che l'$AlEt_3$ in un impianto da 1.000 t/a costerà 1.000 £/kg (vedere mia lettera a Tue mani del 15/7/60).

3) I nostri studi sulla produzione di $AlClEt_2$ via ECLA, condotti sino all'impianto pilota, portano ad un costo di 365 £/kg per il prodotto grezzo in soluzione e a 500 £/kg per il predetto puro rettificato per una produzione di 350 t/anno.
La cessione a 1.000 £/kg sarebbe quindi sufficientemente remunerativa.

Date queste precisazioni, riterrei ancor più valide le conclusioni alle quali è giunto SERE circa il bilancio economico annuo dell'impianto da 5.000 t/a.

Cordiali saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 13/7/1961

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna Le ho fatto spedire a mezzo corriere Kg 0,5 di VCl_3, secondo la pregiata Sua del 12 corrente.

Con i migliori saluti:

(G. Marullo)

*

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

Donegani

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI,,

Novara, 15/7/1960

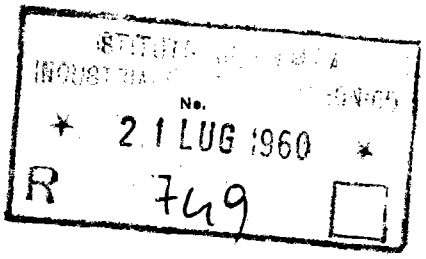
Egregio Signor
Ing. G.DE VARDA

e p.c.

Sig. Ing. P.GIUSTINIANI
" Prof. G.NATTA
" Ing. B.ORSONI
" Ing. G.GRECO
" Ing. A.AGNATI

Oggetto: Polibutadiene 1-4 cis

Vs.



Durante l'ultima riunione presso il Sig. Ing. Giustiniani circa la situazione brevettuale del polibutadiene 1-4 cis sono stato incaricato di rispondere a due domande, e precisamente :

1°) Esistono composti diversi degli alluminio alchili capaci, in associazione con alogenuri di titanio (TiJ_4 o TiJ_4+TiCl_4), di dare polibutadiene 1-4 cis ?

Per quanto è attualmente a nostra conoscenza la risposta è negativa. Abbiamo sperimentato in questi giorni i catalizzatori TiJ_4+ZnEt_2; $LiAlH_4+TiJ_4$; $LiH+TiJ_4$, ottenendo con il primo un polimero prevalentemente 1-2 sindiotattico e con gli altri strutture miste (1-4 trans, 1-4 cis, 1-2) o prevalentemente 1-4 trans.

2°) Esistono procedimenti, oltre quelli di Ziegler di cui noi siamo licenziatari, atti a produrre alluminio trietile in scala industriale ?

La risposta è affermativa. Il processo Grosse Mavedy (J.Org.Chem. 5 (1940) 106) perfezionato da Ziegler (F.104 - Z 2681) consente la produzione di $AlEt_3$ impiegando quali materie prime: alluminio, cloruro di etile, bromuro di etile e sodio.
Questo procedimento è stato realizzato in scala pilota da SEID all'inizio delle sperimentazioni sulle polimerizzazioni Ziegler.
In base ad elementi forniti da SEID, ho fatto calcolare il costo dell'$AlEt_3$ secondo questo procedimento. Esso può essere valutato a circa 2.500 Lit/Kg, per una potenzialità di 160 t/a corrispondenti a 20.000 t/a di polibutadiene.
L'$AlEt_3$ prodotto per sintesi con il procedimento Ziegler è valutato da SEID in 1.000 Lit/Kg per una potenzialità di 1000 t/a.
L'incidenza sul polimero sarebbe rispettivamente di 20 Lit/Kg e 8 Lit/Kg.

Cordiali saluti.

R I S E R V A T A

14 Luglio 1960

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

ho letto le tre Note (Longiave-Castelli, Susa, Garlanda) e Le faccio conoscere le mie osservazioni.

Ho notato che tali Note sono datate 27.11.1959, esse tuttavia mi sono arrivate solo ai primi di giugno scorso, e poichè non mi era stato comunicato che esse dovevano essere pubblicate, non le esaminate immediatamente da questo punto di vista. La prego di scusarmi per questo ritardo.

Nell'introduzione del lavoro Longiave-Castelli, è fatto riferimento ai brevetti Phillips ed ad un nostro lavoro sull'isolamento, mediante frazionamento, di un polibutadiene 1,4 cis ad alto titolo. Dal modo in cui questo esame della precedente letteratura è esposto, sembra che il polibutadiene Phillips e quello da noi isolato abbiamo lo stesso titolo. Ciò è contrario a quanto da noi affermato nel nostro lavoro. Gli autori del Donegani sono certamente a conoscenza del fatto che il sistema di analisi da noi allora usato era notevolmente diverso da quello Phillips, ma omettendo questo particolare essi alterano il senso di quanto da noi pubblicato. Oltretutto, quanto essi espongono è contrario agli interessi brevettuali della Montecatini.

I punti ai quali si dà più rilievo, nel lavoro Longiave-Castelli, sono la relazione (α) che lega il peso molecolare alla quantità di polimero e di catalizzatore e le conseguenti deduzioni, a) che i catalizzatori al cobalto dànno luogo a "polimeri viventi", b) che crescono due catene di polimero per ogni atomo di cobalto. Sono purtroppo spiacente di dover rilevare che i dati sperimentali da noi trovati non sono in accordo con quelli riportati nel lavoro del Donegani, e di conseguenza l'interpretazione che noi diamo del meccanismo di polimerizzazione è notevolmente diversa.

./.

Longiave e Castelli usano la determinazione di P.M. la formula di Johnson e Wolfangel, che è dedotta per polimeri che non sono 1,4 cis, e che pertanto può non essere rigorosamente applicabile al nostro caso. L'applicabilità di tale formula sembra dimostrata da misure di peso molecolare assoluto eseguite in questo Istituto su polimeri 1,4 cis monodispersi, ottenuti per frazionamento, misure che hanno dato valori che non sono in accordo con quelli calcolati dalla formula di Johnson e Wolfangel. Mi sembra inoltre logico ritenere che una parte del catalizzatore vada distrutta a causa delle inevitabili impurezze presenti nei solventi, monomero, ecc. Noto che anche nel lavoro di E.Susa si apporta una correzione in tale senso, tutt'altro che trascurabile, al valore di c, e mi sembra perciò logico che anche nel lavoro Longiave-Castelli, al posto di c nella formula (α), debba essere usato un valore corretto c-a.
Inoltre Longiave e Castelli non riportano alcun dato sulla dispersione dei polimeri; poichè la (α) può applicarsi solo a polimeri monodispersi, è necessario che essi dimostrino che i loro polimeri sono effettivamente tali.

Per quanto riguarda il lavoro di E.Susa, sono d'accordo sull'ordine della polimerizzazione rispetto al catalizzatore ed al monomero, mentre il valore di attivazione da esso riportato risulta diverso da quello da noi determinato, operando in toluolo.
Nella Fig.6 del lavoro Susa, penso che in ordinate sia riportato $K.10^{-2}$ e non $K.10^{-3}$; deduco ciò da un confronto con la Fig.5. Non mi è chiaro tuttavia il senso dei diagrammi di Fig.6; la K, così come è espressa a pag.5 e come è riportata nei diagrammi di Fig.5, dovrebbe infatti risultare indipendente dalla concentrazione del monomero e dipendente solo dalla concentrazione del catalizzatore e dalla temperatura. Dalla formula di K data a pag.6, si deduce che per $c \leq a$ è $K \leq 0$, e quindi non si ha polimerizzazione; noto tuttavia dalla Fig.6 (diagramma F, G) che anche per $c < a$ si ha formazione di polimero. Tali contraddizioni andrebbero eliminate.

Come Le è noto, l'Ing.Giustiniani mi ha chiesto le mie osservazioni sui lavori esaminati. Non Le nascondo la mia per-

./.

plessità nel dare una risposta per quanto riguarda il lavoro Longiave-Castelli, date le divergenze tra i dati e le interpretazioni che dànno gli autori del Donegani e quelli che diamo noi.
D'altra parte i lavori su questi argomenti sono seguiti dal mondo intero e molto concorrenti sarebbero ben felici di poter rilevare qualsiasi inesattezza nei lavori pubblicati dai tecnici della Montecatini.

Lei si rende conto che io devo fare presenti queste divergenze. Se d'altra parte gli autori del Donegani insistono nel voler pubblicare i loro lavori nella forma attuale, Lei comprenderà come io non possa assumere di fronte all'Ing. Giustiniani, la responsabilità scientifica di quanto affermato nei due lavori.

Nel caso che Lei lo ritenesse opportuno ed i Suoi collaboratori lo desiderassero, potremmo discutere la cosa insieme con loro.

Per quanto riguarda la Nota di Garlanda, vedo che essa è redatta in uno stile più adatto ad una relazione interna che ad una pubblicazione. Penso tuttavia, che rivedendola nella forma e modificando alcune parti (che eventualmente potremo discutere con Garlanda) possa essere pubblicata.

Cordiali saluti.

Giulio Natta

12 luglio 1960

Egr. Ing. G. Marullo,
Direttore
Istituto Ricerche
"Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse inviarmi g 500 di VOl_3, che ci occorrono per alcune ricerche in corso.

Con i migliori saluti e ringraziamenti anticipati.

G. Natta

Donegani

9 Luglio 1960

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche
" G. D o n e g a n i "
NOVARA

Prot.N.699/rl

Egregio Ingegnere,

La ringrazio della Sua gentile lettera del 28 u.s. e dell'invio del campione di $Al(CN)_3$.

Ho ricevuto anche il campione di tetrabutilato normale di titanio da Lei inviatoci, di cui La ringrazio.

I migliori saluti.

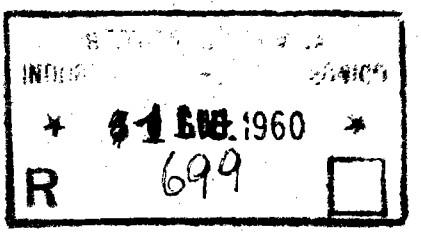
(Prof.G.Natta)

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 28 giugno 1960

INDUSTRIALE ... CHIMICO
* 31 LUG. 1960 *
R 699



Chiar.mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua pregiata lettera del 24 corrente circa la preparazione di $Al(CN)_3$.

Provvederò nel tempo più breve possibile a far preparare una ventina di grammi del prodotto.

Riterrei opportuno che, dati i già gravosi impegni assunti per gli esami degli altri brevetti Sun Oil ed in conformità a quanto stabilito dal Sig. Ing. Giustiniani, il controllo del brevetto venisse eseguito nei Suoi Laboratori.

Sarà mia cura farLe avere il prodotto al più presto.

Con i migliori saluti.

(G. Marullo)

Si ringrazia Marullo e
[illegible] di [illegible] al
$Al(CN)_3$ al [illegible]

Cam. di Comm. 48164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705 - Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A4) - 2000 - 5.58

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 30/6/1960

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna Le ho fatto spedire un campione di tetrabutilato normale di titanio, secondo Sua richiesta.

Distinti saluti.

(G. Marullo)

*

24 Giugno 1960

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore --
Istituto di Ricerche "Donegani"
N o v a r a

Prot.N.670/rl

Egregio Ingegnere,

verso i primi di giugno ho ricevuto le relazioni dei Suoi collaboratori, da parte dell'Ing. Giustiniani, senza però che mi fosse detto che dovevano essere pubblicate.

Solo recentemente, in seguito al colloquio avuto con Lei presso l'Ing. Giustiniani ed alla Sua lettera del 22 u.s., ho saputo che Lei gradirebbe che tali lavori venissero pubblicati. Entro pochi giorni Le invierò senz'altro le mie osservazioni. Il ritardo nell'inviarLe è dovuto al fatto che precedentemente non sapevo che aveva intenzione di pubblicare tali relazioni.

I migliori saluti.

G. Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 22/6/1960

23 GIU 1960
670

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua telefonata di ieri circa le note dei miei collaboratori che Le furono consegnate dal Sig. Ing. Giustiniani per essere da Lei esaminate prima della loro pubblicazione. Esse sono :

1) "Nuovi catalizzatori stereospecifici per la polimerizzazione del butadiene" di C.Longiave e R.Castelli

2) "Cinetica di polimerizzazione dell'1-3 butadiene con catalizzatori omogenei ad elevata stereospecificità" di E.Susa

3) "Lavorazione e caratteristiche dei vulcanizzati di polibutadiene 1-4 cis" di T.Garlanda

Questa nota, compilata nel novembre scorso, potrebbe essere aggiornata limitatamente alle tabelle.

Circa la nota del dott. G.Lanzavecchia, riguardante le indagini sulla struttura del polibutadiene 1-4 cis, riterrei opportuno che la persona venisse da Lei per concordarne la stesura.
Se Lei è d'accordo, La prego di fissare il giorno per questa visita. Qualora invece Lei preferisse avere in visione la nota, provvederò senz'altro ad inviarGliela.

Distinti saluti.

Cam. di Comm. 48154 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705 - Telegrammi GABBROCHIMICA-NOVARA

22 Giugno 1960

Spett.Direzione
Istituto di Ricerche
" G.D e n e g a n i "
Novara

Prot.N.641/rl

Con riferimento alla Vostra lettera del 13 c.m., riguardante le impurezze del dimetilchetene.

Come già avevamo comunicato nelle nostre discussioni con i Vostri tecnici che si interessano del dimetilchetene, è molto probabile che le difficoltà incontrate nella polimerizzazione dei campioni da Voi inviatici, siano da attribuire proprio alla presenza di mercaptani, da Voi ora confermata.

Abbiamo in corso alcune prove di polimerizzazione con il campione di monomero da Voi purificato, e Vi comunicheremo il risultati entro alcuni giorni.

RingraziandoVi, invio i migliori saluti.

(Prof.G.Natta)

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13 giugno 1960

Chiar.mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO -

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 14 GIU. 1960 *
R 641

Chiarissimo Professore,

in seguito ai recenti accordi verbali, abbiamo provveduto a ricercare le impurezze che ostacolano la polimerizzazione del dimetilchetene ottenuto dalla piroscissione dell'acido isobutirrico. Abbiamo potuto assodare la presenza di mercaptani provenienti dal solfuro di carbonio, impiegato nella percentuale dello 0,5% per avvelenare le pareti del tubo di reazione.

Abbiamo pertanto preparato un piccolo quantitativo di dimetilchetene esente da zolfo che Le inviamo per le prove di polimerizzazione.

Gradisca i nostri migliori saluti.

Omaby

Mazzanti
appena ritorna -
preparare risposta

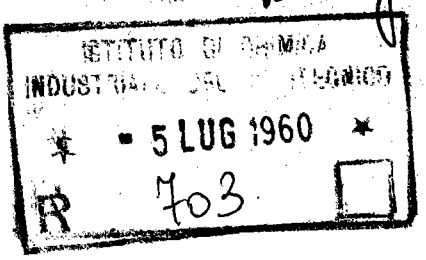
MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 22/6/1960

Donegani

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
5 LUG 1960
R 703



Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

ho ricevuto dal Sig. Ing. Giustiniani copia della lettera Westinghouse del 16/5/60 che riferisce circa le applicazioni del polistirolo isotattico nel campo elettrico e gradirei avere da Lei alcuni chiarimenti.

La Westinghouse parla di un campione ricevuto dalla Montecatini senza citarne le caratteristiche. Mi sarebbe utile, allo scopo di meglio indirizzare il lavoro sin dall'inizio, conoscere le condizioni alle quali è stato ottenuto quel campione; le condizioni di polimerizzazione, gli eventuali trattamenti ai quali è stato sottoposto e quanto altro atto per riprodurlo senza particolari difficoltà.

La lettera Westinghouse riferisce inoltre che essa ha avuto difficoltà ad ottenere dalla Montecatini quantitativi più rilevanti. Vi sono state delle ragioni tecniche che non hanno consentito di aderire alla richiesta ?

In attesa di un Suo cenno di riscontro, Le invio i migliori saluti.

Chiedere a Damiani e Sicurezza se sono qualcosa nel campione!

[illegible]

Telefono
Scrivere a Marchi
per appuntamento

[illegible]

6 Giugno 1960

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N o v a r a

Prot.N.609/rl

Egregio Ingegnere,

Le invio un promemoria sui principali argomenti trattati nella riunione del 1.6 sulla polimerizzazione dei vinileteri e dello stirolo.

I migliori saluti.

G.Natta

N.2 all/

6 Giugno 1960

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "DONEGANI"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Desidero ringraziarLa per il sollecito invio dei campioni di VCl_3 e VCl_4 da noi richiesti.

La prego di gradire i miei migliori saluti.

G.Natta

16 Maggio 1960

Egr°.Dr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto Ricerche
"G. D o n e g a n i "
NOVARA

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse farci inviare i seguenti prodotti che ci occorrono per il proseguimento di prove in corso :

- Tricloruro di Vanadio g 300 –
- Tetra-n-butilato di Titanio g 200-300 –

Ringraziandola anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

Giulio Natta

Donegani

12 maggio 1960

Egr. Ing. G. Marullo, Direttor
Istituto di Ricerche
"G. Donegani"
N o v a r a

ns. rif. 509/lv

Egregio Ingegnere,

La ringrazio per la Sua lettera del 10 maggio.

Il Dott. Perazzoni potrà senz'altro venire a Milano il 19 maggio alle ore 15, per un incontro con il Prof. Mazzanti.

Con i migliori saluti.

G. Natta

Donegani

9/5/60

Egr.Sig.Ing. G.Mazzolo
Istituto Ricerche G.Donegani
Novara

Egregio Ingegnere,

Le sarò molto grato se potrà farci avere i campioni di alogenuro di vanadio più sotto indicati, che servirebbero per la preparazione di vanadio carbonile:

g 500 VCl_4 (tetracloruro di vanadio)

g 250 VCl_3 (per riduzione con S)

g 250 VCl_3 (non ridotte con S) .

Ringraziandola, Le invio i miglieri saluti.

(PROF. G.NATTA)

5 maggio 1960

Egr.Ing.G.Marullo
Istituto Ricerche
"G.DONEGANI"
N o v a r a

s.rif.467/eg

Egregio Ingegnere,

abbiamo ricevuto il campione di dimetilchetene monomero grezzo, secondo quanto indicato nella Sua lettera del 31 marzo.

Questo campione, impiegato direttamente, non ha fornito buoni risultati di polimerizzazione ed è stato necessario procedere ad una purificazione mediante distillazioni successive. Ciò è da attribuire alla presenza di impurezze che inibiscono e rallentano la polimerizzazione.

Noi ci stiamo attrezzando per procedere ad una rettifica del dimetilchetene monomero (p.eb.38°C) anche per i casi in cui esso sia stato prodotto per pirolisi di anidride dimetil malonica o per dealogenazione del bromuro dell'acido α-bromo isobutirrico, secondo i procedimenti che seguiamo attualmente nei nostri Laboratori.

Stiamo anche proseguendo le prove di polimerizzazione e speriamo di poter procedere entro alcuni giorni a qualche prova di filatura, sia pure in piccola scala, del polimero fondente a 250°. Dato l'interesse dell'argomento, penso che potrebbe essere conveniente organizzare un incontro tra le persone che si occupano direttamente della preparazione di questo monomero nei suoi Laboratori e quelle che da noi ne studiano la polimerizzazione.

La prego quindi di voler fissare una data per questa riunione che potrebbe avvenire, nella settimana tra il 16 ed il 21 maggio. Nel caso che Le fosse difficoltoso spostare alcuni dei suoi tecnici a Milano, potrebbero recarsi presso di Lei il Prof.Mazzanti ed il Dr.Pregaglia.

Con i migliori saluti.

G.Natta

31 marzo 1960

Ing.G.Marullo
Direttore Istituto
di Ricerche "DONEGANI"
N o v a r a

ns.rif.335/eg

p.c. Ing.P.Giustiniani

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto per il dimetilchetene dimero che Lei ci ha inviato recentemente che trasformeremo nel monomero.

Abbiamo ricevuto ieri dal Suo Istituto anche un piccolo quantitativo di monomero. La prego di tenere presente che sarà per noi molto utile ricevere direttamente il monomero, tutte le volte che Lei ne avesse disponibilità. Il polimero ottenuto ha proprietà assai interessanti, di cui stiamo approfondendo lo studio. Vorremmo inoltre, entro breve tempo, studiare in laboratorio, su quantitativi dell'ordine di un centinaio di grammi, la possibilità di preparare fibre da questo prodotto che presenta punto di fusione intorno a 250°C.

Ho rilevato con interesse l'aumento di conversioni e di rese che è stato raggiunto nei Suoi laboratori negli ultimi tempi, nella produzione di dimetilchetene da acido isobutirrico.

Le sarò grato se vorrà informarmi degli eventuali miglioramenti che probabilmente raggiungerete cercando le condizioni di reazione e l'apparecchiatura più opportune.

I migliori saluti.

G.Natta

21 Marzo 1960

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto di Ricerche
" G. D o n e g a n i "
N O V A R A

Prot.N.288/rl

p.c. Ing.P.Giustiniani

Egregio Ingegnere,

La ringrazio della Sua lettera del 15 u.s. e delle notizie relative alle prove per la produzione di dimetilchetene a partire da acido isobutirrico.

Le confermo che ci interesserebbe avere dei campioni, anche piccoli, di dimetilchetene preparato da acido isobutirrico, per esaminare se il prodotto così ottenuto non presenta difficoltà nella sua polimerizzazione.

I migliori saluti.

G.Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/3/1960

IST... INDUST...
18 MAR 1960
R 288

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Chiarissimo Professore,

le prove di produzione del dimetilchetene a partire dall'acido isobutirrico vengono attualmente effettuate assorbendo il dimetilchetene in anilina e pesando l'isobutirranilide formatasi. Ciò per avere risultati quantitativi precisi e per evitare di trattare un prodotto fortemente tossico ed estremamente sensibile all'ossigeno dell'aria.

L'apparecchiatura di reazione lavora sotto vuoto ed eventuali imperfezioni di tenuta, non improbabili in una apparecchiatura sperimentale soggetta a continue modifiche, permetterebbero l'entrata di aria e la formazione del perossido del dimetilchetene, che esplode con grandissima facilità allo stato secco.

Per questi motivi non disponiamo al momento di dimetilchetene, ma per inviarLe i piccoli quantitativi che Le servono provvederemo subito a prepararlo.

Distinti saluti.

Cam. di Comm. 48164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705 - Telegrammi GABBROCHIMICA-NOVARA

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 18/3/1960

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
18 MAR 1960
R 287

Egregio Signor
Ing. BARTOLOMEO ORSENI
Direttore SPES

p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI
→ • Prof. GIULIO NATTA
• Ing. GIUSEPPE DE VARDA

vedi anche N. 302 (Ades)

Oggetto: Brevetto Eastman Kodak 2.877.413

Egregio Ingegnere,

si riferisco alla pregiata Sua del 7 gennaio u.s. inviatami per conoscenza, e facile seguito alla mia del 18/1 con la quale Le ho inviato una nota che puntualizzava la situazione circa il brevetto Eastman Kodak n° 2.877.413.

Insieme alla presente Le invio una relazione riguardante la verifica sperimentale del brevetto e le conclusioni che ne sono state dedotte.

Come potrà rilevare, il fluoruro di sodio non incrementa l'attività del catalizzatore formato da Al, AlCl3 e TiCl4 e i rendimenti riscontrati sono molto inferiori a quelli dichiarati.

Al e AlCl3, in sospensione idrocarburica ed in presenza di olefine, danno luogo ad un complesso di alluminio diclorito che con l'aggiunta di titanio forma il catalizzatore di polimerizzazione. Operando però secondo le modalità descritte nel brevetto, la maggior parte del cloruro di alluminio non viene trasformato e per tale motivo non solo si hanno bassi rendimenti del catalizzatore in polimero solido, ma anche notevoli quantità di prodotti oleosi che nella polimerizzazione del propilene costituiscono addirittura la totalità del prodotto.

Concludendo, il brevetto Kodak che in teoria potrebbe rappresentare un ostacolo ai brevetti delle nostre società può in pratica considerarsi di valore trascurabile. Restano invece validi i ns. brevetti F.168 e F.377, in particolare quest'ultimo che, partendo da un sistema diffuso, hanno raggiunto risultati di interesse applicativo.

Con i migliori saluti.

1 all.

(A61 - 6000 - 8.59

17 Marzo 1960

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto di Ricerche
" G. D o n e g a n i "
Novara

/rl

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto dell'invio del $VOCl_3$ da Lei annunciatomi in data 12.3.

I migliori saluti.

G.Natta

Istituto di Ricerche
"G.Donegani"

Novara, 14 Marzo 1960

Dott. A.RUBINO
/ef

Eastman Kodak Co. Brevette U.S.A. N° 2.899.413, 11 Agosto 1959.
Priorità U.S.A. 26 Gennaio 1956

Riassunto del brevetto

L'invenzione consiste in un miglioramento del processo rivendicato nel brevetto U.S.A. N° 559.537 (priorità U.S.A. 17-1-1956) nel quale veniva descritto un catalizzatore di polimerizzazione per le monoolefine, costituito da tre componenti quali il tetracloruro di titanio, il cloruro di alluminio, e l'alluminio metallico in polvere, ed in cui il rapporto AlCl3/Al variava da 1 : 10 a 2 : 1.

Nel brevetto in oggetto la Kodak rivendica un procedimento che aumenta da 4 a 5 volte la velocità di reazione aggiungendo ai tre un quarto componente, costituito da un fluoruro alcalino e preferibilmente da fluoruro di sodio. I rapporti NaF/Al possono variare da 1 : 1 a 10 : 1 e preferibilmente viene usato un rapporto di 6 : 1. I rapporti fra il composto di titanio e l'alluminio possono variare da 1 : 10 a 10 : 1 e di preferenza da 1 : 1 a 2 : 1. Al posto degli alogenuri di titanio possono essere impiegati gli alcoolati di titanio. Non è conosciuta la natura del catalizzatore.

La temperatura di reazione può variare da 20 a 200°C. e la pressione da 0 a 1400 kg/cm^2 ma si preferisce operare tra 90° e 120°C e tra 14-35 kg/cm^2.

Per i polietileni, la cristallinità determinata ai raggi X è 80-90% e la viscosità intrinseca determinata in tetralina a 145°C varia tra 0,5 e 5.

La cristallinità del polipropilene è del 75-80%, ma non è specificato come viene determinata.

Nei quattro esempi riportati per la polimerizzazione del-

l'etilene, e nell'unico esempio descritto per il propilene il solvente adoperato è l'eptano ed il catalizzatore è costituito da Al, $AlCl_3$, NaF, $TiCl_4$.

Nell'esempio N° 3 per il politene, in cui sono riportati i migliori risultati, i dati sono i seguenti:

Catalizzatore: Al = g 0,54, $AlCl_3$ = g 5,3, NaF = g 5, $TiCl_4$ = g 3,8
$AlCl_3$: Al : $TiCl_4$: NaF = 2:1:1:6

Solvente : 250 cc di eptano

Temperatura : 110°C

Pressione : 21-35 kg/cm^2

Tempo : 2 ore

Politene ottenuto: g 522 al 90% di cristallinità

Oli : assenti.

I rendimenti del catalizzatore sarebbero perciò i seguenti:

g Polimero/g $TiCl_4$/h = ca 68

g Polimero/g catalizzatore totale/h = ca 18

g Polimero/g catalizzatore escluso NaF/h = ca 27.

Per dimostrare l'esaltazione dell'attività catalitica apportata dal NaF nell'esempio N° 1 si opera esattamente come nell'esempio N° 3 in assenza però di NaF.

Le quantità di predotte ottenute sono in queste case:

Politene : g 109
Oli : assenti.

I rendimenti del catalizzatore sarebbero:

g Polimero/g $TiCl_4$/h = 14,7

g Polimero/g catal.tot./h= 5,65

Nell'esempio N° 2 vengono variati i rapporti tra i costituenti il catalizzatore ed i dati sono i seguenti:

Catalizzatore: Al = g 0,54, $AlCl_3$ = g 1,3, $TiCl_4$ = g 2,84, NaF = g 1,26
$AlCl_3$: Al : $TiCl_4$: NaF = 1:2:1,5:3.

Solvente : 250 cc eptano

Temperatura : 90°C

Pressione : 14-42 kg/cm^2

Tempo : 6 ore

Polietene : g 448

g Polimero/g $TiCl_4$/h = 26,2

g Polimero/g cataliss.tot./h = 12,7

g Polimero/g cataliss.escluso NaF/h = 15,9

Nell'unico esempio riportato per la polimerizzazione del propilene, quello N° 4, i dati sono i seguenti:

Catalizzatore: Al = g 1, $AlCl_3$ = g 5,3, NaF = g 3,1, $TiCl_4$ = g 1,9
$AlCl_3$: Al : $TiCl_4$: NaF = 4:3,7:1:7,4.

Solvente : 500 cc eptano

Temperatura : 90°C

Pressione : 14-21 kg/cm^2

Tempo : 5 ore

Polipropilene: g 237 al 75-80% di cristallinità

g Polimero/g $TiCl_4$/h = 25

g Polimero/g cataliss.tot./h = 4,2

g Polimero/g cataliss.escluso NaF/h = 5,8

Esame del brevetto

Abbiamo verificato sperimentalmente gli esempi sopra citati dal brevetto, riproducendo le condizioni prescritte dalla richiedente. Le prove sono state effettuate impiegando una autoclave oscillante a scosse, in acciaio inox, della capacità di l l. Le sostanze impiegate, previamente controllate, sono risultate tutte di una purezza superiore al 99%.

Riportiamo qui di seguito i risultati ottenuti:

Prova n° K_3E_3 (Esempio N° 3 del brevetto; prova in presenza di NaF, con $AlCl_3$: Al = 2:1)

- Polietilene solido ottenuto: g 15,8
- Olii ottenuti : g 5,3

La quantità di politene solido ottenuto è perciò risultata appena il 3,2% di quella denunciata dal brevetto. Si è avuta inoltre la formazione di prodotto oleoso (dichiarato assente nel brevetto) che è il 25,6% del prodotto totale ottenuto.

Prova n° K_2E_3 (Esempio N° 1 del brevetto; prova in assenza di NaF, con $AlCl_3$: Al = 2:1

- Polietilene solido ottenuto: g 17,6
- Olii ottenuti : g 15,5

La quantità di politene solido ottenuto è stata il 16,1% di quella dichiarata dal brevetto. La formazione di oli èbstata il 46,8% del prodotto totale.

Prova n° K_2E_4 (Esempio N° 2 del brevetto; prova in presenza di NaF con $AlCl_3$: Al = 1:2)

- Polietilene solido ottenuto: g 15
- Olii ottenuti : g 3,6

La quantità di politene solido è risultata il 3,3% di quella denunciata dal brevetto. La quantità di oli formatisi è stata il 19,3% del prodotto totale ottenuto.

Prova n° K_4P_1 (Esempio N° 4 del brevetto; l'unico per il propilene)

- Polipropilene solido: assente
- Olii ottenuti : g 177

Contrariamente a quanto dichiarato nel brevetto, secondo il quale dovevano ottenersi g 237 di polimero solido al 75-80% di cristallinità, sono stati invece ottenuti soltanto degli oli.

Conclusioni

Dalle prove sperimentali da noi effettuate seguendo le istruzioni riportate nel brevetto Kodak si devono de - durre le seguenti conclusioni:

- Il fluoruro di sodio non incrementa l'attività del ca talizzatore formato da Al, $AlCl_3$ e $TiCl_4$.
- I rendimenti del catalizzatore, dichiarati dal brevet te, sono molto lontani dalla realtà.

  Nella polimerizzazione dell'etilene essi risultano ca il 3% di quelli dichiarati per il catalizzatore formato con NaF, ed il 16% per quello formato senza NaF.

  Nella polimerizzazione del propilene addirittura non si ha formazione di polimero solido, ma esclusivamente di oli.

La natura del catalizzatore di polimerizzazione non illu strata dal brevetto Kodak è da noi conosciuta. Infatti, senza essere a conoscenza del ritrovato della Kodak, in data 12-7-1956, abbiamo depositato la domanda di brevet- te F168 in cui abbiamo rivendicato un catalizzatore di polimerizzazione per le monoolefine, costituito essenzial mente da $AlCl_3$ ed Al nel rapporto di 1:2 e da un composto di un metallo di transizione del IV, V e VI gruppo del si stema periodico ($TiCl_4$, $TiCl_3$, $VOCl_3$). I rendimenti di questo catalizzatore nella polimerizzazione dell'etilene erano dello stesso ordine di quelli ottenuti nelle prove sperimentali riportate nel presente rapporto.

In seguito al proseguimento dei nostri studi, in data 29-10-1956, abbiamo dipositata la domanda di brevetto F177, in cui un catalizzatore formato con le stesse so - stanze rivendicate nella precedente domanda, ma di mag - giore attività, veniva preparato in due stadi: $AlCl_3$ ed Al nel rapporto di 1:2 venivano posti a reagire in pre - senza di eptano e di 0,5-1% di HCl, calcolato sulla quan tità di $AlCl_3$ impiegata, alla temperatura di 100-200°C e sotto pressione di etilene (80 atm). Il cloruro di al- luminio e l'alluminio in polvere passavano in soluzione per ca il 95% od oltre. Ad una aliquota della soluzione

così ottenuta veniva poi aggiunta una adeguata quantità del sale del metallo di transizione. I rendimenti del catalizzatore (pur non impiegando NaF) risultavano nella polimerizzazione dell'etilene dello stesso ordine di quelli dichiarati nel brevetto Kodak.

I due brevetti F168 ed F177 sono stati estesi in 9 Stati (U.S.A. compresi) e sono stati illustrati nel nostro rapporto riservato n° 14.

La reazione tra cloruro di alluminio, alluminio metallico ed etilene, in presenza di un solvente idrocarbonico come l'eptano, porta essenzialmente alla formazione di monocloruro di alluminio dietile secondo la reazione:

$$AlCl_3 + 2\ Al + 6\ C_2H_4 + 3\ H_2 \longrightarrow 3\ AlCl(C_2H_5)_2$$

L'idrogeno necessario alla reazione viene fornito da un processo di dismutazione e deidrogenazione che subisce l'eptano in presenza di $AlCl_3$ a temperatura dell'ordine di 100°C.

Questo procedimento risulta sin'ora il più economico fra quelli conosciuti per la preparazione di monocloruro di alluminio dietile.

L'ulteriore messa a punto del procedimento ci ha portati ad ottenere elevati rendimenti del catalizzatore che nella polimerizzazione dell'etilene raggiungono: 70 g di polimero per grammo di catalizzatore e per ora di reazione; questi rendimenti sono tre volte superiori a quelli denunciati dal brevetto Kodak, e praticamente non si ha formazione di polimeri oleosi che risultano inferiori allo 0,5% del polimero totale ottenuto.

Per quel che riguarda la polimerizzazione del propilene seguendo le modalità riportate dal brevetto Kodak è inevitabile che si abbia soltanto la formazione di oli che è catalizzata dal $AlCl_3$ rimasto inalterato, con una velocità di reazione molto più elevata che nella polimerizzazione dell'etilene.

Operando invece secondo i nostri brevetti F168 e F177 con un rapporto $AlCl_3$:Al = 1:2, il tricloruro di alluminio viene totalmente trasformato in monocloruro di alluminio dietile e si ottengono sostanzialmente polimeri solidi del propilene.

Tali sistemi catalitici sono stati però soppiantati da quello formato da $TiCl_3$ + C_5H_5N + $Al(C_2H_5)_3$ che è di attività e stereospecificità di gran lunga maggiori.

10 Marzo 1960

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N o v a r a

Prot.N.231/rl

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto dell'invio, da Lei annunciatomi, di gr.400 di VCl_4.

Molti cordiali saluti.

G.Natta

9 Marzo 1960

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto di Ricerche
"G. D o n e g a n i"
N O V A R A

p.c.Ing.P.Giustiniani

Prot.N.241/rl

Egregio Ingegnere,

desidero informarLa che le nostre prove di polimerizzazione del dimetilchetene stanno procedendo favorevolmente. Sarebbe ora interessante poter meglio valutare le proprietà di questi polimeri che presentano interesse per la temperatura elevata di fusione dei polimeri cristallini ottenuti.

Nel caso che Lei avesse a disposizione del dimetilchetene (od il suo dimero) ottenuto nelle prove di preparazione da acido isobutirrico, sarebbe per noi molto utile esaminare questo prodotto, anche nel caso che si trattasse soltanto di quantitativi dell'ordine di alcune decine di grammi.

RingraziandoLa, Le invio i migliori saluti.

G.Natta

1 marzo 1960

Ing.G.Marullo
Direttore Istituto di Ricerc
"G.Donegani"
N o v a r a
p.c.Ing.P.Giustiniani

ns.rif.181/eg

Egregio Ingegnere,,

La ringrazio delle notizie che mi ha dato relative alla produzione di dimetilchetene dall'acido butirrico.

Sebbene i risultati ottenuti non siano per ora tali da consentire una produzione economica di dimetilchetene, cionondimeno li ritengo interessanti come dati di carattere orientativo e tali da ~~poter~~ giustificare l'esplorazione sistematica delle temperature e delle velocità, eventualmente in presenza di piccole quantità di sostanze aventi un'azione catalitica o stabilizzante sul dimetilchetene.

Le sarò grato se vorrà darmi ulteriori notizie sulla prosecuzione delle prove.

Migliori saluti.

G.Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 24 febbraio 1960

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 26 FEB 1960 *
B 181

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

e p.c. Sig.Ing.Giustiniani
Amministratore Delegato
Sede

Chiarissimo Professore,

in seguito alla Sua precedente lettera, avevo dato disposizioni per iniziare subito un'indagine sulla possibilità di ottenere il dimetilchetene dall'acido isobutirrico.

I risultati finora ottenuti si possono riassumere come segue :

1- Nelle stesse condizioni di reazione adottate per la pirolisi dell'acido acetico a chetene (700-750°) l'acido isobutirrico si decompone in gran parte in prodotti gassosi.

2- A temperature inferiori a 600° si ricupera quasi tutto l'acido inalterato.

3- A temperature intorno a 630-650° si sono ottenute rese intorno al 40% con conversioni del 15% e rese intorno al 50% con conversioni del 10%.

Questi dati hanno naturalmente carattere orientativo. Occorrerà un'esplorazione sistematica delle temperature e delle velocità di passaggio per arrivare a determinare le condizioni optimum di resa e conversione.

Gradisca i miei migliori saluti.

(G. Marullo)

23 Febbraio 1960

Egr.Ing.G.MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse inviarmi g 500 di Vanadio tetracloruro, che ci occorrono per alcune ricerche in corso.

I migliori saluti e ringraziamenti anticipati.

G.Natta

18.2.1960

Egr.Ing.M.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N o v a r a
p.c. Ing.P.Giustiniani

Prot.N.145/rl

Egregio Ingegnere,

facendo seguito ad una mia precedente lettera Le sarei molto grato se Lei potesse darmi notizie sulla possibilità di produzione del dimetilchetene.

Come già Le ho accennato a voce, otteniamo per polimerizzazione del dimetilchetene, dei prodotti cristallini che sembra possano presentare un notevole interesse a causa del loro alto punto di fusione. La possibilità di produzione pratica dipende dal costo del monomero. Poichè Ferrara può produrre facilmente dell'acido isobutirrico dai sottoprodotti della produzione dell'aldeide n-butirrica, può presentare un notevole interesse un processo analogo a quello che consente di ottenere il chetene da acido acetico.

In attesa di Sue notizie in proposito, Le invio i migliori saluti.

G.Natta

22 Gennaio 1960

Egr.Dr.Ing.G.MANULLO
Direttore Istituto di Ricerche
" G. Donegani "
N O V A R A

Prot.N.30/rl

Egregio Ingegnere,

ho ricevuto il campione di dichetene non stabilizzato, di cui La ringrazio moltissimo.

Molti cordiali saluti.

G.Natta

Istituto di Ricerche
"G.Donegani"

Novara, 7 Gennaio 1960

NOTA PER IL SIG. ING. P.GIUSTINIANI

e p.c.

S E A Z
POLYMER
S E I D

S E P S
→Sig. Prof. G.NATTA

I P O A Z O T I D E

Il procedimento di preparazione dell'ipoazotide a partire da acido nitrico ed anidride solforosa è descritto dettagliatamente nella nostra relazione n° 710. Questo metodo, che presenta il grave inconveniente di dare un ingombrante sottoprodotto: acido solforico inquinato di acido nitrico, è applicabile solo se necessitano modesti quantitativi di N_2O_4.

Molto più interessante per forti produzioni di N_2O_4, dato che non coinvolge l'impiego di intermedi e l'ingombro di sottoprodotti, è la via seguita nel processo Fauser per la sintesi di acido nitrico concentrato. Essa si basa sull'ossidazione dell'ammoniaca con i bruciatori normali, sul successivo raffreddamento a -10°C dei gas nitrosi, sull'assorbimento del N_2O_4 in acido nitrico concentrato e sulla distillazione del N_2O_4 dall'acido.

Inoltre per produzioni di ipoazotide si presta molto, dal punto di vista economico, poichè si tratta di utilizzazione di sottoprodotto, la via applicata dalla Solvay americana, citata nel promemoria del Sig. Amministratore Delegato del 29 dicembre u.s. Secondo questa ultima via, l'ipoazotide si ottiene attraverso l'ossidazione del cloruro di nitrosile sottoprodotto nell'attacco del cloruro di sodio con acido nitrico. La reazione :

$$2NOCl + O_2 = N_2O_4 + Cl_2$$

è già nota fin dal 1942 (brevetti della Solvay) ed è quindi di dominio pubblico.

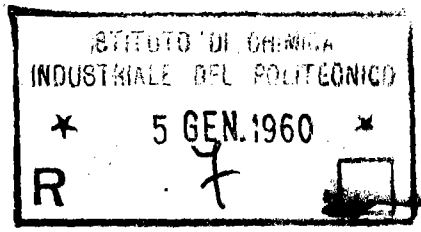
Noi abbiamo studiato il processo di attacco dei cloruri alcalini con HNO_3, trasferendolo al caso più interessante del cloruro di potassio, anzichè di sodio, e con l'obiettivo di ossidare il cloruro di nitrosile a cloro, assorbendo contemporaneamente l'N_2O_4 nello stesso liquido di reazione.

Mentre studieremo al più presto l'ossidazione del cloruro di nitrosile intesa a produrre anche ipoazotide, sarà per intanto nostra cura di produrre 2-3 Kg di N_2O_4, che pensiamo di poter consegnare all'Istituto diretto dal Prof. Natta entro sabato 9 corrente.

Distinti saluti.

S E A S	CM/mf	NOTA PER IL SIG.ING.P. GIUSTINIANI	DATA 4/1/1960

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
5 GEN.1960
R 7



p.c. Istituto Ricerche "G.Donegani"
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
Sig.Prof.Natta-Scuola di Chimica Industriale del Politecnico
P.zza Leonardo da Vinci -Milano

IPOAZOTIDE

A Sua G/ab del 29.12.1959

Il problema della produzione dell'ipoazotide venne da noi preso in esame nel 1953 allorchè si trattò di fornire questo prodotto ai Ministeri della Marina e dell'Aeronautica.

Il na/ procedimento si basa sulla reazione fra acido nitrico a 36 Bé, SO2 ed ossigeno. Si recupera, come sotto prodotto, acido solforico a 50 Bé che può essere impiegato nella produzione del solfato ammonico.

Il procedimento può, conseguentemente, essere ubicato in uno degli stabilimenti del na/ Settore trovandosi negli stessi sia le materie prime occorrenti, sia la possibilità di utilizzare l'acido solforico ottenuto.

L'impianto è molto semplice in quanto consta essenzialmente di una torre di reazione nella quale si introducono i reattivi: dal basso di detta torre si scarica l'acido solforico a 50 Bé mentre dall'alto escono i vapori di ipoazotide che si condensano e si raccolgono.

Si produssero nel 1953 circa 10 qli di ipoazotide; la produzione venne poi arrestata perchè non fu più possibile collocare il prodotto per il quale non si prospettavano altri usi.

L'arresto della produzione interruppe anche le na/ prove e pertanto non potemmo più completare lo studio. Esso tuttavia potrebbe essere ripreso facilmente data la semplicità dell'impianto e potendosi recuperare, attraverso i na/ cicli di lavorazione, sia l'acido solforico, sia l'ipoazotide ottenuti.

Nella ripresa dello studio, essendo ormai già definito il ciclo di lavorazione, si dovrebbe curare principalmente la messa a punto dei rendimenti e la scelta dei materiali più appropriati per la costruzione delle apparecchiature.

Distinti saluti.

* SETTORE AZOTO *

L. Merli

Mod. UGEN 20

13 Gennaio 1960

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche
" G.Donegani "
N O V A R A

Prot.N.21/rl

Egrégio ingegnere,

Le confermo che ho ricevuto il campione di tetrapoazotide pura da Lei inviatomi in data 9 u.s., per disposizione dell'Ing.Giustiniani, di cui La ringrazio.

I migliori saluti.

G.Natta

Donegani

13.1.1960

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La ringrazio per il Suo invio di VCl_3 e mi scuso per il continuo disturbo che Le do.

Molti cordiali saluti.

G.Natta

9 Gennaio 1960

Egr.Ing.G.MARULLO
Direttore Istituto "Donegani"
N O V A R A

/rl

Egregio Ingegnere,

con riferimento a quanto si è convenuto nella riunione di ieri presso l'Ing.Giustiniani, Le confermo che un problema di notevole interesse per noi è la possibilità di produrre il dimetilchetene per disidratazione dell'acido isobutirrico. Dato che Lei possiede una notevole esperienza sulla produzione del chetene da acido acetico, Le sarei molto grato se potesse esaminare la produzione del dimetilchetene da acido isobutirrico. Probabilmente la reazione potrà aver luogo a temperatura leggermente più bassa di quella del chetene da acido acetico, data la mobilità dell'idrogeno legato ad un atomo di carbonio terziario. La informo che la reattività con acqua del dimetilchetene è minore di quella del chetene.

Le sarei grato se Lei potesse confermarmi se il Suo Istituto potrà occuparsi del problema.

I migliori saluti.

G.Natta

24 Novembre 1959

Egr.Sig.Ing. G.Marulle
Istituto di Ricerche G.Donegani
N O V A R A

1166

e p.c. : Sig.Ing. F.Giustiniani
S e d e

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto per l'invio dei campioni di alchilvinileteri, indicati nella Sua lettera dell' 11 Novembre .

Abbiamo in corso le prime prove di polimerizzazione di questi monomeri e non appena avremo qualche risultato preciso e dovremo presentarvi la necessità di disporre di altro monomero, mi metterò senz'altro in contatto con Lei.

Con i migliori saluti.

(prof. G.NATTA)

/ds

24 Novembre 1959

Egr.Sig.Ing. G.Marullo
Istituto Ricerche G.Donegani
Novara

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se Lei potesse farci inviare un certo quantitativo (500 grammi ca.) di tricloruro di vanadio.

Questo prodotto ci dovrebbe servire per la preparazione di vanadio esa-carbonile.

A questo scopo si sono dimostrati molto adatti i campioni di VCl_3 preparati per riduzione con zolfo, che Lei ci aveva fornito alcuni mesi or sono.

Ringraziandola, Le invio i migliori saluti.

(prof. G.NATTA)

/ss

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI,,

Novara, 7/10/1959

Ill.mo Prof. G. NATTA

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
DEL POLITECNICO

Piazza Leonardo da Vinci, 32

MILANO

Oggetto:

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
- 8 OTT. 1959
R

Vs.Prot.N.1047/rl del 5 Ottobre 59

Donegani

Caro Professore,

I Sigg. Hidaka, Nishioka e Koide, mi hanno espresso la loro soddisfazione per essere stati ricevuti personalmente da Lei e io a mia volta La ringrazio per la cortese accoglienza loro riservata. Tali Signori rientreranno in Giappone verso la metà del mese corrente, pertanto non avranno più occasione di disturbarLa ulteriormente.

Molti cordiali saluti.

Luigi Faucitano

6 Ottobre 1959

Egr.Ing.G.MARULLO
Direttore Istituto di
Ricerche "G.DONEGANI"
N O V A R A

Prot .N.1075/rl

Egregio Ingegnere,

La ringrazio sentitamente per le Sue gentili lettere del 5 u.s. e per l'invio dei due campioni di $CrCl_3$ e dell'etere vinilcetilico.

La prego di scusarmi per il continuo disturbo che Le arreco. RinnovandoLe i più vivi ringraziamenti, Le invio molti cordiali saluti.

G.Natta

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 25/5/1960

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna Le ho fatto spedire a mezzo corriere i seguenti campioni :

VCl_4 : g 600
VCl_3 : g 350 (ottenuto per riduzione con S)

E' in corso la preparazione degli altri prodotti richiesti, che Le saranno spediti al più presto.

Gradisca i migliori saluti.

(G. Marullo)

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 1/6/1960

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
- 6 GIU. 1960
R

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna ho provveduto a farLe spedire un campione di g 160 di VCl_3 come da Sua richiesta.

Il prodotto è stato ottenuto per decomposizione di VCl4 in assenza di zolfo.

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 10/5/1960

ISTITUTO ... INDUSTRIALE ...
* 12 MAG 1960 *
R 509

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla pregiata Sua del 5 corrente.

Ho letto con interesse le notizie che Ella mi ha comunicato sulle prove di polimerizzazione del dimetilchetene grezzo da noi inviatoLe.

Ritengo utile l'incontro da Lei proposto e manderò a Milano il dott. Perazzoni, che si occupa dell'argomento. Una data per noi conveniente è il 19 maggio, ore 15.

Con i migliori saluti:

rispondere - si - si incontrerà con Rif. Massari

Camera di Commercio 48164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2000 - 1.60

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 31/3/1960

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
4 APR. 1960
R

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO -

e p.c.Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Chiarissimo Professore,

facendo seguito alla mia del 29 corrente, mi pregio inviarLe un secondo campione di dimetilchetene monomero grezzo, che dovrebbe consentire di stabilire se le impurezze presenti sono dannose alla polimerizzazione.

Con i migliori saluti :

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 29/3/1960

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
29 MAR 1960
R 335

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO -

e p.c. Sig.Ing. PIERO GIUSTINIANI

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe un campione di dimero del dimetilchetene, preparato a partire da acido isobutirrico. Se necessario, Le faremo avere anche il monomero grezzo, in recipiente mantenuto a bassa temperatura.

Le ultime prove fatte hanno dato il seguente risultato: resa 56%, trasformazione ca. 50%. Stiamo studiando opportune modifiche alle condizioni di reazione ed all'apparecchiatura per migliorare la resa.

Gradisca i migliori saluti.

(G. Merulla)

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 12/3/1960

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 15 MAR 1960 *
R

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna ho provveduto a farLe spedire un campione di 950 g. di VOCl3, come da Sua richiesta del 3 corrente.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 4/3/1960

INDIC
9 MAR 1960
R 231

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto Chimico
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna Le ho inviato a mezzo corriere gr. 400 di VCl_4, come da ultimo Suo richiesto.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 26/2/1960

INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
- 1 MAR 1960
R

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna ho provveduto a inviarLe gr. 400 di VCl_3, a completamento della Sua ultima richiesta.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

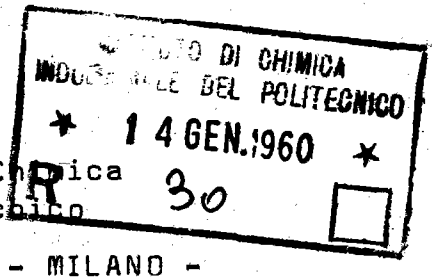
(AB) - 2000 - 6.59

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 14/1/1960



Chiarissimo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

come da accordi presi con il Dott. Greppi, mi pregio inviarLe un campione di dichetene non stabilizzato.

Per quel che riguarda il dimetilchetene, provvederemo a prepararlo con la medesima apparecchiatura impiegata per il chetene, partendo da acido isobutirrico.

Gradisca i miei migliori saluti.

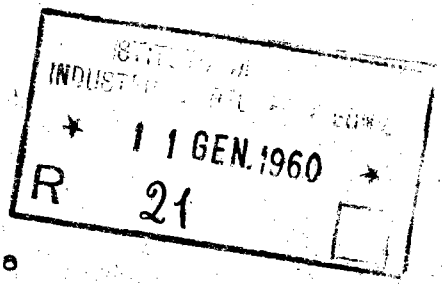
(G. Marullo)

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 9/1/1960



Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

come da disposizioni del Sig. Ing. Giustiniani mi pregio inviarLe un campione di ipoazotide pura di circa Kg 2,500.-

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 31/12/1959

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 7 GEN. 1960 *
R

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data di ieri ho provveduto a inviarLe 250 gr. di VCl_3.

Quanto prima Le farò completare la fornitura di 500 gr., come da Sua richiesta del 24 novembre u.s.-

Distinti saluti.

Zingagnone
sv.

Camera di Commercio 48164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2000 - 6.59

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 11/11/1959

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 12 NOV. 1959 *
R 1166

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

e p.c.
Sig. Ing. PIERO GIUSTINIANI

Chiarissimo Professore,

Le invio un campione di g 200 di etere vinilico dell'alcole ottadecilico.

In precedenza Le avevo inviato g 200 di etere vinilico dell'alcole dodecilico e g 170 di etere vinilico dell'alcole esadecilico.

La prego di volermi precisare se Ella ha ancora necessità di questi composti in modo che io possa provvedere.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 7/10/1959

* 7 OTT 1959 *

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

Le faccio pervenire un secondo campione (g 80) di etere vinilcetilico. Il prodotto ha un titolo del 95%.

Le invio inoltre, come da Lei richiestomi, g 1000 di $VOCl_3$.

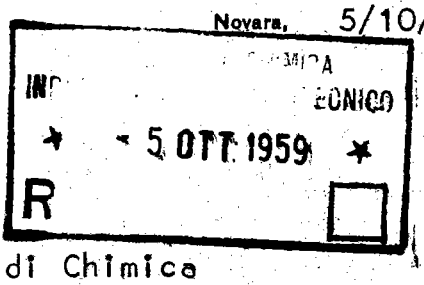
Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 5/10/1959



Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

come da Sua richiesta mi pregio inviarLe un primo campione di $CrCl_3$.

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI,,

Novara, 5/10/1959

Oggetto:

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* - 5 OTT 1959 *
R 1075

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

Le faccio pervenire un primo campione di etere vinil-cetilico.

Il prodotto è stato preparato secondo il procedimento di Reppe (DP 584840) da alcol cetilico Carlo Erba RP. Il grezzo, a titolo 71%, è stato purificato per tripla estrazione con metanolo arrivando così ad un prodotto al 91% (Anal.Chem. 1948-20-672).

Conto di fornirLe altri campioni non appena potrò disporre degli alcoli puri che ho ordinato e che sto facendo preparare con il processo Ziegler.

Distinti saluti.

Cam. di Comm. 48164 - Casella postale 148 Novara - Telefoni 24701 - 24702 - 24703 - 24704
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

5 Ottobre 1959

Egr.Ing.G.Fauser

Istituto di Ricerche
" G.Donegani "

Prot.N.1047/rl

N O V A R A

Caro Ingegnere,

Desidero informarLa che mercoledì scorso ho avuto la visita dei Sigg.Hidaka, Nishioka e Koide, che Lei mi aveva preannunciato.

Mi è dispiaciuto non averli potuti vedere più a lungo a causa di impegni precedenti, ma spero di avere la possibilità di incontrarli di nuovo prima che lascino definitivamente l'Italia. Io partirò per la Germania alla fine di questa settimana e prevedo di tornare verso la fine di questo mese od ai primi di Novembre. Al mio ritorno mi metterò in contatto per fissare un altro appuntamento.

Molti cordiali saluti.

G.Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 25/9/1959



Chiar.mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore dell'Istituto di
Chimica Industriale del
Politecnico di

- MILANO -

ore 18

Caro Professore,

i Signori :

Hidaka - Capo-Sezione Progettazione della Nissan Chemical Industries - Tokio

Nishioka - Funzionario della Sezione Progettazione della suddetta Società

Koide - Dirigente della Società Yokohama Gum

desidererebbero conferire con Lei in merito alle applicazioni tecniche del polipropilene, preferibilmente il 30 corrente oppure il 1° ottobre prossimo.

Le sarò grato se Lei potrà ricevere personalmente i predetti signori oppure indirizzarli ad uno dei Suoi collaboratori.

In caso affermativo La prego di voler indicare l'ora all'Ufficio Okura Trading Co., Via S. Paolo - Milano - tel. 798263.

Gradisca i miei più cordiali saluti.

Donegani

30/9/59

Egr.Sig.Ing. G.Marullo
Istituto di Ricerche G.Donegani
Novara

Egregio Ingegnere,

Le sarò molto grato se potrà farci avere una certo quantitativo (circa 400/500 grammi) di ossicloruro di vanadio $VOCl_3$ che noi impieghiamo per la preparazione di catalizzatori per la polimerizzazione del propilene.

Ringraziandola in anticipo, le invio i migliori saluti.

(prof. G.NATTA)

D.ssa Lamma
campione richiesto
per dr Zambelli

Daneani

22 luglio 1959

Egr.Sig.Ing. G.Marullo
Istituto Ricerche G.Donegani
Novara

Egregio Ingegnere,

Per alcune prove che abbiamo in corso presso il nostro Laboratorio Copolimerizzazioni, avremmo bisogno di un certo quantitative di vanadio tetracloruro (kg 1 circa).

Nel caso che Lei avesse disponibilità di queste predette, Le sarò molto grato se vorrà inviarcele, appena Le sarà possibile.

Ringraziandola anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

(prof. G.NATTA)

Donegani

20 Luglio 1959

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto Ricerche
" G.Donegani "
N O V A R A

Rif.N.824/rl

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto per il Suo gentile invio dei campioni di tetraioduro e tetrabromuro di zirconio.

Scusandomi per il continuo disturbo, La prego di gradire i migliori saluti.

G.Natta

Donegani

15 Luglio 1959

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto Donegani
N O V A R A

Rif.N.836/rl

Egregio Ingegnere,

Le invio, per conoscenza, allegata alla presente una relazione dei dottori G.Moraglio, W.Ghiglia, L.Motta e G.Talamini, dal titolo :

"Proprietà volumetriche e dilatometriche di alcuni polimeri di olefine".

I migliori saluti.

G.Natta

All/

Donegani

1 luglio 1959

Dott. Ing. G. Marullo
Istituto Ricerche Donegani
Soc. Montecatini - Novara

e.p.c. Ing. G. Ballabio - Dir. SEID
Ing. G. Greco - Dir. SERE

ns.rif. 791/lv

Oggetto: Analisi I.R. polibutadiene

Unisco alla presente copia di una relazione relativa a un metodo messo a punto presso questo Istituto per la determinazione della configurazione delle unità monomeriche contenute nel polibutadiene.

Il metodo differisce leggermente da quello usato da noi precedentemente e ritengo possa fornire valori più attendibili.

La Phillips ha recentemente pubblicato il suo metodo, che differisce dal nostro in quanto non tiene conto della sovrapposizione di una banda dell'1,4 cis, utilizzata a scopo analitico, con bande dovute ad unità 1,2 sindiotattiche e isotattiche.

Distinti saluti.

G. Natta

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
31 LUG 1959
R 897

Novara, 29/7/1959

Donegani

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla preparazione di campioni di eteri vinilici degli alcoli esadecilico ed ottodecilico che l'ing. Giustiniani mi ha richiesto per Lei.

Conto di poterLe fare avere questi prodotti nella prima decade di settembre, in quanto l'Istituto resterà chiuso dal 1° al 18 agosto. Oltre a ciò, siamo per il momento sprovvisti degli alcoli in questione avendo fornito la serie completa a SEPI per prove.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48184 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(AB) - 2000 - 11.58

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 9/7/1959

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
11 LUG 1959
R 824

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

come da Sua richiesta, Le invio circa 100 gr. rispettivamente di tetraioduro e tetrabromuro di zirconio.

Le faccio presente che questi prodotti sono conservati sotto vuoto in recipienti di vetro chiusi alla fiamma.

Distinti saluti.

D.Morero, A.Santambrogio, L.Porri, F.Ciampelli

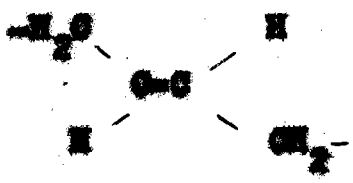
Analisi infrarossa di polibutadieni ottenuti per sintesi stereospecifica.

La possibilità di ottenere, mediante sintesi stereospecifiche, polibutadieni contenenti altissime percentuali di unità 1,4 trans, 1,4 cis, oppure 1,2, ha permesso di mettere a punto un metodo infrarosso per la determinazione dei diversi tipi di insaturazione in polibutadieni a composizione qualsiasi.

Questo metodo usa a scopo analitico le bande a 10,34, a 10,96÷ 10,98, 13,50÷13,65 micron, che provengono dalla deformazione fuori del piano dei legami =C-H nelle unità 1,4 trans, 1,2 e 1,4 cis rispettivamente.

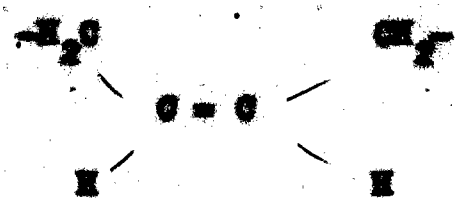
Introduzione

Il butadiene, polimerizzato con metodi di catalisi stereospecifica messi a punto particolarmente nel nostro Istituto, può dare origine a quattro tipi diversi di polibutadieni altamente cristallini: il polibutadiene 1,4 trans [1] che contiene la quasi totalità delle unità monomeriche con la configurazione:

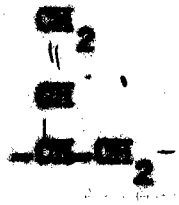


il polibutadiene 1,4 cis[2] in cui le unità monomeriche possiedono la configurazione

./.



i polibutadieni 1,2 isotattico ed 1,2 sindiotattico [3] costituiti entrambi da unità monomeriche del tipo



ma differenti tra di loro per la diversa configurazione sterica degli atomi di carbonio terziari della catena.

E' stato possibile inoltre ottenere, con i recenti metodi di catalisi, polibutadieni a contenuti variabili nei diversi tipi di insaturazione; ciò ha posto il problema di disporre di un metodo accurato per conoscere la loro composizione.

I metodi noti in letteratura per la determinazione dei diversi tipi di unità monomeriche dei polibutadieni non si sono rilevati sufficientemente precisi, per il fatto che i diversi autori non ebbero sinora a disposizione, per la scelta delle bande analitiche ed il calcolo dei coefficienti di assorbimento, standard opportuni, quali i polibutadieni a elevatissimo tenore in ciascuno dei diversi tipi di insaturazione, recentemente preparati.

R.R.Hampton [4] ha usato come bande analitiche per l'analisi dei polibutadieni quelle a 10,35, 11,0 e 13,80 microns, cercando di migliorare con successive approssimazioni i coefficienti di assorbimento calcolati dai polimeri a sua disposizione, che non erano però

molto rischi in un determinato tipo di insaturazione.

J.L.Binder[5] ha invece usato a scopo quantitative gli assorbimenti a 10,35, 11,0, e 14,70 microns, scegliendo quest'ultima banda come caratteristica delle unità 1,4 cis.

W.S.Richardson[6] non effettuava invece una analisi diretta delle unità 1,4 cis, che, nel metodo da lui impiegato, venivano determinate per differenza a 100, mentre per la determinazione delle unità 1,4 trans ed 1,2 erano usate le lunghezze d'onda tipiche di 10,35 e 11,0 microns.

Recentemente R.S.Silas, J.Yates e V.Thornton[7] hanno pubblicato un metodo che usa, per la determinazione delle unità 1,4 cis, una funzione empirica dell'area della banda di assorbimento estesa tra i limiti 12,0 e 15,75 microns usando per il calcolo dei coefficienti di assorbimento polibutadieni a contenuto abbastanza alto in unità 1,4 trans, 1,2 e 1,4 cis.
Quest'ultimo metodo non tiene però conto del fatto che, come vedremo meglio in seguito, nella regione tra 12,0 e 15,75 microns possono cadere altre bande di assorbimento, dovute ad unità non 1,4 cis.

Scelta delle bande analitiche e determinazione dei coefficienti di assorbimento.

Per la determinazione dell'unità 1,4 trans è stata scelta la banda a 10,34 microns mentre per la determinazione delle unità polimerizzate in 1,2 ci siamo serviti della banda a 10,93 e 10,98 microns.

./.

Siccome la posizione della banda dei vinili non è rigorosamente costante, ma varia tra i limiti 10,95e 10,98 micron, la lettura della densità ottica è stata effettuata nel punto di minima trasmissione.

La banda relativa alle unità 1,4 cis a 13,50e13,65 è dissimmetrica in quanto, come dimostra lo spettro di un polibutadiene altamente 1,4 cis, sul fianco di essa verso le lunghezze d'onda maggiori esistono altri assorbimenti.

L'uso a scopo quantitativo dell'area integrata di questa banda (o di una qualsiasi funzione di essa, come nel metodo di R.S. Silas e coll.) viene pregiudicata dall'esistenza nel polibutadiene 1,2 isotattico e 1,2 sindiotattico di due assorbimenti rispettivamente a 14,40 e 15,05 micron, i quali sono soltanto in parte legati allo stato cristallino e perciò permangono, variando leggermente posizione, anche in soluzione.

L'attribuzione delle bande a 14,40 e 15,05 micron a vibrazioni del gruppo vinilico viene provata dalla polarizzazione che esse presentano all'esame in luce polarizzata di film di polibutadiene 1,2 isotattico e 1,2 sindiotattico stirati (figg. 1, 2), mentre se tali assorbimenti fossero dovuti ad una "out-of-plane deformation" dei legami C-H delle unità 1,4 cis mostrerebbero una polarizzazione opposta.

Siccome abbiamo sperimentalmente osservato che la posizione del minimo di trasmissione della banda dovuta alle unità 1,4 cis non

/2

nostri polibutadieni resta compresa tra i limiti 13,50 e 13,65 microns anche al variare del contenuto in 1,4 cis. La densità ottica viene sistematicamente letta nel punto di massimo assorbimento, come per la banda a 10,95 ÷ 10,98 microns.

I coefficienti di assorbimento sono stati determinati alle tre lunghezze d'onda considerate su polibutadieni ad altissimo contenuto nei tre diversi tipi di concatenamento, ammettendo per i campioni usati l'insaturazione teorica del 100%. Determinazioni su campioni diversi, sempre ad altissimo tenore in unità monomeriche di uno stesso tipo, hanno fornito valori coerenti per i coefficienti di assorbimento.

Il valore dei coefficienti, espressi per comodità di calcolo in $mg^{-1}.cm^{-1}.10m\mu$, è riportato nella tabella 1; in essa sono posti uguali a zero i valori dei coefficienti dell'1,4 trans a 10,98 e a 13,60 microns, in quanto essi risultano praticamente trascurabili anche ai fini di un'analisi molto accurata.(*)

(*) In alcune Note recentemente pubblicate in questa rivista (1, 2, 3) sulla preparazione dei 4 polimeri cristallini del butadiene sono stati usati a scopo analitico coefficienti di assorbimento leggermente diversi da quelli qui riportati. Ciò derivava dal fatto che le analisi venivano allora effettuate preferibilmente allo stato solido, non essendo tutti i campioni da analizzare solubili in CS_2. Il metodo qui descritto, applicabile solo a campioni solubili, dà risultati leggermente diversi da quelli riportati nelle Note citate.

./.

La procedura per la determinazione dei coefficienti di assorbimento nel caso in cui non si disponga di polimeri standard con contenuti oltre il 99% in un determinato tipo di unità monomeriche, consiste nel determinare, mediante coefficienti approssimati, i componenti presenti come tracce, leggendo la densità ottica rispetto alla linea di base, e determinando per differenza a 100 il contenuto del tipo di insaturazione preponderante. Questo procedimento, favorito dal fatto che si poteva disporre di polibutadieni a concentramento totalmente 1,4 trans (fig.3), e di polibutadieni a concentramento altamente 1,2 contenenti soltanto tracce di unità 1,4 trans (fig.4) ha fornito già dopo due approssimazioni successive valori costanti per i coefficienti di assorbimento dell'1,4 trans e dell'1,2, alle tre lunghezze d'onda di interesse analitico. Determinando poi su campioni ad altissimo contenuto in 1,4 cis, sempre con la tecnica della linea base (come si vede in fig. 5), le tracce di 1,4 trans e di 1,2, sono stati determinati i coefficienti per l'1,4 cis.

PARTE SPERIMENTALE

Apparecchiatura

L'apparecchio usato è un Perkin-Elmer mod. 21 forato di ottica in cloruro di sodio (le condizioni di registrazione impiegate a scopo quantitativo sono riportate accanto agli spettri infrarossi di figg. 3, 4, 5). Sono state usate, per le determinazioni, due cellette di 0,1007 e 0,0569 cm, il cui spessore è stato misurato densitometricamente per la prima e interferometricamente per la seconda. Sul raggio di riferimento è stata posta, in tutte le determinazioni, la cella a spessore variabile, compensando esattamente gli assorbimenti del solvente.

Avendo però notato dopo alcune misure una non perfetta linearità nella trasmissione, previa compensazione, della celletta piena di solvente puro, per evitare l'errore derivante da questo inconveniente, la densità ottica delle soluzioni per tutte le tre le bande analitiche è stata riferita non al 100%, ma alla curva di trasmissione della celletta piena di solvente puro, sempre effettuando la compensazione.

Purificazione dei campioni e preparazioni delle soluzioni.

I campioni di polibutadiene provenienti da sintesi stereospecifica vengono trattati come descritto in 1, 2, 3 e soggetti ad estrazioni con solventi diversi.

Una successiva purificazione dei vari estratti è stata effettuata sciogliendoli in solfuro di carbonio, filtrando per eliminare eventuali parti insolubili perchè reticolate e precipitando con alcool

metilico. I campioni ottenuti sono successivamente lasciati sotto vuoto molto spinto fino a completa eliminazione dei solventi; indi una quantità pesata viene sciolta in matracci tarati, usando come solvente CS_2.

Particolare cautela va osservata per il polibutadiene 1,2 isotattico, che durante la precipitazione e il successivo essiccamento subisce con facilità estrema processi di reticolazione che lo rendono insolubile; perciò in questo caso abbiamo preferito effettuare l'analisi infrarossa su soluzioni a concentrazione incognita, determinandola successivamente per evaporazione fino a peso costante di volumi esattamente misurati delle soluzioni.

Le quantità pesate, usando matracci da 10 ml, si aggirano sui 19-21 mg per polibutadieni altamente 1,2; sui 20-25 mg per polibutadieni 1,4 trans e sugli 80-89 mg per polibutadieni altamente 1,4 cis. Il solvente è solfuro di carbonio di purezza spettroscopica.

Metodo di calcolo

Avendo per comodità pratiche usato sistematicamente matracci tarati da 10 ml, i coefficienti K della tabella 1 sono espressi in $mg^{-1} cm^{-1}$. 10 ml. Risolvendo il sistema:

$$D_{10,34} = (K^{10,34}_{1,4trans} P_{1,4trans} + K^{10,34}_{1,2} \cdot P_{1,2} + K^{10,34}_{1,4cis} \cdot P_{1,4cis}) \cdot S$$

$$D_{10,95-10,98} = (K^{10,98}_{1,2} \cdot P_{1,2} + K^{10,98}_{1,4cis} \cdot P_{1,4cis}) \cdot S$$

$$D_{13,50-13,65} = (K^{13,50}_{1,2} \cdot P_{1,2} + K^{13,50}_{1,4cis} \cdot P_{1,4cis}) \cdot S$$

dove D è la densità ottica alla lunghezza d'onda

K_x è il coefficiente di assorbimento del componente x alla lunghezza d'onda espresso in $mg^{-1} cm^{-1}$. 10 ml

P_x è il peso del componente x in 10 ml di soluzione

s è lo spessore in cm della celletta usata;

si ottengono direttamente i pesi dei tre diversi tipi di concatenamento in 10 ml di soluzione.

Le relative percentuali saranno perciò date da

$$C^{\%}_{1,4\,trans} = P_{1,4\,trans} \cdot \frac{100}{P}$$

$$C^{\%}_{1,2} = P_{1,2} \cdot \frac{100}{P}$$

$$C^{\%}_{1,4\,cis} = P_{1,4\,cis} \cdot \frac{100}{P}$$

essendo P il peso in mg di polibutadiene sciolto in 10 ml.

Risultati ottenuti e conclusioni

I risultati ottenuti per una serie di polibutadieni, che copre praticamente tutta la gamma di composizioni possibili, sono riportati nella tabella 2. La constatazione che la somma delle percentuali ottenute per i diversi tipi di insaturazione si avvicini molto al 100% testimonia, depone a favore del metodo di analisi proposto e dei coefficienti impiegati. Il fatto di avere a disposizione, per la messa a punto di questo metodo analitico, gli spettri dei quattro polibutadieni cristallini stereoisomeri, ci ha infatti permesso di scegliere bande analitiche opportune, che non fossero influenzate dalla struttura del particolare polimero esaminato. Per questa ragione non è stato usato l'assorbimento integrato per la valutazione delle unità 1,4 cis, in quanto le unità monomeriche polimerizzate in 1,2 possono appartenere a tratti di catena aventi configurazione iso oppure sindiotattica, e dare origine ad assorbimenti nella zona 14 ÷ 15,50 micron. La valutazione globale della percentuale di unità 1,2 (iso-sindio), è invece resa possibile dalla circostanza che ad 11

microne i due polibutadieni a concatenamento 1,2 posseggono un coefficiente praticamente identico.

La determinazione del rapporto iso/sindio non è sinora riuscita su scala quantitativa, mentre è facilmente realizzabile sul piano qualitativo in soluzione dal riconoscimento delle bande a 14,40 e 14,80 circa, e ancora più facilmente allo stato solido, da numerose bande di cristallinità presenti nella zona spettrale tra 7 e 15,50 micron (figg 1,2). Alle leggere variazioni riscontrate nella posizione del massimo di assorbimento delle bande dell'1,2 a 11,0 e dell'1,4 cis a 13,80 legate probabilmente alla differente situazione di unità monomeriche analoghe in polimeri con microstrutture molto diverse, si è ovviato, come si è visto, misurandone sempre la densità ottica nel punto di minima trasmissione.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano

15 maggio 1959

D.Morero, A.Santambrogio

L.Porri, F.Ciampelli

Bibliografia

1. G.Natta, L.Porri, P.Corradini, D.Morero, Chimica e Industria 40, 362 (1958);
G.Natta, L.Porri, A.Mazzei, Chimica e Industria, 40, 116 (1959)

2. G.Natta, L.Porri, A.mazzei, D.Morero, Chimica e Industria, 41, 398 (1959). Domande di brevetto in corso.

3. Brevetti italiani n.563507 - 538452, domanda 10220/57
G.Natta, L.Porri, P.Corradini, D.Morero, Rend.Accad.Naz.Lincei (8) 20, 560 (1956).
G.Natta, L.Porri, G.Mazzini, D.Morero, Chimica e Industria, 41, 326 (1959).

4. R.H.Hampton, Anal. Chem. 21, 923 (1949)

5. J.L.Binder, Anal.Chem. 26, 1877 (1954)

6. W.S.Richardson, J.Polymer Sci. 13, 229 (1954)

7. R.S.Silas, J.Yates, V.Thornton, Anal.Chem. 31, 529 (1959).

Tabella I

Coefficienti di assorbimento per l'analisi I.R. di polibutadieni (in $mg^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot 10ml$)

	1,4 trans	1,2	1,4 cis
10,34	$23,3272 \cdot 10^{-3}$	$0,82883 \cdot 10^{-3}$	$0,60975 \cdot 10^{-3}$
10,95 ÷ 10,98	0	$26,76099 \cdot 10^{-3}$	$0,10794 \cdot 10^{-3}$
13,50 ÷ 13,65	0	$0,23105 \cdot 10^{-3}$	$5,72933 \cdot 10^{-3}$

Tab. 2

POLIMERO	PERCENTUALI TROVATE			TOTALE TROVATO	PERCENTUALI RIPORTATE A 100		
	trans	vinili	cis'		trans	vinili	cis
H 1	51.0	47.1	1.5	99.6	51.2	47.3	1.5
H 2	12.4	86.3	3.6	102.3	12.0	84.5	3.5
H 3	19.2	2.5	77.3	99.0	19.4	2.5	78.1
H 4	74.4	26.2	0.8	101.4	73.4	25.8	0.8
H 5	33.7	2.1	59.0	94.8	35.5	2.3	62.2
H 6	7.0	2.7	88.6	98.3	7.2	2.7	90.1
H 7	9.4	86.1	1.8	97.3	9.7	88.5	1.8
H 8	10.4	82.9	2.1	95.4	10.9	86.9	2.2
H 9	11.5	83.5	2.0	97.0	11.8	86.1	2.1
H 10	2.5	59.3	40.1	101.9	2.5	58.2	39.3
H 11	2.3	2.2	97.9	102.4	2.3	2.1	95.6
H 12	17.4	79.9	0.9	98.2	17.7	81.4	0.9
H 13	7.7	96.3	1.0	105.0	7.3	91.7	1.0
H 14	17.6	12.3	67.5	97.4	18.1	12.6	69.3
H 15	0.4	91.4	12.2	104.0	0.4	87.9	11.7
H 16	6.2	10.6	79.5	96.3	6.4	11.1	82.5
H 17	6.2	10.9	81.9	99.0	6.3	11.0	82.7
H 18	5.4	57.7	33.1	96.2	5.6	60.0	34.4
H 19	87.8	3.7	6.9	98.4	89.2	3.8	7.0
H 20	29.3	23.4	43.6	96.3	30.4	24.3	45.3
H 21	30.7	29.9	35.5	96.1	31.9	31.2	36.9
H 22	4.8	7.7	83.3	95.8	5.0	8.1	86.9
H 23	24.36	70.5	3.8	98.66	24.7	71.46	3.84
H 24	0.15	0.16	97.17	97.48	0.15	0.16	99.69

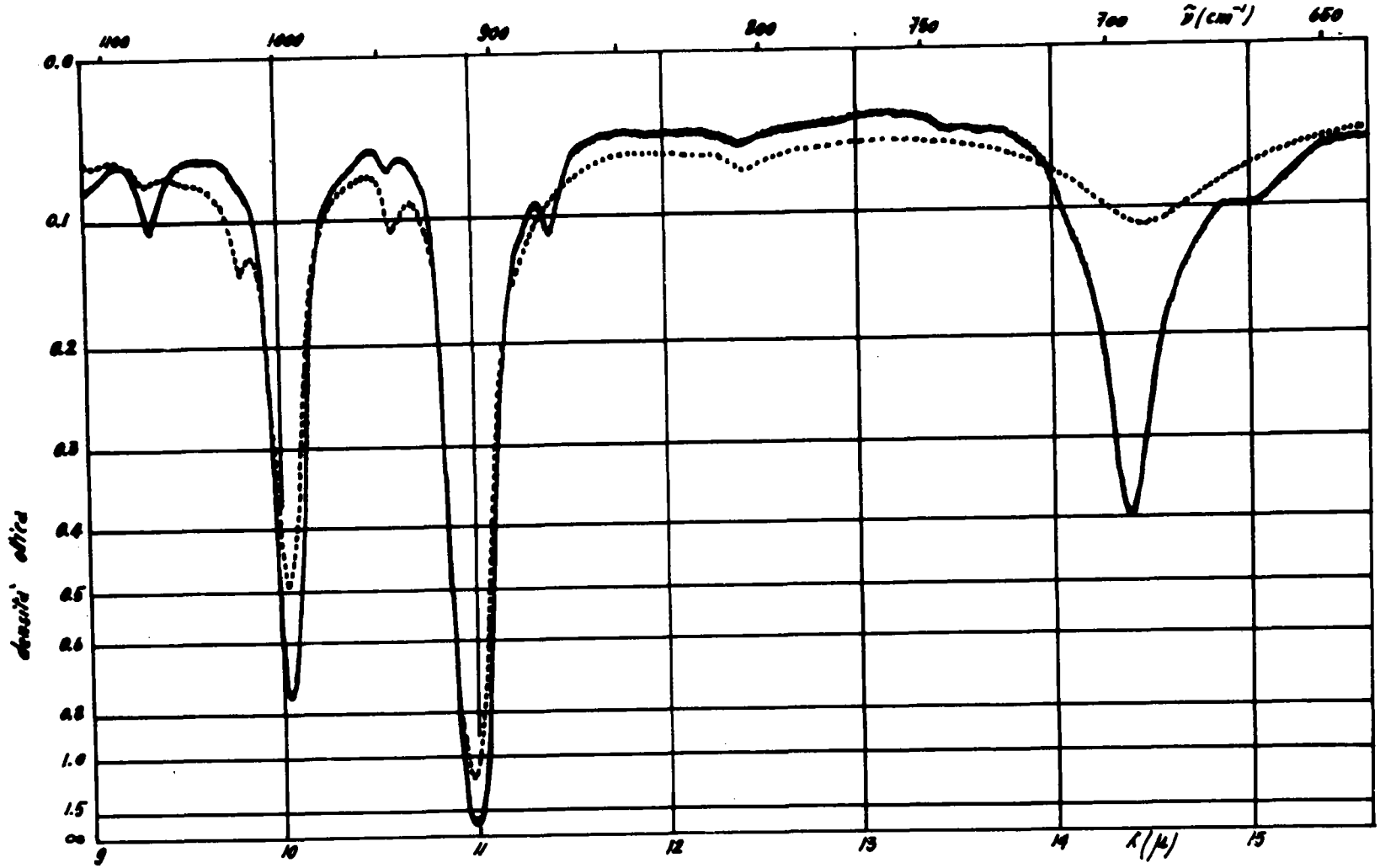

1100
1000
900
800
750
700
650
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.8
1.0
1.5
∞
densité optique
9
10
11
12
13
14
15
λ (μ)

Fig 1

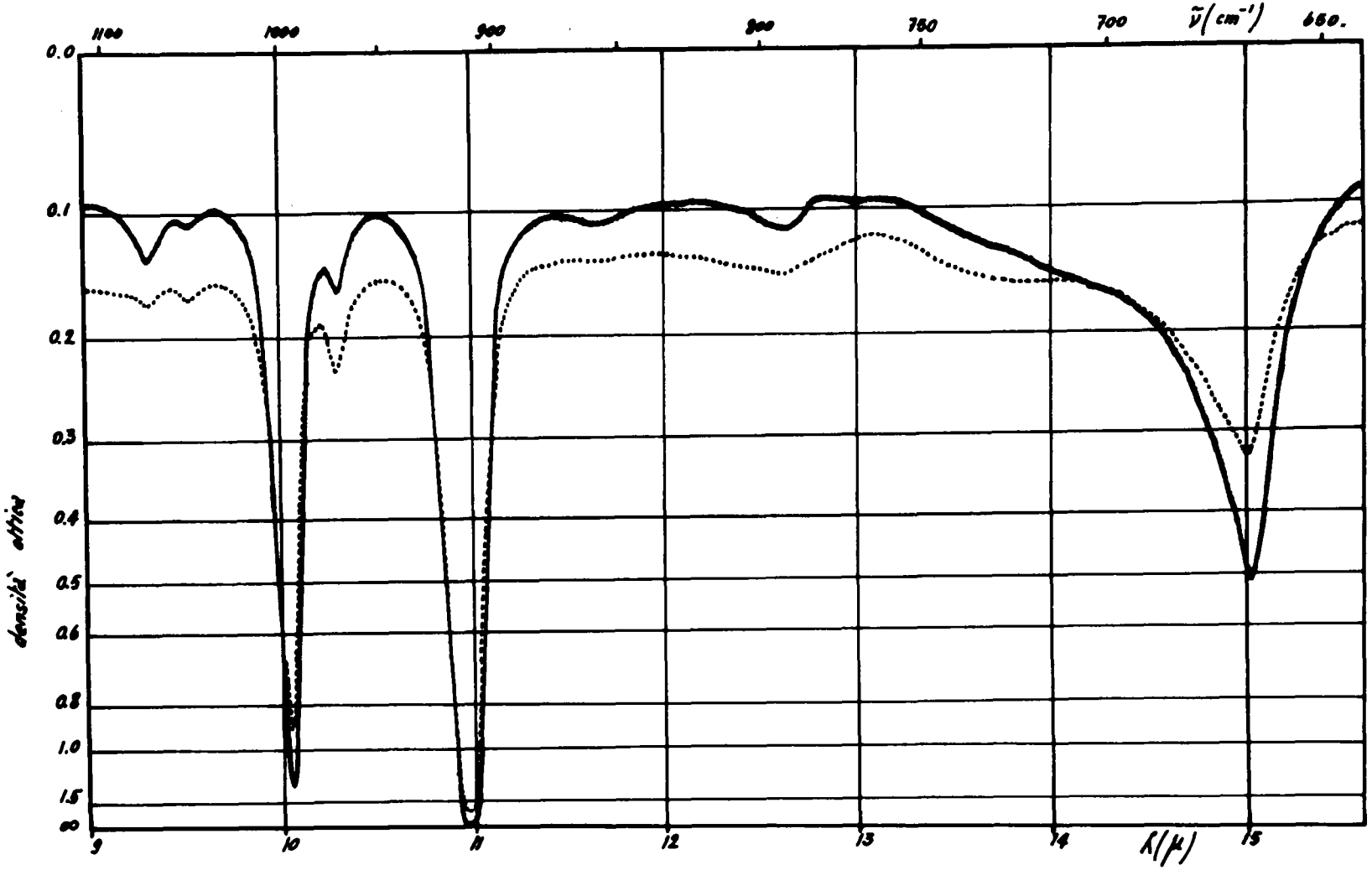

1100
1000
900
800
750
700
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
650.
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.8
1.0
1.5
∞
densité optique
9
10
11
12
13
14
15
λ(μ)

Fig 2

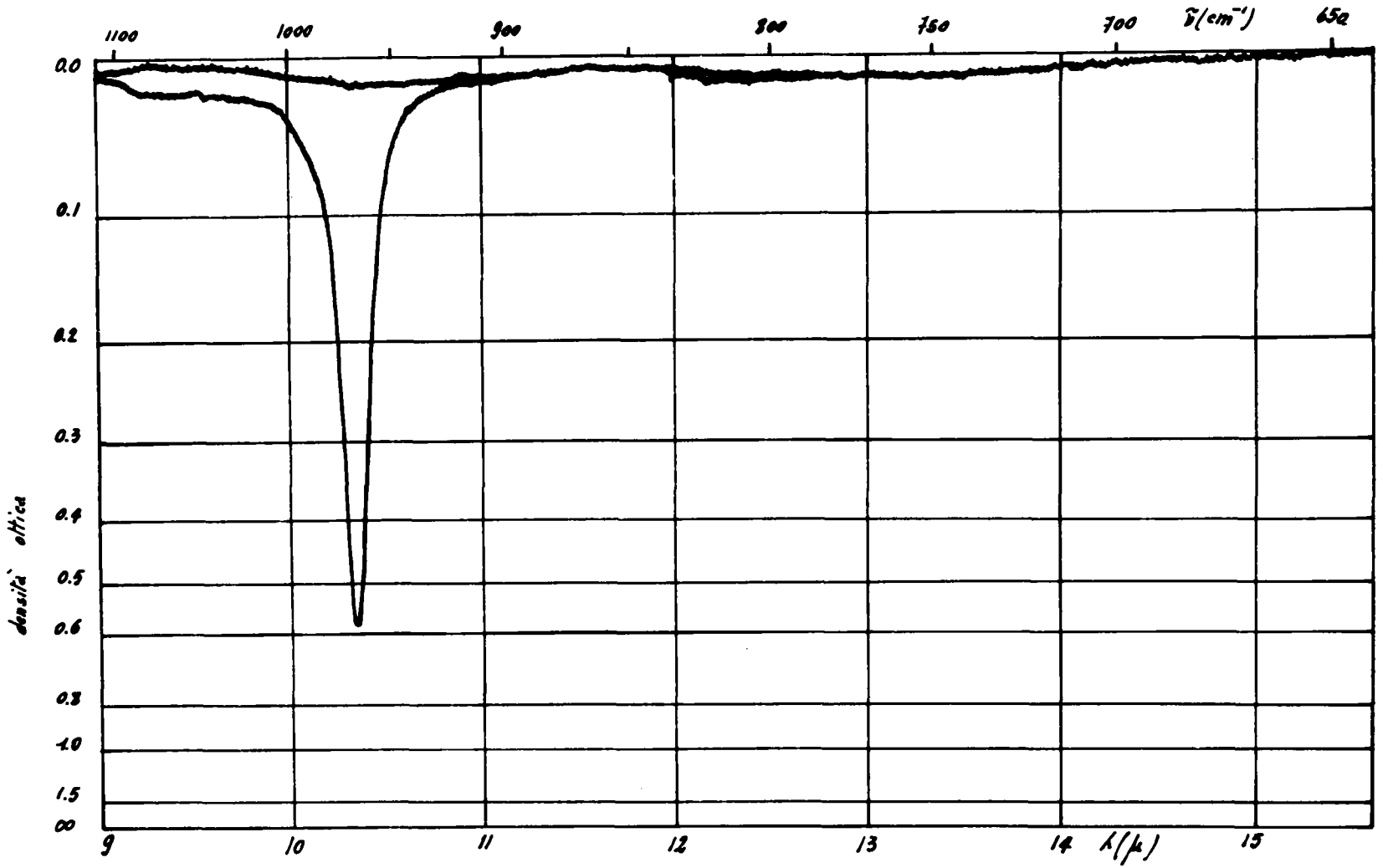

1100
1000
900
800
750
700
650
$\tilde{\nu}$(cm^{-1})
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.8
1.0
1.5
∞
densità ottica
9
10
11
12
13
14
15
λ(μ)

Fig 3

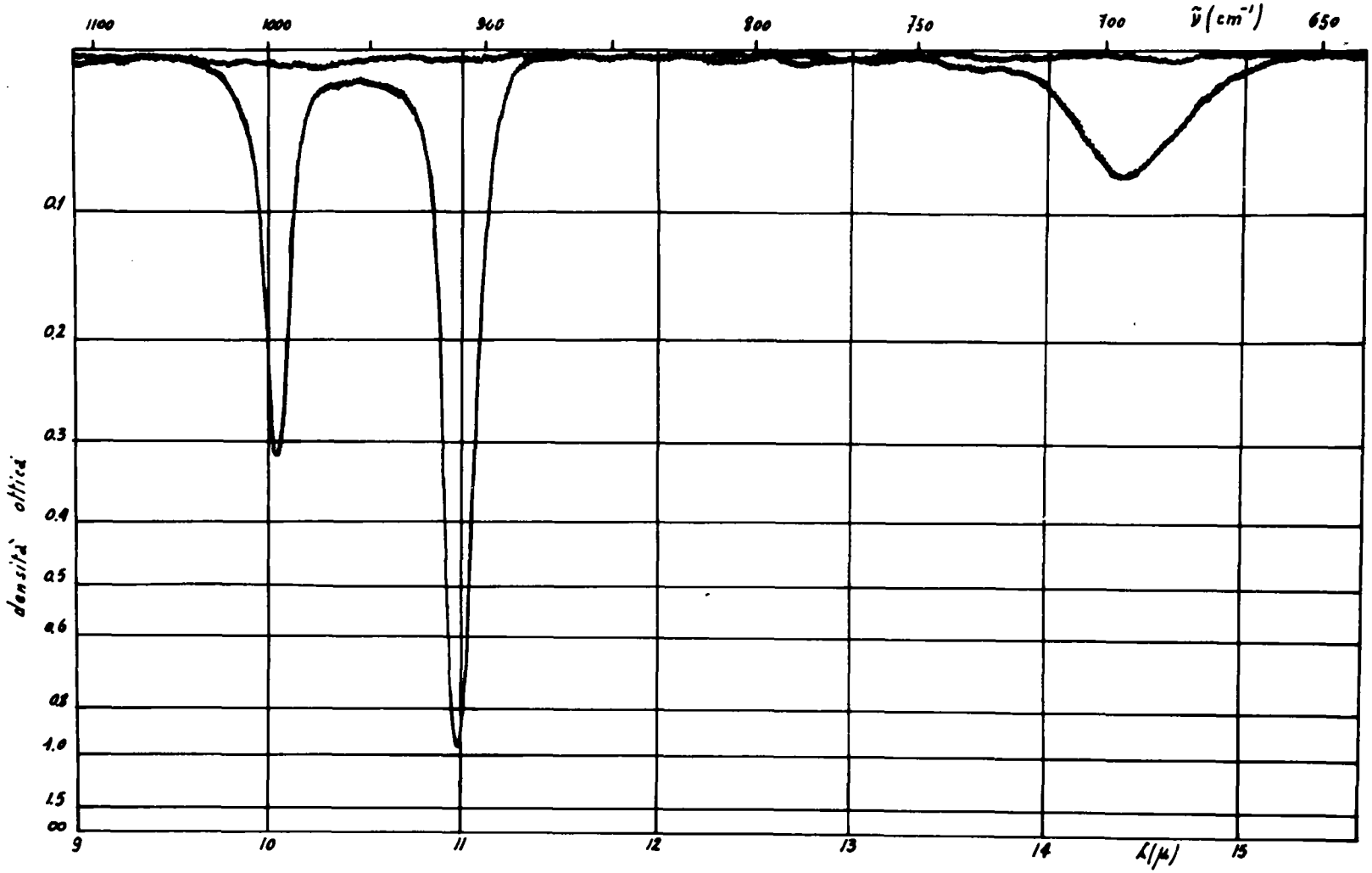

1100
1000
900
800
750
700
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
650
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.8
1.0
1.5
∞
densité optique
9
10
11
12
13
14
λ(μ)
15

Fig 4a

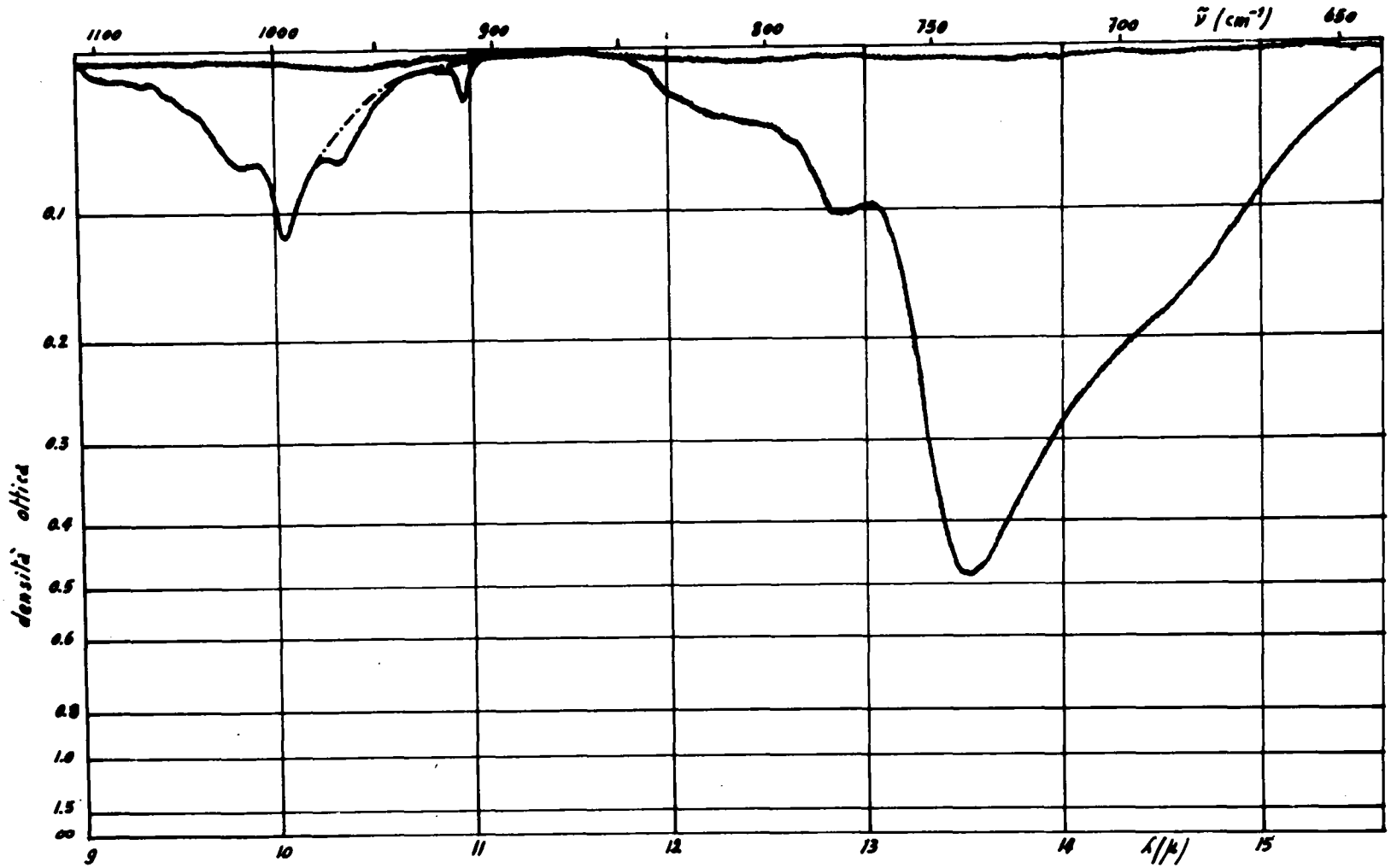

1100
1000
900
800
750
700
650
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
densità ottica
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.8
1.0
1.5
∞
9
10
11
12
13
14
15
λ(μ)

Fig 5

11.6.1959

Egr.Ing.G.MARULLO
Direttore Istituto "DONEGANI"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se Lei potesse inviarci, qualora ne avesse disponibilità, un certa quantità (circa 100 g) di tetraioduro e di tetrabromuro di zirconio.

RingraziandoLa vivamente, La prego di gradire i miei migliori saluti.

G.Natta

10 maggio 1959

Egr. Ing. G. MARULLO
Direttore Istituto di Ricerche
"DONEGANI"
Novara

ns. rif. 590

Egr. Ingegnere,

Noi avremmo necessità di provare alcuni composti di uranio come catalizzatori. Le sarei molto grato se potesse informarmi se il Suo Istituto dispone di UCl_4 e UCl_5 di una loro miscela, oppure se può farmi preparare tali composti, senza troppo disturbo. Per le prime prove ci occorrerebbero circa 150-200 grammi.

La prego di scusarmi per il continuo disturbo che Le arreco, e La ringrazio per la Sua gentilezza.

La prego di gradire i migliori saluti.

G. Natta

10 Maggio 1959

Egr.Ing.G.Marullo
Direttore Istituto "DONEGANI"
N O V A R A

Rif.N.569/rl

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto del tetracloruro di vanadio da Lei gentilmente inviatoci in data 30.4.1959.

Scusandomi per il continuo disturbo, La prego di gradire i migliori saluti.

G.Natta

4 maggio 1959

Egr. Ing. G. Marullo
Direttore
Istituto di Ricerche
"Donegani"
N O V A R A

ns. rif. 558/eg

Egr. Ingegnere,

ho ricevuto dalla Phillips il manoscritto di un lavoro sulla determinazione della composizione del polibutadiene 1-4 cis che a breve distanza di tempo è apparso pubblicato sul "Analitical Chemistry (31, 529 (aprile 1959).

La Phillips mi ha scritto che avrebbe mandato un campione di suo polibutadiene per controllarne il titolo con i nostri metodi.

Come Lei sa il metodo della Phillips risulterebbe inesatto perchè non tiene conto del fatto che una banda del polimero 1 - 2 isotattico cade nel campo dell'assorbimento attribuito al 1-4 cis. Abbiamo preparato un lavoro sulla determinazione del titolo dei polibutadieni con I.R. che pubblicheremo tra breve, di cui le invieremo copia, appena sarà completato nella stesura definitiva. La Phillips gradirebbe avere uno scambio di campioni di polibutadieni ed ho già parlato della cosa con l'ing. Giustiniani.

Prima di prendere una decisione in proposito gradirei sapere se il Suo Istituto sarebbe in grado di preparare un campione ad alto titolo in 1-4 cis ma così purificato e trattato in modo che il cobalto venga mascherato.

Le sarei grato se Lei mi potesse far sapere il Suo parere in proposito.

I migliori saluti.

G. Natta

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
6 MAG 1959
R 569
ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI"

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

Novara, 30/4/1959

Donegani

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna Le ho fatto spedire a mezzo corriere g 1400 di tetracloruro di vanadio come da Sua richiesta.

Con i migliori saluti :

Gilardi

Già arrivato (per Valvassori)

[illegible]

Camera di Commercio 48164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2000 - 11.58

"MONTECATINI"
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

AMMINISTRATORE DELEGATO
G/ra

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 24 APR. 1959 *
R 521

Milano, 23 aprile 1959

Donegani

Caro Natta,

eccoLe quanto ho scritto all' Ing. Marullo dopo la Sua lettera del 21 corr.

Cordiali saluti.

un allegato

Preg.mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
MILANO

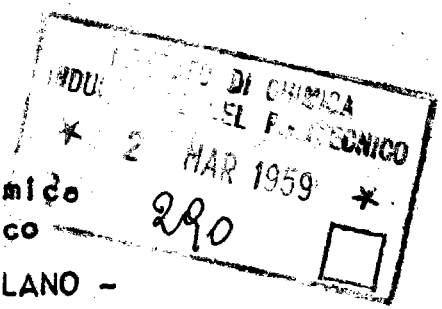
MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 27/2/1959



Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna Le abbiamo spedito g 100 di $ZrCl_4$, come da Sua richiesta del 16 corrente.

Con i migliori saluti.

Camera di Commercio 48164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA-NOVARA

(AB) - 3000 - 11.58

23 aprile 1959

c.p.c. : Prof. NATTA

G/ fa

Ing. MARULLO

Il prof. NATTA, che ha visto i riassunti delle comunicazioni che i tecnici di Novara vorrebbero fare al Simposio Internazionale sulle macromolecole di Wiesbaden, ha preoccupazioni di carattere brevettuale.

Ho passato quindi i riassunti che tu mi hai mandato al nostro BREV.

Appena torni mettiti in contatto con Natta e con BREV per chiarire la questione.

Cordiali saluti.

26 marzo 1959

Egr.Sig.Ing. G.Marullo
Istituto G.Donegani
Novara

Egregio Ingegnere,

il nostro Laboratorio Copolimeri, che ha in corso alcune prove sistematiche di copolimerizzazione etilene-propilene, è rimasto sprovvisto di tetracloruro di vanadio.

Le sarei grato se volesse disporre per l'invio di una certa quantità (g 800) ai nostri Laboratori.

Ringraziando La, Le invio i migliori saluti.

(PROF. G.NATTA)

4 Marzo 1959

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore -
Istituto di Ricerche "Donegani"
N o v a r a

Rif. N. 290/rl

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto il cloruro di zirconio da Lei gentilmente inviato e desidero ringraziarLa molto.

Scusandomi per il continuo disturbo che Le dò, La prego di gradire i miei migliori saluti.

G. Natta

Donegani

16 febbraio 1959

Egr.Sig.Ing. G.Marullo
Istituto Ricerche G.Donegani
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

dovendo ripetere un esempio di brevetto della Du Pont in cui viene impiegato tetracloruro di zirconio nella preparazione del catalizzatore, avremmo bisogno di una certa quantità (g. 30/50) di questo alogenuro.

Nel caso che Lei ne avesse una certa disponibilità, Le sarò molto grato se vorrà inviarcele, appena Le sarà possibile.

RingraziandoLa anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

(prof. G.NATTA)

arrivato il 4/3/59

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 27/1/1959

ISTIT. INDUST. 29 GEN. 1959 113 R

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

ho fatto provvedere all'invio di 330 g di $TiBr_4$, come da Sua pregiata richiesta del 15 u.s.-

Distinti saluti.

Longi? ~~Pron~~?

[illegible]

Camera di Commercio 46164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(AB) - 2000 - 11.58

29 Gennaio 1959

Egr. Ing. G. MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
"G. DONEGANI"
N O V A R A

Rif.n.113/el

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto per l'invio del $TiBr_4$ che abbiamo ricevuto in questi giorni.

Scusi il disturbo e gradisca i migliori saluti.

G.Natta

15 Gennaio 1959

Egr.Ing.G.MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "DONEGANI"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse farmi inviare g.200 di tetrabromuro di titanio, che ci occorrerebbero per alcune ricerche in corso.

RingraziandoLa in anticipo, Le invio i migliori saluti.

G.Natta

10 Dicembre 1958

Egr.Dr.Umberto Colombo
Istituto di Ricerche
"G.Dènegani"
N O V A R A - Via del Lavoro 2

Egregio Dottore,

Ho ricevuto il lavoro sulla cinetica di polimerizzazione delle alfa-olefine, che Lei gentilmente ha rivisto, e La ringrazio molto .

I migliori saluti.

(Prof;G.Natta)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara,
Via del Lavoro, 2

6 Dicembre 1958

Gent.ma
Dottoressa Rossana Lamma
Istituto di Chimica Industriale
Politecnico
MILANO

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
9 DIC. 1958

Gentile Signora,

Ho ricevuto la Sua lettera del 3 Dicembre u.s.-

La ringrazio molto e La prego di ringraziare per me il Prof. Natta per il suo interessamento col Prof. Girelli.

Le accludo il testo corretto del lavoro sulla cinetica di polimerizzazione delle alfa-olefine, con preghiera di consegnarlo a Pasquon. Purtroppo non avevo a disposizione il testo italiano, e la correzione non è assolutamente da ritenersi soddisfacente.

Ancora tanti ringraziamenti e un cordiale saluto.

Umberto Colombo

3 Dicembre 1958

Egr.Dr.U.Colombo
Istituto di Ricerche
"G.Donegani"
N O V A R A

Egregio Dottore,

Le scrivo per incarico del Prof.Natta, che ha parlato ieri con il Prof.Girelli, segretario della Commissione Italiana per il Congresso Mondiale del Petrolio. Lei può senz'altro ritardare l'invio del manoscritto della comunicazione che intende presentare al Congresso, purchè lo invii entro e non oltre la fine del mese corrente.

Cordiali saluti.

R.Lamma

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 16 SET 1958 *
R 993

16/9/1958

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di

MILANO

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe un campione di titanio tricloruro a grossi cristalli che abbiamo prodotto durante le prove in corso presso il reparto di Chimica-Fisica.

Distinti saluti.

Consegnato a Giachetti (?)

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 2/8/1958

ISTITUTO DI
INDUSTR
26 AGO 1958
R

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

come da Sua richiesta mi pregio inviarLe un campione del tricloruro di titanio in grossi cristalli.

Gradisca i miei più distinti saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA-NOVARA

(A.5) - 2000 - 11.57

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 9/7/1958

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe gr 350 di VCl_3, come da Sua richiesta del 26 giugno u.s.-

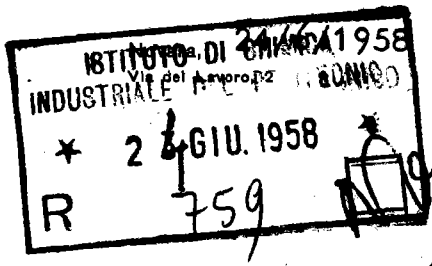
Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"



Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

ci pregiamo inviarLe copia del nostro rapporto n° 042 : "Esame di campioni vari di $TiCl_3$".

Distinti saluti.

1 all/

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Via del Lavoro, 2

Novara, 29/5/1958

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
31 MAG 1958
R

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua gradita lettera del 23 u.s. circa l'utilizzazione del butadiene di Ferrara nella polimerizzazione stereospecifica.

Conto di poterLe inviare al più presto del butadiene Ferrara rettificato in una nuova colonna attualmente in montaggio, più efficace di quella sino ad ora sperimentata.

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 19/4/1958

Spett.
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico

- MILANO -

alla cortese attenzione del sig.dott.Mazzanti

Con riferimento alla Vs. richiesta di molibdeno cloruro e di tungsteno cloruro, Vi comunichiamo che provvederemo entro la prossima settimana alla preparazione del primo, mentre per il secondo occorrerà un periodo di tempo più lungo dovendoci approvvigionare del WO_3 necessario.

Distinti saluti.

per conoscenza
Prof Grevi

FA/a

il Direttore

17 Settembre 1958

Egr.Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
"G.DONEGANI"

N O V A R A

Rif.n.993/el

Egregio Ingegnere,

La ringrazio vivamente per il campione di titanio tricloruro a grossi cristalli da Lei inviatomi con Sua lettera del 16 c.m..

Saremo lieti di esaminare tale campione e Le riferiremo in proposito se l'esame potrà dare dei risultati che possono interessarLa.

I migliori saluti.

(Prof.G.Natta)

Donegani

1° Settembre 1958

Egr.Ing.Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
" G.DONEGANI "

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

con riferimento alla Sua lettera del 2.8.58,
La ringrazio molto per l'invio del campione di tricloruro di titanio
in grossi cristalli.

I migliori saluti.

G.Natta

Donegani

29 Luglio 1958

Egr.Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
G. DONEGANI
N O V A R A

Rif.n.906/el

Egregio Ingegnere,

Le invio una copia del brevetto Baslini sulla produzione di nero fumo.

Contrariamente a quanto Le ho detto per telefono la mia segreteria aveva già battuto a macchina una copia di tale brevetto e quindi non occorre che Lei me la ritorni.

I migliori saluti.

G.Natta

All.

Giulio Natta

28 Luglio 1958

Egr.Ing.Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
"G.Donegani"
NOVARA

Rif.n.900/el

Egregio Ingegner Marullo,

Le ho scritto alcuni giorni fa comunicandoLe alcuni dati sull'attività del $TiCl_3$ in grossi cristalli preparati da Lei recentemente a Novara nel confronto con gli altri tipi di $TiCl_3$ che avevamo avuto occasione di esaminare.

Le differenze di comportamento tra i diversi tipi di $TiCl_3$ non si limitano soltanto alla velocità di reazione ed all'indice di isotatticità, ma interessano anche il peso molecolare e la sensibilità ai diversi agenti attivanti o deprimenti.

La pregherei, se Le è possibile, di inviarci un altro e più abbondante campione di $TiCl_3$ puro in cristalli grossi del tipo di quello che Lei aveva consegnato circa un mese fa in fialetta saldata all'Ing. Giustiniani.

Grazie, ed i migliori saluti.

G.Natta

Donegani

16 luglio 1958

Egr.Sig.Ing. G.Marullo
Istituto di Ricerche G.Donegani
Novara

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse farmi pervenire un certo quantitativo(circa 500 gr) di tetracloruro di vanadio che verrebbe impiegato dal nostro Laboratorio Polimerizzazione Olefine.

Ringraziandola anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

(Prof. G.Natta)

per di Valvasori consegnato 27/8.

Donegani

15 Luglio 1958

Egr. Dr. Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
"G. DONEGANI"

NOVARA

Egregio Ingegnere,

La ringrazio vivamente per il campione di VCl_3 giuntoci in questi giorni e di cui Sua lettera del 9 corrente.

I migliori saluti.

G. Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 24/6/1958

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 24 GIU 1958 *
R 758

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- MILANO -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe, come da Sua richiesta, Kg 2 di butadiene da noi ottenuti per distillazione del butadiene di Ferrara. La sua analisi cromatografica corrisponde ai seguenti dati :

$N_2 + O_2 + CH_4$	0,093	%
C_3H_6	0,064	"
$1\text{-}C_4H_8$	0,440	"
$2\text{-}C_4H_8$	1,320	"
C_4H_6	98	"

Prove di polimerizzazione da noi effettuate hanno dato con esso ottimi risultati.

Gradisca i migliori saluti.

Cam. di Comm. 46160 - Casella postale 189 - Telefoni 24701 - 24705 - Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A4) - 2000 - 11.57

15 Luglio 1958

Egr.Mag. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
G.DONEGANI
N O V A R A

Rif.n.758/el

Egregio Ingegnere,

con riferimento alla Sua lettera del 24.6.58, Le comunico che siamo in possesso del butadiene da Lei inviatoci. La ringrazio pure per i risultati delle prove di polimerizzazione, nonchè per i dati dell'analisi cromatografica del butadiene.

I migliori saluti.

G.Natta

Donegani

26 giugno 1958

Egr.Sig.Ing. G.MARULLO
Istituto di Ricerche G.Donegani
Novara

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse farci pervenire un certo quantitative (circa 500 gr) di tricloruro di vanadio che verrebbe impiegato dal nostro Laboratorio polimerizzazione olefine.

Ringraziandola anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

(Prof. G.Natta)

23 maggio 1958

Egr.Sig.Ing. G.MANULLO
Istituto Donegani
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Ho avuto notizia che secondo prove effettuate presso il Suo Istituto, sottoponendo il butadiene di Ferrara ad una accurata rettifica , si isola un monomero che può essere soddisfacentemente impiegato nelle polimerizzazioni stereospecifiche con catalizzatori preparati da composti metallorganici.

Poichè abbiamo attualmente una molto limitata disponibilità di butadiene Phillips pure grade, Le sarò grato se potrà inviarci un certo quantitativo (uno o due Kg) di butadiene rettificato che verrebbe da noi impiegato in alcune prove di copolimerizzazione.

Ringraziandola anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

(prof. G.Natta)

Donegani

9 Maggio 1958

Egr. Ing. G. MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
Novara

Egregio Ingegnere,

La sarei molto grato se potesse inviarci, per alcune nostre prove in corso g 200-300 di tetraioduro di Titanio. La prego di scusarmi per il continuo, disturbo e di gradire, insieme ai miei ringraziamenti, molti cordiali saluti.

G. Natta

Marzaroli

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 18/3/1958

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
20 MAR 1958
R 436

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

e p.c.
Sig. Ing. Piero Giustiniani

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua pregiata del 14 u.s. ed alla relazione circa la riunione dell'11 u.s.-

L'Ufficio Brevetti ci ha confermato l'opportunità di includere nel brevetto che attualmente l'Istituto ha in corso di deposito anche i catalizzatori che nel corso delle nostre prove hanno dato, indipendentemente dal titolo, polimeri 1-4 cis.

Abbiamo concordato con BREV di inserire degli esempi nei quali, al variare del rapporto complessante/composti di Co e Al/Co, si ottengono polimeri nei quali il titolo in 1-4 cis può variare dal 20 al 90%.

Per ciò che riguarda la solubilità del catalizzatore in solventi aromatici o alifatici abbiamo, sempre nel brevetto in questione, portato esempi di catalizzatori solubili solo in solventi aromatici, altri in solventi alifatici ed altri ancora in entrambi.

Circa il complesso $CoCl_2$-trialchilfosfine, Le preciso che questo complesso era stato sperimentato anche da noi nel mese di gennaio scorso con risultati positivi.

Con i migliori saluti.

RISERVATA

17 Marzo 1958

Egr.Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
"G.DONEGANI "
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

penso che Le farà piacere conoscere i risultati dell'esame dei campioni di pneumatici, inviatici dall'Ing. Giustiniani, dell'U.S. Rubber.

Le invio perciò copia di una lettera da me diretta all'Ing. Giustiniani.

I migliori saluti.

G.Natta

All.

17 Marzo 1958

Egr.Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
"G.DONEGANI"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei grato di voler far visitare il Laboratorio Raggi X alla Dr.ssa Floriana BERTINOTTI, la quale sta svolgendo un periodo di addestramento presso il mio Istituto nel campo dei Raggi X per conto della Soc. Polymer.

Molti ringraziamenti ed i migliori saluti.

G.Natta

14 Marzo 1958

Ing.Gerlando MARULLO, direttore
Istituto Ricerche "G.DONEGANI"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

allegato alla presente, Le invio una breve relazione relativa alla riunione tenuta l'11 marzo 1958 qui al Politecnico, sull'argomento : Polibutadiene 1-4 cis.

I migliori saluti.

G.Natta

All.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 19.6.58

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
23 GIU. 1958
R 751

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

abbiamo ricevuto la Sua lettera del 3 giugno con la quale ci annuncia la visita del Prof. Flory. Penso di inviare due dei nostri tecnici, il Dr. Lanzavecchia e la Dr.ssa Masoero ad assistere al Seminario del 4 luglio.

Penseremmo di rivolgere al Prof. Flory domande relative all'applicazione della dilatometria allo studio dei copolimeri di struttura del tipo dei polibutadieni 1-4 cis, 1-4 trans ed 1 - 2 nonchè sui polimeri viventi di Swarc.

La ringrazio e Le invio cordiali saluti.

Flory

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/3/1958

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
17 MAR 1958
R 415

Oggetto:

Egregio Signor
Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato

- Sede -

Vs. Ns.

e p.c.
Chiar/mo Sig. Prof. Giulio Natta

Caro Giustiniani,

mi pregio inviarTI la relazione n° 36 su un lavoro eseguito in Istituto e richiestoci da SEID (al quale invio altra copia della medesima relazione), relativo alla polimerizzazione di propilene impuro e non idoneo alla polimerizzazione.

Impiegando il nostro procedimento di purificazione con ECLA ed il catalizzatore normale ($Al(C_2H_5)_3 + TiCl_3$) attivato però con piridina, abbiamo reso adatta alla polimerizzazione l'olefina sopra indicata.

Eseguiremo ulteriori ricerche per verificare se altri prodotti hanno proprietà analoghe a quelle della piridina, in modo da definire meglio il campo brevettuale.

Cordiali saluti.

1 all.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 12 marzo 1958

Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico di Milano

alla cortese att? del Prof.Natta

Piazza Leonardo da Vinci 32

MILANO

CONVENZIONE DI PRESTITO D' USO No. 1

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 20 MAR 1958 *
R 430

Con riferimento agli accordi presi, Vi viene inviato a titolo di prestito ad uso GRATUITO, il seguente materiale, che rimane di ns/. esclusiva proprietà:

No. 1 bomboletta vuota ex ossido di propilene; da lt. 2 -

Il prestito si intende regolato in conformità alle disposizioni di cui all'articolo N.1803 del Codice Civile e alle disposizioni ministeriali art.1 lett.1 della legge 19.7.1940 - N. 762, che stabiliscono la non assoggettabilità ad alcun tributo fiscale dell' operazione constituente questo rapporto.

Vi preghiamo, all' atto della restituzione di quanto sopra, di voler richiamare sulla Vs/. lettera di accompagnamento, tutti i dati annotati sulla presente.

Distinti saluti.

Il Direttore.

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 10/3/1958

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
12 MAR 1958
R 397

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Oggetto:

Vs. Ns.

- e p.c.
Sig. Ing. Piero GIUSTINIANI

Pmi 96% in whole

94,5 - 96 %
96 - 97 in solution (4-12)

Chiarissimo Professore,

ho esaminato con molto interesse la relazione dell'Ing. Crespi sui campioni di polibutadiene da noi forniti. Penso che i risultati già molto interessanti ottenuti saranno migliorati quando la sperimentazione sarà condotta sugli ultimi campioni inviati.
L'influenza del peso molecolare sembra, a parità di titolo, essere decisiva agli effetti delle caratteristiche meccaniche. Le allego una nota su alcune prove di mescola e vulcanizzazione fatte qui all'Istituto che chiariscono questo punto e potranno servire per la relazione a U.S.Rubber.

La nostra posizione attuale circa il titolo in 1-4 cis dei polimeri può essere così definita: Produciamo regolarmente sia in laboratorio che nell'autoclave da 25 litri polimeri a titolo 94,5÷96% senza impiego di isobutene e produciamo in laboratorio con regolarità polimeri a titolo 96-97,5 , impiegando il 5-10% di isobutene. Circa il peso molecolare siamo arrivati in laboratorio anche a polimeri di 1 milione, mentre con l'autoclave da 20 litri siamo a circa 700 mila.

Stiamo lavorando per la raccolta dei dati occorrenti per la progettazione di un impianto pilota che ritengo dovrà essere realizzato in continuo. Contemporaneamente, utilizzando l'autoclave da 50 litri ex polibutene, potremo aumentare la produzione attuale in discontinuo fino a circa 10 Kg/settimana.
Naturalmente si debbono affrontare anche problemi accessori quali la preparazione del solvente, il lavaggio del polimero, ecc. sui quali stiamo già da qualche tempo lavorando.
E' presumibile che si potrà iniziare entro qualche settimana una produzione dell'ordine predetto.

Distinti saluti.

1 all.

10 Marzo 1958

Egr.Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche

" G.DONEGANI "

N O V A R A

Rif.n.380/el

Egregio Ingegnere,

da molto tempo non ho più avuto il piacere di incontrarmi con i Suoi tecnici che si occupano del polibutadiene 1-4 cis. Penso che sia utile un incontro per discutere la prosecuzione delle ricerche, sia per quanto viene svolto a Novara, sia per quanto viene fatto al Politecnico.

Inoltre, per completare la relazione che sto preparando per l'U.S. Rubber, gradirei confrontare i dati di Novara con quelli ottenuti qui, e discuterli insieme.

Ho appreso dall'Ing. Giustiniani che Mr. Cake dell'U.S. Rubber ha inviato una sezione di pneumatico, fabbricato con polibutadiene 1-4 cis vulcanizzato, al titolo 95 % e delle palle di golf in polibutadiene 1-4 trans.

Mi interesserò per sapere quale metodo di analisi ha usato l'U.S. Rubber, perchè se fosse quello impiegato dalla Phillips un titolo 95% sarebbe leggermente inferiore ad un titolo del 90%, determinato secondo i nostri coefficienti.

I migliori saluti.

G.Natta

6 Marzo 1958

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. DONEGANI"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

con riferimento alla pawsata corrispondenza relativa all'ossido di propilene, desidero informarLa che abbiamo trovato una ditta che ci fornisce detto predetto, date che anche il Settore Azote ne era sprofvisto.

Le sarei pereiò molto grato se potesse farei rimandare la bomboletta che Le era stata spedita recentemente, in quanto ci occorrerebbe. Appena sarà vuota, provvederemo a restituirvela.

RingraziandoLa, La prego di gradire i migliori saluti.

(in assenza Prof. G. Natta)
R. Lamma

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 17/2/1958

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 19 FEB 1958 *

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

Pregiata Sua dell'11/2/1958

Mi rincresce di non poter venire incontro alla Sua esigenza: non possediamo in magazzino ossido di propilene.

Ritengo che il Settore Azoto ne produca ad Apuania.

Gradisca i miei migliori saluti.

Dall'Asta
è senza

(G. Marullo)

Cam. di Comm. 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA-NOVARA

MOD. ISMO 2 (A5) - 1000 - 12-55

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 4/3/1958

Oggetto:

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 4 MAR 1958 *
R 350

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Vs.

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua pregiata lettera del 26/2 u.s.-

Da alcune prove di vulcanizzazione eseguite su polibutadieni di titolo intorno al 96% di 1-4 cis abbiamo constatato che con il crescere del peso molecolare migliorano sensibilmente le proprietà meccaniche (carico di rottura, deformazione permanente). In particolare il campione BT 487 con un peso molecolare di 860.000 ha raggiunto un carico di rottura (ASTM 412-49 - Provino D) di 194 Kg/cm2 ed una deformazione permanente dell'8% circa. I polimeri a peso molecolare così elevato richiedono tempi di mescola anche di 90' che potrebbero determinare, anche perchè si lavora all'aria, delle alterazioni del prodotto. Penso di usare al più presto possibile una Bambury per eseguire la masticazione in tempi minori ed in ambiente inerte su polimeri a peso molecolare ancora più elevati che non possono essere facilmente lavorati ai cilindri.

Circa la riunione da Lei proposta per discutere la situazione generale ed in particolare l'influenza sul titolo in 1-4 cis dei polimeri ottenuti in presenza di isobutene, penso che se Lei è d'accordo essa potrebbe aver luogo all'inizio della prossima settimana.

Circa le prove sui catalizzatori solubili Le confermo che dispongo già attualmente di un numero di esempi sufficientemente ampi per la stesura di un brevetto che rivendichi il principio dell'Impiego di composti di Co - Ni - ecc. solubili.

Resto in attesa di una Sua cortese conferma per fissare la progettata riunione.

Distinti saluti.

3 Marzo 1958

Ing. Piero GIUSTINIANI
Amministratore Delegato
Soc. Montecatini

Rif.n.347/el

S e d e

c. p.c. Ing. C. De Varda
Ing. C. Marullo
Ing. B. Croce

Caro Ingegnere,

con riferimento al colloquio di sabato scorso con Lei e l'Ing. Marullo, desidero riferirLe alcune notizie relative al polibutadiene 1-4 cis, da tener presente per una eventuale ripresa di contatto con la U.S. Rubber.

Allo stato attuale delle ricerche (i cui risultati però potranno essere superati con un ulteriore approfondimento dello studio), possiamo affermare :

1) la possibilità di ottenere un polibutadiene a titolo attorno al 95%, di unità 1-4 cis, con una resa in polimero corrispondente, ad almeno diverse migliaia di volte in peso rispetto al catalizzatore impiegato;

2) tale prodotto è vulcanizzabile con i metodi normali impiegati per la gomma naturale;

3) i prodotti vulcanizzati mantengono le proprietà elastiche nel tempo, in modo paragonabile alla gomma naturale, malgrado le tracce di catalizzatore che possono essere rimaste nel prodotto;

4) sebbene non abbiamo ancora dati sulla conservabilità per un periodo sufficientemente lungo, possiamo ragionevolmente ritenere che il prodotto mescolato con anti-ossidanti, preparato e compresso in lastre o in blocchi, sia sufficientemente conservabile per le esigenze pratiche di impiego;

5) per quanto riguarda le caratteristiche meccaniche, si osserva :

   a) una resa elastica ottima a bassa temperatura superiore anche a quella della gomma naturale nel campo da -20°, -50°.

   b) la resa elastica risulta inferiore a quella della gomma naturale nel campo della temperatura compresa tra temperatura ambiente e 80°.

./.

3.3.58

c) i carichi di rottura sono leggermente inferiori a quelli della gomma naturale e subiscono incrementi paragonabili a quelli della gomma naturale per aggiunta di nero fumo.

indicati

E' possibile che gli inconvenienti in 5 b), 5 c) dipendano da una distribuzione troppo dispersa dei pesi molecolari con presenza di molecole a peso molecolare basso che agiscono come plastificanti.

Speriamo perciò che questi inconvenienti possano venire superati perfezionando processi di polimerizzazione e di trattamento meccanico dopo la polimerizzazione stessa.

Stiamo preparando un rapporto sulle caratteristiche dei nuovi polibutadieni che Zilla eventualmente potrà sottoporre alla U.S.Rubber.

Cordiali saluti.

G.Natta

28 Febbraio 1958

Egr. Ing. G. MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto la Sua lettera del 17 u.s. relativa al calcolo approssimativo del prezzo di costo in fabbrica del cloruro di Berillio, e La ringrazio molto.

Molti cordiali saluti.

G. Natta

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 17/2/1958

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 19 FEB 1958 *
R 280

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

In riferimento alla pregiata Sua del 6 corr., ho fatto calcolare in via orientativa il prezzo di costo in fabbrica del cloruro di berillio (come da allegato), nell'ipotesi che :

1°) il prezzo di acquisto dell'ossido di berillio sia sulle 14.000 Lit/Kg, come da Lei comunicatomi nella Sua del 27/11/1957;

2°) la produzione sia limitata al modesto quantitativo di 10 Kg/D, con grave appesantimento delle voci "manodopera, stipendi e manutenzione".

Gradisco i miei migliori saluti.

(G. Merullo)

1 all/

Cam. di Comm 48160 - Casella postale 169 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA-NOVARA

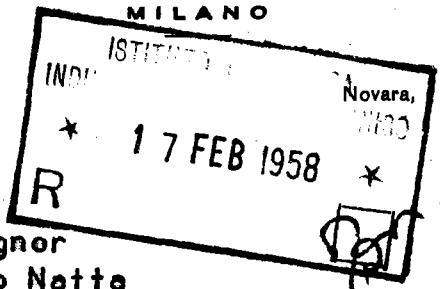
MOD. ISMO 2 (A5) - 1000 - 18.56

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"



Novara, 14/2/1958

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

nel corso della riunione del 6 corrente presso il Suo Istituto Le fu consegnato, oltre ai quattro campioni citati nella nostra lettera del 5 u.s., un quinto campione con la sigla K2. Per un banale errore, il P.M. riportato sulla etichetta non corrisponde a quello effettivo ed anzichè essere di circa 700.000 esso è di circa 250.000.- Questo prodotto e per il titolo relativamente basso e per il suo peso molecolare sarebbe da ritenere poco interessante.

Distinti saluti.

VALUTAZIONE ORIENTATIVA

MONTECATINI Istituto di Ricerche "G. Donegani" (SETTORE) (FABBRICA) Data 17/2/1958

Preventivo di costo di 10 kg./D di Cloruro di berillio

Capacità nominale dell'impianto ..... t/anno Produzione considerata ..... t/anno

Costo dell'impianto ..... M. Lit. Interesse e ammortamento sul costo impianto ..... %

Capitale circolante ..... M. Lit. Interesse sul capitale circolante ..... %

MATERIE PRIME	Unità di misura	QUANTITÀ	COSTI UNITARI Lit.	IMPORTI Lit.
BeO (resa 90%)	Kg	3,47	14.000	48.580
Cl_2 (resa 70%)	"	12,7	36,25	460
Coke di petrolio	"	1,45	44	64
Pece secca	"	0,518	42	22
H_2SO_4	"	1	14	14
1) Totale costi Materie Prime				49.140
COSTI DI TRASFORMAZIONE				
Mano d'opera per lavorazione	h	57	420	24.000
Stipendi				5.000
Manutenzione e scorte				1.000
Energia Elettrica	KWh	15	7	105
Vapore	Kg	20	1,8	36
Acqua				
Combustibili Metano	mc	20	17	340
Spese generali di fabbrica 25% costi di trasformazione				7.600
2) Totale costi di trasformazione				38.081
da dedurre - **RECUPERI**				
3) Totale Recuperi				
4) **COSTO INDUSTRIALE (1 + 2 − 3)**				87.221
INTERESSE E AMMORTAMENTO SUL COSTO IMPIANTO (20%, calcolato in £. 2.000.000; 300 giorni lavorativi)				1.330
INTERESSE SUL CAPITALE CIRCOLANTE				
SPESE GENERALI DI SEDE				
REDEVANCES				
5) Totale				
COSTO COMPLESSIVO (4 + 5)				88.551

Note: .....

altre note a ter

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 24/2/1958

Egregio Signor
Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato

- Sede -

e p.c.
→ Chiar/mo Sig. Prof. Giulio Natta

Abbiamo preparato secondo la tecnica che consente di ottenere polimeri a titolo 97% in struttura 1-4 cis, una serie di campioni che faremo pervenire al Sig. Prof. Natta in giornata.
Le caratteristiche sono riportate in calce.

Il procedimento trovato consiste nella polimerizzazione del butadiene in presenza di isobutene. L'isobutene si trasforma integralmente in bassi polimeri con prevalenza di diisobutene. Non appena disporremo di tutti i dati necessari, provvederemo al deposito di un brevetto.

E' stato preparato per la Fiera di Bruxelles un campione di 3 litri di polimero a titolo 93% di 1-4 cis dal quale abbiamo eliminato il più possibile i residui di $CoCl_2$ in modo da evitare che il colore possa denunciare il catalizzatore impiegato. Cercheremo di preparare in tempo utile un campione a titolo 97% secondo la nuova tecnica.

Con la fine della corrente settimana il lavoro sarà ripreso a pieno ritmo.

Cordiali saluti.

CARATTERISTICHE DEI CAMPIONI

Sigla	I.R. 1-4 cis	I.R. 1-4 trans	I.R. 1-2	η	P.M.	gelo
97,5 BT/467	97	1,9	1,1	7,05	685.000	-
BT/479	96,6	1,9	1,4	6,15	580.000	14,65
BT/479-II	97,1	1,8	1,1	6,43	620.000	12,2
96% BT/479-IV	97,1	1,3	1,5	4,70	418.000	-

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/2/1958

Donegani

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNIC
13 FEB 1958
R 251

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

e p.c.
Sig. Ing. Piero Giustiniani

Chiarissimo Professore,

le prove sulla polimerizzazione del butadiene, continuate in questi ultimi giorni nonostante le difficoltà che può ben immaginare, hanno consentito di preparare un polimero al 97,3% di 1-4 cis, il resto essendo costituito da 1,5% di 1-4 trans e 1,2% di 1-2.

Le allego il diagramma IR del prodotto che è all'esame per la sua completa caratterizzazione.

Non appena sarà stato messo a punto, con altre prove, il nuovo sistema di polimerizzazione, Le farò pervenire dei campioni di prodotti ad alto titolo.

Con i migliori saluti.

trans	1.7 %
vinili	1.3 %
cis	97 %

26 Febbraio 1958

Egr.Ing.Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
"G.DONEGANI"

N O V A R A

Rif.n.311/el

Egregio Ingegnere,

ho ricevuto la Sua lettera del 24 c.m. ed i campioni di polibutadiene 1-4 cis da Lei inviatimi.

Ho fatto fare immediatamente delle prove di vulcanizzazione su tali campioni e l'Ing.Crespi Le invierà a giorni una relazione completa sulle prove sinora eseguite sui campioni ricevuti da Novara. Poichè gli ultimi campioni hanno dato dei carichi di rottura leggermente inferiori a quelli precedenti, l'Ing. Crespi ripeterà le prove sperando di poter ottenere migliori risultati.

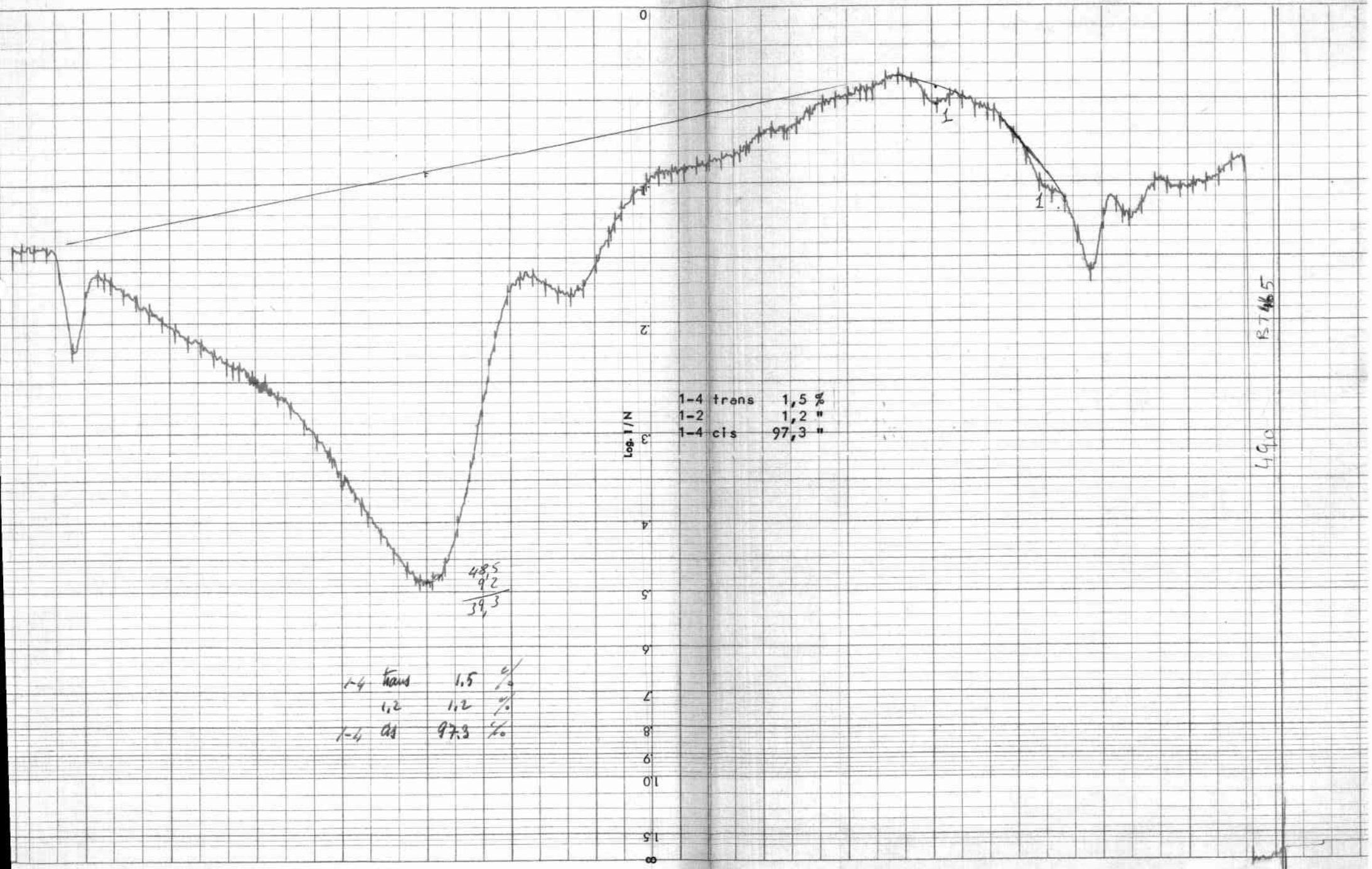
Dalla Sua lettera apprendo che questi polimeri sono stati ottenuti in presenza di isobutilene. A cosa sia dovuto l'effetto dell'isobutilene non appare chiaro e sarò lieto di discutere la cosa con i Suoi tecnici quando avranno occasione di venire a Milano

Per quanto riguarda il campione di polibutene 1-4 cis per la Fiera di Bruxelles, penso che convenga trasformarlo in prodotto vulcanizzato (ad es. in un piccolo pneumatico), anche per evitare che il prodotto venga asportato dai visitatori. Nel caso che Lei potesse farci inviare del polimero a Milano, l'Ing. Crespi, in occasione di una sua visita a Ferrara, potrà portarlo con sè e curare la preparazione dei campioni vulcanizzati. Occorre quindi per questo scopo un quantitativo di circa 5 Kg.

Cordiali saluti.

(G.Natta)

P.S.- Desidero informarLa che abbiamo continuato anche in questo laboratorio lo studio della polimerizzazione del butadiene con catalizzatori a base di cobalto e che abbiamo ottenuto dei prodotti con un titolo corrispondente a quello ottenuto a Novara per i complessi piridinici; abbiamo usato come catalizzatore il cobalto di nitrosile monocloruro, come componente del catalizzatore, oppure il cloruro di cobalto completando con trialchilfosfina. Questi catalizzatori presentano la caratteristica di essere solubili in idrocarburi alifatici.



Log. I/N
0
.2
.3
.4
.5
.6
.7
.8
.9
1.0
1.5
∞
1
1
1-4 trans 1,5 %
1-2 1,2 "
1-4 cis 97,3 "
48,5
9,2
39,3
1-4 trans 1,5 %
1,2 1,2 %
1-4 cis 97,3 %
BT 465
490

11/2/1958

SPETT. ISTITUTO RICERCHE G.DONEGANI
N O V A R A
Alla cortese attenzione dell'ing.Marullo

Vi abbiamo spedito in data odierna, a mezzo Corriere Barenco, una bombola vuota (N° 1995) di vostra proprietà, che vi preghiamo di voler ricaricare di propilen-ossido.

Vogliate rispedircela il più sollecitamente possibile.

Ringraziandovi anticipatamente, inviamo i migliori saluti.

dr Dodi Astie

(Prof. G.NATTA)

6 febbraio 1958

SPETT. ISTITUTO DI RICERCHE G.DONEGANI
N O V A R A

Alla cortese attenzione dell'ing.Marullo

Abbiamo ricevuto il campione di $BeCl_2$ e vi ringraziamo per il vostro cortese invio.

Distinti saluti.

(Prof. G.NATTA)

6 febbraio 1958

Egr. Ing. G.MARULLO
Istituto Ricerche G.Donegani
NOVARA

Egregio Ingegnere,

La ringrazio per la Sua visita di venerdì scorso, durante la quale mi sono dimenticato di parlarle di un [illegible] che mi sta a cuore.

Mi riprometteve infatti di chiederle delle notizie sul cloruro di berillio, di cui ho ricevuto il campione di 70 gr da Lei gentilmente inviatemi.

Gradirei sapere quale potrà essere il costo da Lei previsto per il cloruro di berillio, supposto che esso venga prodotto in quantitativi dell'ordine di grandezza di una decina di kg. al giorno.

Le sarò grato se potrà comunicarmi il Suo pensiero in proposito.

Cordiali saluti.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 5/2/1958

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
7 FEB 1958
R 228

Egregio Signor
Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
- Sede -

e p.c.
→Chiar/mo Sig. Prof. Giulio Natta

Sono proseguiti gli studi sulla polimerizzazione del butadiene ed abbiamo raggiunto costanze di risultati per polimeri a titolo 95% in cis.

E' stato precisato il rapporto tra la concentrazione di polimero ed il peso molecolare di esso con il catalizzatore al $CoCl_2$ - piridina solubile. La correlazione è perfettamente lineare. E' stata anche studiata l'influenza della concentrazione di $CoCl_2$ sul peso molecolare trovando, come previsto, un regolare aumento in funzione della diminuzione di $CoCl_2$. Si stanno raccogliendo gli elementi per la stesura di una relazione atta a chiarire l'andamento di questa polimerizzazione.

Le prove relative alla polimerizzazione dell'isobutene hanno subito in questi ultimi giorni un notevole rallentamento causato dalle difficoltà di rifornirsi del monomero. Dato che lo stabilimento di Ferrara, interpellato, ci ha comunicato che non è in grado di fornircene, abbiamo provveduto a produrre isobutene da alcole butilico terziario.

Sul campione di polisobutene a peso molecolare 150.000 è stato effettuato un frazionamento osservando che circa 80% di esso è costituito da una frazione uniforme.

Saggi preliminari sono stati fatti polimerizzando il nitrile acrilico. Si è ottenuto un polimero solido a P.M. 107.000.-

Cordiali saluti.

P.S. - Entro domani saranno forniti al Prof. Natta i seguenti campioni di polibutadiene :

n° campione	titolo in cis	$[\eta]$	M.	gelo %
Z 185	95,3 %	5,70	530.000	0
* Z 189	95,7 "	5,55	510.000	0
Z 191	94,1 "	3,12	250.000	0
Z 199	94,8 "	in corso di determinazione		

MM - 2000 - 11.57

28 gennaio 1958

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto Ricerche G.Donegani
NOVARA

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se Lei potesse farci pervenire al più presto un certo quantitativo (gr 500-700) di tetracloruro di vanadio , che viene da noi impiegato per la preparazione dei catalizzatori per la copolimerizzazione.

La prego di far indirizzare tale prodotto al ~~Reparto~~ Polimeri Alfa-Olefine e Copolimeri.

Ringraziandola, invio i migliori saluti.

(Prof. G.Natta)

27 Gennaio 1958

Egr. Ing. G. MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
NOVARA

Rif. N. 159/rl

p.c. Ing. P. Giustiniani

Egregio Ingegnere,

ho visto la settimana scorsa presso l'Ing. Giustiniani un campione di poliisobutilene preparato a Novara, avente peso molecolare di circa 150.000, ottenuto a -30°C.

Per esperienza personale, Le posso assicurare che i polimeri ottenuti a tale temperatura con $AlCl_3$ e BF_3 presentano normalmente un peso molecolare notevolmente più basso. L'aspetto però, del prodotto contenuto nella bottiglia che Lei ha lasciato all'Ing. Giustiniani, differisce da quello del poliisobutilene avente un eguale peso molecolare viscosimetrico, ottenuto con BF_3.

Temo che il diverso aspetto e la diversa consistenza siano dovuti alla presenza di parti a peso molecolare più basso, non rilevabili dalle misure viscosimetriche, che risentono sopratutto della presenza di parti a peso molecolare altissimo.

Poichè l'omogeneità del prodotto ha una notevole importanza per gli usi pratici, La consiglierei di frazionare il polimero con solventi, in modo da avere un'idea, sia pure approssimata, della dispersione dei pesi molecolari. Per l'impiego dei polimeri e copolimeri dell'isobutilene come gomme, è di fondamentale importanza l'assenza di frazioni a peso molecolare basso.

I migliori saluti.

G. Natta

25 Gennaio 1958

Egr. Ing. G. MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "G. DONEGANI"
NOVARA

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse inviarmi gr. 250 di $VOCl_3$, che ci servono per alcune ricerche in corso nel nostro Istituto.

Scusandomi per il disturbo, la prego di gradire insieme ai miei ringraziamenti molti cordiali saluti.

G. Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

PM

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 23/1/1958

ISTITUTO [illegible]
INDUSTRIALE [illegible]
[illegible] 1944

Egregio Signor
Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
- Sede -

e p.c.
→ Chiar/mo Sig. Prof. Giulio Natta

Continuando i lavori sulla polimerizzazione dell'isobutene con catalizzatori $CoCl_2$-piridina-$AlClEt_2$ ed operando a 20°C, si sono ottenuti polimeri a P.M. 40.000. Si sta esplorando l'influenza di temperature più basse.

Contrariamente a quanto affermato dal Prof. Ziegler (Brenn.Chem. 33, 199, 1952), abbiamo trovato che nella polimerizzazione dell'isobutene l'$AlCl_2Et$ ha una azione molto diversa da quella dell'$AlCl_3$ in quanto a -30°C l'$AlCl_3$ dà prodotti oleosi a basso peso molecolare, mentre l'$AlCl_2Et$ dà polimeri a P.M. 150.000 circa.

Data l'elevata attività di questo catalizzatore, stiamo attrezzandoci per operare a -40°C, cioè ad una temperatura che può essere raggiunta con macchine ad ammoniaca.

Questi stessi catalizzatori sono stati provati nella polimerizzazione dello stirolo ottenendo a 20°C polimeri amorfi di P.M. 16.000 con il catalizzatore $CoCl_2$-piridina-$AlClEt_2$ e 8.600 con quello $AlCl_2Et$.

Sono in corso prove con catalizzatore $CoCl_2$-piridina-$AlCl_2Et$ per la polimerizzazione delle olefine.

Gli studi sulla polimerizzazione del butadiene sono continuati impiegando il catalizzatore $CoCl_2$-piridina solubile. Con butadiene "Rubber Grade" rettificato si è ottenuto un polimero 96,5% di 1-4 cis, il resto essendo costituito dall'1,8% di 1-4 trans e 1,7% di 1-2. Mentre sono in corso prove per confermare questo risultato, * contiamo di operare successivamente con butadiene di maggiore purezza.

E' stata consegnata a BREV la bozza per la domanda di brevetto sul catalizzatore $CoCl_2$-piridina-$AlClEt_2$ solubile.

Cordiali saluti.

17 Gennaio 1958

Egr. Ing. G. MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "G. DONEGANI"
N O V A R A

Rif. N. 58/rl

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto per il campioncino di $BeCl_2$ da Lei gentilmente inviatoci. Non l'abbiamo ancora provato per la preparazione del Be dietile, dato che è in quantità molto inferiore a quella che noi generalmente usiamo nelle prpparazioni più piccole, nelle quali impieghiamo circa g 70. Le sarei perciò molto grato, se Lei pótesse farne preparare g. 70 per poterlo provare e giudicare meglio se può andare per tali preparazioni.

La prego di scusare il disturbo. Ringraziando La, La prego di gradire i migliori saluti.

(G. Natta)

15 Gennaio 1958

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "BONEGANI"
NOVARA

Egregio Ingegnere,

La ringrazio della Sua visita di ieri e mi compiaccio dei risultati ottenuti nella produzione di polibutadiene 1-4 cis.

Ho voluto subito informare l'Ing. Giustiniani del mio punto di vista sul problema; unisco copia della lettera che gli ho inviato.

I migliori saluti.

(G. Natta)
(in assenza del Professore)

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 13/2/1958

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
17 FEB 1958
R

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe gr 330 di $VOCl_3$ e gr 500 di VCl_4, secondo quanto da Lei richiesto il 25/1 e il 28/1 u.s.

Con i migliori saluti.

(G. Marullo)

Cam. di Comm 46160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA-NOVARA

MOD. ISMO 2 (A5) - 1000 - 12-55

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 30/1/1958

IST... INDU... ...NICO
* - 5 FEB 1958 *
R 215

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

ci pregiamo inviarLe un campione di 70 g di $BeCl_2$, come da Sua richiesta del 17 corrente.

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 13/1/1958

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
15 GEN. 1958
R 58

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- MILANO -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe un campione di $BeCl_2$ ottenuto nel corso di una prima preparazione. La prego di voler cortesemente comunicarmi se il prodotto è di Suo gradimento e l'eventuale Suo fabbisogno.

Con i migliori saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA-NOVARA

(A 5) - 2000 - 11.57

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/1/1958

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
14 GEN. 1958
R 53

Egregio Signor
Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
- Sede -

e p.c.
→ Chiar/mo Signor Prof. Giulio Natta

Sviluppando i lavori sul catalizzatore al $CoCl_2$ e $AlClEt_2$ si è esaminata l'influenza della temperatura sul tenore in 1-4 cis del polimero. Si è constatato che per temperature da 0° a 25°C il tenore in 1-4 cis non subisce sensibili variazioni, mentre diminuisce progressivamente per temperature superiori dando a 70°C un polimero al 60% di 1-4 cis.

L'andamento del peso molecolare in funzione della concentrazione del polimero nel solvente è stato confermato e determinato quantitativamente. A parità di ogni altra condizione, la viscosità intrinseca $[\eta]$ passa da 2,25 per una concentrazione di 0,9% di polimero a 7 circa per una concentrazione del 10% (domanda di brevetto)

Circa la preparazione di polimeri di struttura 1-2, si può dire che con acetilacetonato di cobalto bi- e trivalente si hanno polimeri ad elevato tenore usando per il trivalente qualsiasi rapporto Al/Co, mentre per il bivalente si hanno titoli elevati solo con rapporti inferiori a 2.

Cat. solubile

Un risultato altamente interessante si è ottenuto proseguendo lo studio sui catalizzatori preparati con le ammine. Aggiungendo una soluzione di complesso $CoCl_2$-piridina in benzolo ad una soluzione di monocloruro di Al dietile pure in benzolo si ottiene, in particolari condizioni operative, un liquido limpido, attualmente all'esame in Chimica-Fisica, di eccezionale attività catalitica.

(brutto peggio)

10°-20°

Allo stato attuale delle nostre esperienze, impiegando 1 g di $CoCl_2$ si ottengono 20 Kg di polimero; il titolo in 1-4 cis di questi polimeri è del 93÷95%.

$\eta = 8,10$

Seguito alla lettera

Stiamo preparando butadiene purissimo da solfone per studiare la influenza delle impurezze presenti nel butadiene "Rubber Grade" finora impiegato.

Con la stessa soluzione usata nella polimerizzazione del butadiene si è ottenuta anche la polimerizzazione dell'isobutene.
A parte una comunicazione russa (Topolev - Kranzel e coll. : Polimerizzazione di isobutene in presenza di trietilalluminio e tetracloruro di titanio - Dokled. Aked. Nauk 111 (1956), n° 1 - p. 121-24), la polimerizzazione dell'isobutene con catalizzatori metallorganici non era mai stata realizzata da nessun altro.

Contiamo di consegnare a BREV, nella corrente settimana, gli elementi per la brevettazione di quest'altro catalizzatore e delle due polimerizzazioni già effettuate.

Data che la polimerizzazione del butadiene e dell'isobutene avvengono in condizioni analoghe, è molto probabile che si possano ottenere facilmente dei copolimeri.

Sono iniziate le prove per la polimerizzazione del butadiene con l'impiantino da 20 litri. Con il nuovo catalizzatore si prevede una facile realizzazione della polimerizzazione in continuo.

Cordiali saluti.

Novara, 11/1/1958

PREPARAZIONE DI POLIBUTADIENE AD ALTO TENORE DI FORMA 1-4 CIS

Lavoro svolto dal 15/11/1957 all'11/1/1958

Alla metà di novembre dello scorso anno riuscimmo a trovare un catalizzatore del tipo metallorganico capace di polimerizzare il butadiene formando in grande prevalenza concatenamenti a struttura 1-4 cis. Il catalizzatore in parola è costituito dall'associazione di un alogenuro di un metallo dell'8° gruppo con un alogenuro di alluminio dialchile: in particolare gli alogenuri di cobalto si dimostrano i migliori catalizzatori in quanto favoriscono polimeri a più alto titolo in cis (tabella n° 1).
A questo proposito fu subito depositata domanda di brevetto (n° di dep. 6855 dep. il 16/12/57 - rif.F.204).

Si trovò anche che l'alogenuro di alluminio dietile poteva essere sostituito da alluminio trietile purchè si operasse con rapporti Al/Co ≤ 1. Anche i dialogenuri di alluminio dietile possono essere usati con risultati non molto inferiori (tabella n° 1).

Proseguendo le ricerche fu appurato che non solo gli alogenuri ma anche numerosi altri composti inorganici ed organici del cobalto e del nichel davano polibutadieni ad altissimo titolo in cis: furono provati solfato e fosfato di cobalto e di nichel bivalente, nitrato, ossido, carbonato, acetato di cobalto bivalente, idrato di cobalto trivalente. In tutti questi casi si ottennero polibutadieni molto ricchi di forma 1-4 cis, in particolare con fosfato e solfato di cobalto (tabella n° 2). Anche questa scoperta fu fatta oggetto di una domanda di brevetto (n° di deposito 7238 depositato il 24/12/1957 - rif. F.207).

Continuando nella nostra ricerca trovammo che con acetilacetonato di cobalto, sia bivalente che trivalente, si hanno polibutadieni ricchissimi di forma 1-2 e molto cristallini nella struttura sindiotattica: i migliori risultati sono stati ottenuti con rapporti Al/Co $<1,5$ (tabella n° 2 - ultime 4 prove).

Recentemente abbiamo appurato che, con catalizzatori a base di cloruro cobaltoso e di monocloruro di alluminio dietile, si polimerizza anche l'isoprene: l'esame delle caratteristiche dei polimeri ottenuti è tuttora in corso.

Mentre conducevamo avanti queste ricerche di carattere generale, abbiamo proceduto a sviluppare ed a mettere a punto la polimerizzazione con catalizzatori a base di cloruro di cobalto studiando l'influenza esercitata sulla reazione e sulle caratteristiche del polimero dalla variazione di talune delle condizioni di reazione.

Anzitutto appurammo che la riproducibilità del titolo in cis, a parità di condizioni di reazione, era assai soddisfacente. In tabella n° 3 sono riportate alcune serie di prove effettuate in condizioni uguali e vi appare uno scarto massimo del 4%. I titoli più elevati di forma 1-4 cis che sono stati raggiunti superano il 95%.

Con una successiva serie di esperimenti trovammo che, a parità di altre condizioni, la conversione o meglio la quantità di polibutadiene prodotto per l di massa di reazione influenza fortemente il peso molecolare: tanto maggiore è il polimero prodotto tanto più elevata è la sua viscosità intrinseca. Questo fatto oltre a rivestire una notevole importanza teorica ci permette di disporre di un importante mezzo di regolazione del peso molecolare. La tabella n° 4 mostra i risultati degli esami effettuati su vari campioni di polibutadiene prelevati a conversioni diverse nel corso della stessa polimerizzazione: si nota un regolare aumento del peso molecolare man mano che cresce la conversione. Anche

Il titolo in cis, abbastanza basso da principio, sale successivamente verso valori più elevati.

Vi sono anche altri fattori che influenzano il peso molecolare : in particolare la concentrazione dei catalizzatori e la struttura del cloruro di cobalto adoperato; essi però non sono ancora stati studiati sistematicamente. Nel complesso però si è già vista la possibilità di ottenere polibutadieni completamente solubili con viscosità intrinseca variabile da 1 fino a 10.

L'effetto della temperatura è stato pure oggetto di una serie di prove: mentre fino a 25° non si nota una particolare influenza, al di sopra di tale temperatura si osserva una graduale diminuzione del titolo in cis (tabella n° 5).

Nel dubbio che impurezze nei catalizzatori potessero influire sulle caratteristiche del polimero, abbiamo impiegato monocloruro di alluminio contenente forti quantità (fino al 50%) di alcoolato; così pure si è usato cloruro di cobalto impuro per nichel e contenente forti quantità di ossicloruro: nessuno di questi fattori ha dimostrato di agire sensibilmente sul titolo in cis del polimero.

Si trovò che anche il rapporto molare tra i due catalizzatori non ha alcuna influenza sul titolo del polibutadiene.

Nel campo dei solventi sono stati sperimentati benzolo, toluolo e n-eptano. Mentre i primi due funzionano molto bene, con il terzo si hanno reazioni sensibilmente meno veloci: questo problema dovrà essere però esaminato più a fondo.

I consumi di catalizzatore sono molto bassi: in particolare quello del cloruro di cobalto può essere ridotto a cifre addirittura minime, tanto che il problema della purificazione del polimero ne viene ad essere estremamente semplificato e forse anche eliminato del tutto.

In base ai risultati ottenuti sino ad oggi, è stato possibile iniziare su scala più grande (autoclave da 20 l) la produzione di quantitativi di polibutadiene di una certa entità (1 Kg ca. per operazione) che serviranno ad impostare lo studio della vulcanizzazione.

TABELLA N° 1

Prova N°	Catalizzatore			Solvente	T °C media	Conversione %	Esame infrarosso polibutad.		
	Alluminio alchile	Comp. Metal. 8° Gruppo	M (Alch) / M (Alog)				1-4 Cis	1-4 Trans	1-2
S 139	$Al(C_2H_5)_2Cl$	$CoCl_2$	8.-	Benzolo	10.-	97.5	95.5	2.5	2.-
Z 98	"	$NiCl_2$	1,16	"	20.-	75.-	78.7	12.6	8.7
S 144	"	$PaCl_2$	10.7	"	20.-	80.-	79.-	14.8	6.2
S 161	"	NiI_2	5.-	"	25.-	45.-	87.4	4.2	8.5
Z 102	"	$PtCl_2$	8.-	"	16.-	55.5	73.7	22.1	4.2
S 142	$Al(C_2H_5)_3$	$CoCl_2$	0.33	Benzolo	25.-	100.-	79.3	11.-	9.7
S 152	$Al(C_2H_5)Cl_2$	$CoCl_2$	8.-	Benzolo	34.-	97.-	66.6	28.1	5.3

TABELLA N° 2

Prova N°	Catalizzatore			Solvente	T °C media	Conversione %	Esame infrarosso polibutad.		
	Alluminio alchile	Comp. Metal. 8° Gruppo	M (Alch) / M (Alog)				1-4 Cis	1-4 Trans	1-2
S 175	$Al(C_2H_5)Cl$	Acetato di Co^{II}	5	Benzolo	20.-	97.5	81.-	12.5	6.5
S 188	"	$Co_3(PO_4)_2$	6.67	"	5.-	88.-	91.2	4.4	4.3
S 182	"	$Ni_3(PO_4)_2$	6.67	"	20.-	80.-	71.6	14.1	14.3
S 170	"	$CoSO_4$	10.-	"	25.-	100.-	90.2	5.3	4.5
S 151	"	$NiSO_4$	8.-	"	20.-	40.-	83.3	8.7	8.-
S 183	"	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	20.-	"	20.-	44.-	73.7	18.5	7.8
S 184	"	$CoCO_3$	10.-	"	20.-	98.-	89.5	5.9	4.6
S 196	"	CoS	10.-	"	50.-	97.5	89.6	4.8	5.6
S 185	"	CoOOH	10.-	"	20.-	92.5	90.7	4.8	4.5
S 189	"	CoO	8.-	"	20.-	32.-	86.6	9.2	4.2
S 157	"	Acetilacetonato di Co^{II}	10.-	"	23.-	100.-	58.3	25.5	16.2
S 198	"	" "	1.5	"	20.-	10.-	2.-	12.8	85.2
S 162	"	Acetilacetonato Co^{III}	10.-	"	30.-	57.-	8.1	8.7	83.2
S 192	"	" "	1.29	"	18.-	39.-	0.-	6.-	94.-

TABELLA N° 3

Prova N°	Moli $Al(C_2H_5)_2Cl$	Moli $CoCl_2$	cc Benzolo	T°C Media	1-4 Cis	1-4 Trans	1-2	$[\eta]$	Osservazioni
Z 124	0.06	0.01	1.500	15	91.1	4.5	4.4	7.20	Butadiene caricato in massa
Z 145	0.06	0.01	1.500	15	91.5	3.7	4.8	6.65	" " "
Z 156	0.06	0.01	1.500	15	92.8	4.2	2.9		" " "
Z 115	0.06	0.01	1.000	15	91.8	3.3	4.9	1.92	Butadiene alimentato in continuo
Z 116	0.06	0.01	1.000	15	92.6	3.-	4.4	1.76	" " "
S 135	0.08	0.01	1.000	20	90.8	4.7	4.4		Butadiene caricato in massa
S 136	0.08	0.01	1.000	20	92.8	3.4	3.8		" " "
S 139	0.16	0.02	1.000	10	95.5	2.5	2.-		" " "

TABELLA N° 4

Prova N°	Moli $Al(C_2H_5)_2Cl$	Moli $CoCl_2$	cc Benzolo	T°C Media	Campione prelevato dopo h dall'inizio della reazione	Conversione %	Concentr. polimero g/100 g soluzione	Esame infrarosso polibutadiene			$[\eta]$
								1-4 Cis	1-4 Trans	1-2	
Z 124	0.06	0.01	1.500	15	6.-	6.76	0.882	90.1	4.8	5.1	2.25
					7.-	10.15	1.34	88.8	5.3	5.9	2.70
					8.1/2	41.9	5.5	86.8	8.3	4.9	3.85
					11.1/4	81.8	10.7	91.1	4.5	4.4	7.25
Z 145	0.06	0.01	1.500	15	2.1/2	2.50	0.325	77.4	16.3	6.3	1.65
					4.1/2	8.35	1.08	88.4	7.-	4.6	3.05
					7.-	21.41	2.78	91.5	5.2	3.3	6.10
					13.-	66.40	8.61	91.5	3.7	4.8	6.65
Z 156	0.06	0.01	1.500	15	4.-	4.2	0.58	68.6	25.9	5.3	1.85
					5.1/2	8.1	1.1	88.1	7.-	4.9	3.07
					7.1/4	11.4	2.08	86.8	8.4	4.8	5.05
					11.1/4	51.1	7.1	92.8	4.2	2.9	7.95

TABELLA N° 5

Prova N°	Moli $Al(C_2H_5)_2Cl$	Moli $CoCl_2$	cc Benzolo	T°C reazione	Conversione %	Esame infrarosso polibutadiene			[η]
						1-4 Cis%	1-4 Trans%	1-2 %	
Z 159	0.05	0.01	1.000	70	90.2	60.5	28.6	10.9	
Z 158	0.05	0.01	1.000	55	84.0	[illegible].5	11.4	10.1	
Z 157	0.05	0.01	1.000	40	95	[illegible]8.8	5.0	6.2	
Z 161	0.05	0.01	1.000	30	91.0	91.2	3.5	5.3	
Z 113	0.05	0.01	1.000	15	75.0	93.5	3.3	3.2	

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 4/1/1958

Egregio Signor
Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
- Sede -

ISTITUTO DI C
INDUSTRIALE DEL
7 GEN. 1958
R 17

e p.c.
→ Chiar/mo Sig. Prof. Giulio Natta

E' stato accertato, continuando le ricerche sulla polimerizzazione del butadiene, che anche il solfuro di cobalto dà, con il monocloruro di Al dietile, un polimero ricco della forma 1-4 cis (90%). Con queste ultime prove è stato coperto il campo dei composti non alogenidrici dei metalli dell'ottavo gruppo. Attraverso BREV abbiamo in corso una nuova domanda di brevetto.

Proseguendo l'indagine sul cobalto, è stato trovato che l'acetilacetonato con il monocloruro di Al dietile dà luogo ad un polimero contenente il 94% di 1-2 che ai raggi X dà il 50% di sindiotattico cristallino. Penso che anche in questo caso ci si trovi di fronte ad un campo nuovo meritevole di essere brevettualmente protetto. Stiamo estendendo le indagini agli acetilacetonati dei metalli compresi nei nostri precedenti brevetti.

Circa i pesi molecolari dei polimeri ottenuti con il catalizzatore al $CoCl_2$, si è trovato che, a parità di catalizzatore impiegato, essi dipendono essenzialmente dalla concentrazione del polimero prodotto. Campioni di polimeri prelevati durante una operazione danno pesi molecolari via via più elevati.

Cordiali saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 31/12/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
7 GEN. 1958
R 18

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 121 del Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

Ponì

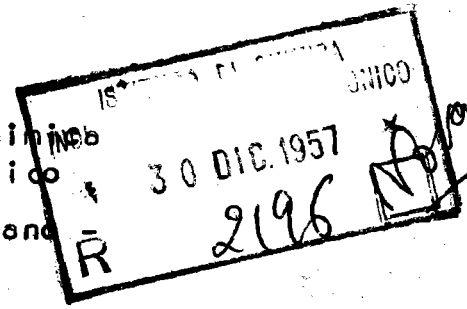
MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 24/12/1957

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -



Ci pregiamo inviarLe i seguenti rapporti :

- n° 85 Alcoli primari secondo Ziegler
- n° 120 Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

2 all/

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 23/12/1957

Spett.
Istituto di Chimica Industriale
Laboratorio Polimerizzazione Olefine
- Milano -

Ci pregiamo comunicarVi che in data odierna Vi abbiamo spedito un campione di 145 g di $TiCl_2$ secondo la Vs. richiesta del 10 corrente.

Distinti saluti.

il Direttore

FA/ml

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 16/XII/1957

ISTITUTO DI
INDUSTRIA
* 19 DIC. 1957
R 2141

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 118 relativo al lavoro svolto dal Nucleo Polimeri Isotattici dal 2 al 7 corrente.

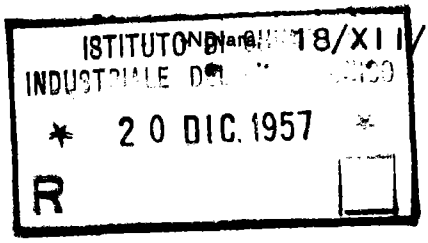
Distinti saluti.

1 all/

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"



Novara, 18/XII/1957

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i seguenti rapporti :

- n° 84 - Alcoli primari secondo Ziegler
- n° 119 - Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

2 all/

Novara

24 Dicembre 1957

Egr.Ing. G.MARULLO
Direttore Istituto Ricerche G.Donegani
N o v a r a

N° 2166/

Egregio Ingegnere,

ho tardato a scriverle come sarebbe stato mio desiderio a causa di una noiosa asiatica , avendo ripreso il lavoro appena da pochissimi giorni.

Dopo Natale sarò via per una decina di giorni ed al mio ritorno a Milano, che prevedo sarà verso il 6 di gennaio, avrei piacere di incontrarmi con Lei e con i suoi collaboratori per discutere il problema del polibutadiene 1-4 cis.

Ho avuto ieri un lungo colloquio con l'ing.Giustiniani che avrebbe deciso, per non disperdere troppo le forze di concentrare a Ferrara tutto quanto riguarda le prove fisiche e tecnologiche sulle gomme.

Effettivamente penso anch'io che trattandosi di un argomento molto specializzato, nel quale a Ferrara esiste già un nucleo abbastanza robusto con a capo l'ing. Di Giulio che è una persona di idee molto aperte e propense alla collaborazione, sia più facile ottenere dei risultati concreti appoggiandosi al suo Laboratorio piuttostoche ad un nuovo laboratorio improvvisato che non potrà essere egualmente efficiente ed attrezzato.

Io stesso ho potuto constatare che, per quanto riguarda le gomme ottenute da copolimeri etilene-propilene, la collaborazione di Ferrara ha portato ad ottimi risultati che noi da soli, coi nostri attuali mezzi di lavoro, anche se ci si fossero stati aumentati , non avremmo potuto raggiungere.

La mia opinione sul polibutadiene 1-4 cis è la seguente:

Non ritengo che un polimero di solo butadiene possa avere un grande interesse se non quando sarà ottenuto ad una purezza, da stabilire, compresa probabilmente tra il 96 ed il 98% , al la quale prevediamo possa acquisire proprietà identiche a quelle del poliisoprene 1-4 cis al 97% di purezza, e possa fornire elevata resistenza alla rottura anche in assenza di cariche.

./.

24 dicembre 1957

Egr.Ing. G.MARULLO
Novara

2° foglio

I risultati interessantissimi ottenuti a Novara rappresentano un lungo passo fatto verso lo scopo prefissato. Gli sforzi del suo Laboratorio dovrebbero perciò essere concentrati verso un ulteriore miglioramento di quanto è stato già ottenuto.

La Montecatini non potrà affrontare il problema della gomma sintetica se non su scala di 20/30 mila tonn/anno e con prodotti che superino di gran lunga tutti quelli sinora ottenuti.

Le notizie che si hanno dall'America confermano che un polibutadiene Phillips non rappresenta la soluzione definitiva.

Mi auguro che un ulteriore affinamento della polimerizzazione del butadiene a Novara possa portare ad un prodotto avente caratteristiche viscoso-elastiche non inferiori a quelle della gomma naturale in modo da poter completare con prodotti ad altissima resa elastica quel campo di impieghi della gomma che non può essere coperto con i più economici e più resistenti copolimeri etilene-propilene, che si stanno studiando a Ferrara.

Ho appreso con piacere la notizia che a Novara si farà un impianto pilota per la produzione di alluminio alchili col processo ECLAN. Sebbene in base al valore delle materie prime la produzione da alluminio alchili da alluminio metallico, idrogeno ed olefine, appaia il processo più economico, ciò nondimeno il problema è troppo importante perchè anche altre vie non vengano esaminate e perchè la Montecatini non disponga di una produzione di riserva nel caso che dovesse capitare qualche guaio all'impianto di Ferrara.

Certamente i consuntivi di una produzione reale potranno chiarire il lato economico del problema meglio che i calcoli al tavolino.

Molti auguri per Natale e per il nuovo anno e gradisca cordiali saluti.

(G.Natta)

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 21/12/1957

Egregio Signor
Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
- Sede -

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE E TECNICO
23 DIC. 1957
R 2166

e p.c.
Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Continuando le prove di catalisi con i composti del cobalto e del nichel diversi dagli alogenuri sono stati provati i seguenti composti: solfati, fosfati, carbonati, ossidi di cobalto. Essi hanno dato polimeri con titoli in 1-4 cis superiori al 90%. Con idrato di cobalto trivalente si è avuto l'87%, con nitrato cobaltoso il 75% e con l'acetato cobaltoso l'80%.

Con gli stessi composti di nichel si hanno prodotti con un titolo in 1-4 cis mediamente inferiori del 5%. Mentre sono in corso le prove con i solfuri, si è già provveduto in collaborazione con BREV alla stesura della domanda di brevetto.

Per quanto riguarda il catalizzatore al cobalto attivato con ammine, in particolare con la piridina, abbiamo trovato che si hanno polimerizzazioni molto attive che consentono di impiegare quantità di cloruro di cobalto corrispondenti a 6 Kg di polimero per 1 g di $CoCl_2$. Questo fatto ha importanze pratica perchè faciliterà le operazioni di lavaggio del polimero.

Da parte nostra è già stata data l'autorizzazione per il deposito del brevetto delle ammine.

Circa le necessità di attrezzarci per le prove di caratterizzazione dei polimeri, si renderebbe indispensabile poter disporre di un mescolatore di tipo Bambury per il quale allego la richiesta di autorizzazione di spesa.

Cordiali saluti.

1 all.

Norang

20/12/1957

Spett. ISTITUTO DI RICERCHE G.DONEGANI
N O V A R A

Vi preghiamo di volerci cortesemente inviare gr 500 di tricloruro di vanadio che ci serve per alcune ricerche in corso.

Vorrete indirizzare il prodotto al nostro Laboratorio Polimeri e Copolimeri.

Ringraziandovi, inviamo distinti saluti.

(Prof.G.Natta)

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

IST INDUST
20 DIC 57
2155

Novara, 16 Dicembre 1957

Egregio Signor
Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato

- Sede -

e p.c. Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Caro Giustiniani,

facendo seguito alla mia del 7 corrente circa gli sviluppi degli studi sui catalizzatori per la polimerizzazione del butadiene, Ti comunico quanto segue.

Sono stati sperimentati quali catalizzatori i composti non alogenidrici dei metalli dell'ottavo gruppo, ottenendo risultati particolarmente interessanti con il fosfato di cobalto, solfato di cobalto (polimeri con titolo in 1-4 cis >90%). Il nitrato e l'acetato di cobalto, come pure il fosfato ed il solfato di nichel, danno polimeri contenenti, per il momento, dall'80 al 90% di 1-4 cis. Saranno provati pure i carbonati, ecc.

Nel campo dei metalli di transizione del I - II - III gruppo si è trovato che il cloruro di zinco dà luogo alla formazione di ciclododecatriene (trimero ciclico del butadiene) e di un polimero solido di questo composto.

E' stato quasi completato il montaggio dell'autoclave da 20 litri e le apparecchiature per il trattamento del polimero; contiamo di iniziare la preparazione di polimeri 1-4 cis con il catalizzatore al cloruro di cobalto entro pochi giorni.

Con riferimento alla pregiata Tua del 6 corrente, Ti preciso che è stata mia cura di far pervenire al Politecnico vari campioni di polibutadiene tra i più rappresentativi e naturalmente conto di mantenere i più stretti contatti con il sig. prof. Natta su tutte le questioni inerenti a questo argomento.

Seguito alla lettera **del 16 Dicembre 1957 al sig. Ing. Giustiniani**

Ti confermo che il deposito del brevetto relativo al catalizzatore al cobalto è avvenuto, mentre quello concernente le ammine è giunto oggi da BREV per l'approvazione definitiva.

Per ciò che riguarda i catalizzatori con radicali acidi non alogenidrici sto facendo provvedere alla stesura di un terzo brevetto in quanto l'argomento sembra di un certo interesse.

Nella scorsa settimana si è tenuta presso SEID una riunione sui procedimenti per la preparazione degli alluminio alchili e Te ne allego il verbale. Saremmo tutti dell'opinione di montare a Novara un impiantino per la produzione di almeno 10 Kg/D di ECLAN, per destinarne Kg 7 a Ferrara per la polimerizzazione del propilene e Kg 3 a Novara per la sperimentazione in fase continua degli alcoli primari.

Allego una relazione aggiornata sul costo del prodotto ECLAN.

Cordiali saluti.

2 all/

10 Dicembre 1957

ISTITUTO RICERCHE G. DONEGANI

N O V A R A

Alla cortese attenzione del sig. Ing. Marullo

Vi saremmo molto grati se poteste inviarci g 200 di dicloruro di titanio ($TiCl_2$) che ci serve per alcune ricerche in corso.

Vi preghiamo di voler indirizzare il prodotto al nostro Laboratorio Polimerizzazione olefine e copolimeri.

Ringraziandovi sentitamente, inviamo distinti saluti.

(Prof. G. Natta)

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 29/11/1957

Oggetto:

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 30 NOV. 1957 *
R 2033

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Vs. Ns.

Chiarissimo Professore,

in riferimento alla Sua gradita lettera del 27/11 ed approfittando della presenza qui del Dott. Porri, Le invio il campione di polibutadiene 1,4-cis da Lei richiesto. Di questo prodotto conosciamo attualmente solo l'analisi I.R. in quanto le altre determinazioni sono tuttora in corso. Conto di poterLe inviare in futuro altri campioni di questo tipo di polimero completamente caratterizzati.

Circa la preparazione del cloruro di berillio ho ordinato 200 Kg di minerale Berillo che dovrà pervenirci dal Sud Africa. Nel contempo debbono giungere 140 g di ossido con il quale farò immediatamente iniziare la preparazione del cloruro.

Le farò avere quanto prima il preventivo di costo a partire dall'ossido, mentre lo studio di quello a partire dal Berillo sarà iniziato quando disporremo del minerale.

Distinti saluti.

C.M. FABRIANO

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 29 Novembre 1957

Oggetto:

ISTITUTO DI INDUSTRIA
30 NOV. 1957
R 2034

Vs.

Ns.

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

e p.c. S E I D
all'attenzione del Dr.Greppi
- Sede -

Chiarissimo Professore,

come precedentemente convenuto col ns. dott. Lazzari, ci pregiamo inviarLe lt 1 di una miscela di fluoroetilbenzoli avente all'infrarosso la seguente composizione :

o-fluoroetilbenzolo	62 %
p-fluoroetilbenzolo	18 %
m-fluoroetilbenzolo	14 %
fluorobenzolo+altobollenti	6 %

Questa miscela è stata ottenuta preparando prima il fluorobenzolo da anilina e poi effettuando una sintesi di Friedel-Crafts sul fluorobenzolo con etilene.

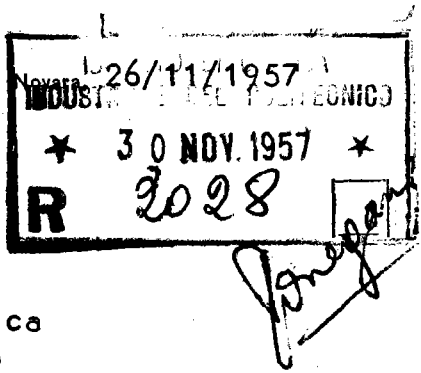
Riteniamo assolto il nostro compito in quanto è stato convenuto che la eventuale successiva deidrogenazione a fluorostiroli venga effettuata a Ferrara.

Gradisca i nostri migliori saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"



Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 82 Alcoli primari secondo Ziegler
" 116 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/11/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
16 NOV. 1957
1935

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

non dispongo di dimetilformammide in quanto tutto il prodotto giacente all'Istituto è stato da tempo inviato al Laboratorio Polymer di Terni, dove sarà forse possibile trovarne ancora.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A 6) - 1000 - 5.57

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 14/11/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

R 1923

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 114 del Nucleo Polimeri Isotattici.

Da Porre in restituzione

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 30/10/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano

IP
IN
- 5 NOV. 1957
R 1854 bis

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 81 Alcoli primari secondo Ziegler
" 113 Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

*

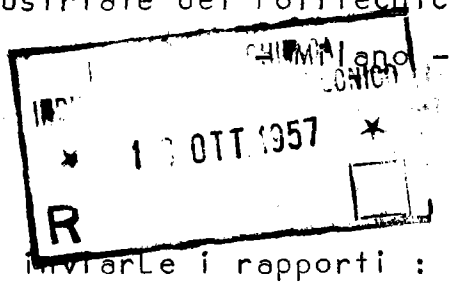
MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/10/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di
Chimica Industriale del Politecnico



Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

nº 79 Alcoli primari secondo Ziegler
" 111 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

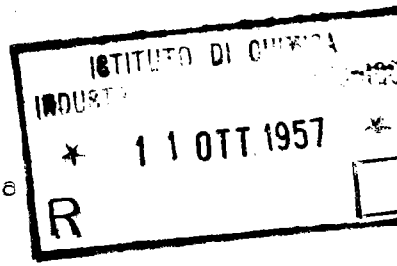
*

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 9/10/1957



Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 78 - Alcoli primari secondo Ziegler
" 110 - Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

2 all/

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 7/10/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua pregiata del 4 corrente circa la preparazione del polibutadiene 1-2.

Il Dott. Longiave prenderà accordi diretti con il Dott. Porri sulle modalità da seguire per questa preparazione che conto di poter far iniziare al più presto.

Distinti saluti.

Novara

2 Dicembre 1957

Egr.Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
" G. DONEGANI "
N O V A R A

Rif.n.2033-34/el

Egregio Ingegnere,

La ringrazio per la Sua lettera del 29 nov. e per i campioni da Lei inviatimi.

Per quanto riguarda la deidrogenazione dei fluoroalchilbenzoli, abbiamo deciso - d'accordo con il Dr. Greppi - di effettuarla qui al Politecnico, tenuto conto che la reazione di deidrogenazione ha luogo soltanto con trasformazione parziale e che preferiamo non separare i monomeri, ma utilizzare la polimerizzazione come mezzo per separare i fluoroetilbenzoli che non hanno reagito e che devono essere riciclati per la deidrogenazione.

I migliori saluti.

(Prof.G.Natta)

27 Novembre 1957

Egr. Sig.Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
" G. DONEGANI "

Rif.n.2000/el

S e d e

Egregio Ingegnere,

sono stato molto lieto di apprendere, sabato scorso, le interessanti notizie sui risultati ottenuti a Novara per la produzione di butadiene 1-4 cis ad alto titolo.
Le sarei grato se Lei potesse mandarmi un campioncino del prodotto che Lei possiede, al massimo tenore di 1-4 cis.

Per quanto riguarda la produzione di cloruro di berillio, di cui si era parlato con l'Ing. Giustiniani sabato scorso, La pregherei vivamente di far esaminare dalla sua Sezione Inorganica la preparazione di cloruro di berillio anidro a partire dall'ossido o dal minerale.

Il costo dell'ossido di berillio in America è di 10 dollari la libbra, mentre il berillio metallico viene venduto a 85 dollari la libbra.

Data la facilità con la quale avviene lo scambio con rese praticamente quantitative tra cloruro di berillio ed alluminio trietile, ritengo che la via più semplice per produrre il berillio alchile sia quella a partire dal cloruro.

Le sarò grato se Lei in seguito potrà, quando avrà studiato il problema, fare un preventivo di prezzo di costo del berillio trietile per questa via.

Nelle condizioni attuali di polimerizzazione (rese di circa 2÷3 mila parti in peso di polimeri rispetto al berillio alchile, impiegato in presenza di Al-alchile eterato, il costo del berillio non incide che in modo trascurabile sul prodotto, tenuto conto del miglioramento sostanziale delle proprietà del polipropilene prodotto, che risulta quasi totalmente costituito da polimero ~~ossidabile~~ insolubile in eptano bollente.

I migliori saluti.

G.Natta

26 Novembre 1957

Donegani

Egr. Ing. G. Marullo,

Direttore Istituto Donegani
N O V A R A

Egr. Dr. G. Saccenti

Direttore S. E. R. E.
Soc. Montecatini

S e d e

DesideroiinformarLa che il Dr. Dennis Parker RILEY, che ha svolto in Inghilterra una serie di lavori interessanti sull'esame con i raggi X di polimeri amorfi, esporrà giovedì pomeriggio alle ore 16, i suoi lavori nell'auletta piccola di questo Istituto ad un ristretto gruppo di specialisti.

Desidero avvisarLa affinhhè, nel caso che lo interessi, Lei possa inviare ad assitere i suoi tecnici specializzati nel campo dei raggi X.

I migliori saluti.

G. Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 12/11/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
IND.
13 NOV. 1957
R 1913

Oggetto:

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Vs. Ns.

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua gradita lettera del 31/10 per ringraziarLa delle notizie che mi ha gentilmente fornito circa la produzione di alcoli superiori primari.

Già l'Ing. Giustiniani mi aveva fatto cenno all'interessamento degli Americani a tale problema senza però darmi i suoi interessanti dettagli.

Il nostro lavoro prende quindi un maggiore interesse, indipendentemente dalla separazione o meno degli alluminio alchili, per la sostanziale riduzione dei costi che si può ottenere impiegando l'ECLAN che, come Lei saprà dai nostri rapporti, ha infatti portato il costo medio di alcoli C_8-C_{16} a circa 350 Lit/Kg dalle 800 Lit/Kg che si aveva valutando l'$AlEt_3$ a 1.500 Lit/Kg.

Distinti saluti.

12.11.1957

Egr.Sig.Ing.G.MARULLO
Direttore "Istituto Ricerche
G.Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato, se Lei potesse inviarmi, qualora disponga di tale predotto, kg. 1 di dimetilformammide.

RingraziandoLa, cordialmente La saluto.

G.NATTA

31 Ottobre 1957

Egr.Ing. G.Marullo
Direttore Istituto Ricerche
" G.DONEGANI "
N O V A R A

Rif.n.1820/el

Egregio Ingegnere,

credo che possono interessarLa alcune notizie che ho avuto recentemente riguardanti la produzione di alcoli superiori per polimerizzazione dell'etilene.

Vi sono due società negli Stati Uniti, le quali stanno lavorando attivamente per la produzione di alcoli lineari, partendo da alluminio alchile ed etilene: la Hercules Powder e la Procter and Gamble. Quest'ultima sembra stia lavorando su scala di impianto pilota e sia del parere che il procedimento risulterà competitivo con altri, quale ad esempio l'idrogenazione degli acidi grassi.

Poichè sono possibili applicazioni interessanti degli alcoli dall'esilico al decilico, in particolare nel campo dei plastificanti, mentre le frazioni C_{10} C_{16} trovano impiego nel campo dei detersivi e quelle superiori ^{a} C_{16} nel campo delle cere, risulterebbe che tutti gli alcoli ottenibili nella reazione tra alluminio alchile e l'etilene potrebbero trovare possibilità di impiego. Il frazionamento può essere perciò effettuato sugli alcoli evitando difficili frazioni degli alluminio alchili.

Ho saputo da De Nora che una compagnia americana che stava per costruire un impianto per la produzione di alcoli superiori per idrogenazione degli acidi grassi ha deciso di soprassedere alla costruzione di tale impianto, in attesa dello sviluppo dei nuovi procedimenti per polimerizzazione dell'etilene.

I migliori saluti.

G.Natta

4 Ottobre 1957

Egr. Sig. Ing. G. MARULLO
Istituto Ricerche Donegani
Novara

N° 1570/gg

Egregio Ingegnere,

La ringrazio per la Sua sollecita risposta alla mia lettera del 26 settembre.

Per evitare nel Suo Istituto un lungo lavoro di estrazione, La informo che potremo procedere noi stessi alla separazione del polibutadiene 1-2 solubile da quello insolubile. A noi basterebbe che Lei ci potesse inviare del polimero a concatenamento 1-2 ottenuto operando a temperature relativamente basse in modo da evitare il più possibile la reticolazione ~~previa~~ precipitazione con acetone per eliminare gli oli.

La prego inoltre di inviarci il prodotto non stabilizzato conservato in recipienti chiusi sotto battente liquido di metanolo.

Poichè il dr. Longiave dovrà venire prossimamente a Milano, egli potrà discutere con il dr. Porri eventuali particolari accorgimenti preparativi.

Gradisca i migliori saluti.

(Prof. G. Natta)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO
Novara, 3/10/1957
7 OTT 1957
1683

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 31 relativo a prove di confronto fra l'ECLAN e l'AlEt3 nella polimerizzazione del propilene.

Distinti saluti.

*

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 2/10/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 77 Alcoli primari secondo Ziegler
" 109 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
" G. DONEGANI „

Novara, 24/9/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE
30 SET 1957
R 1637

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano

Ci pregiamo inviarLe copia dei seguenti rapporti :

- n° 76 Alcoli Primari secondo Ziegler
- n° 108 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

2 all/

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 18/9/1957

ISTITUTO DI [illegible]
INDUSTR[illegible]
19 SET 1957
R 1584

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Sede -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 75 Alcoli primari secondo Ziegler
" 107 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 1000 - 5.57

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/9/1957

1 7 SET 1957
R 1564

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe copia dei seguenti rapporti riservati :

- n° 24 - "Polimerizzazione delle diolefine con catalizzatori stereospecifici"
- n° 28 - "L'impiego dell'ECLA e dei suoi derivati ('ECLAN - ECLANE) nella polimerizzazione delle α-olefine"
- n° 29 - "La purificazione del propilene per l'impiego nella polimerizzazione stereospecifica"
- n° 30 - "Polimerizzazione del butilene" 5^ Nota.

Distinti saluti.

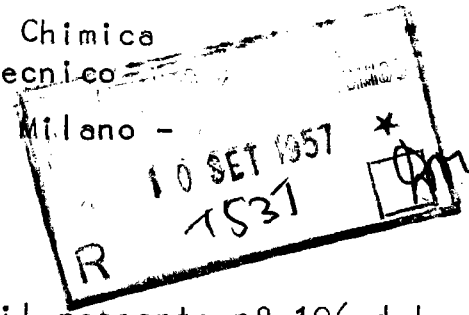
4 all/

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 10/9/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -



Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 106 del Nucleo Polimeri Isotattici.

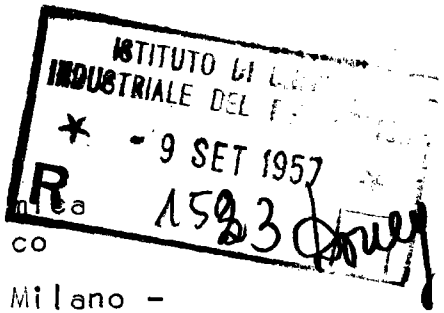
Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 5/9/1957



Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 105 del Nucleo Polimeri Isotattici.

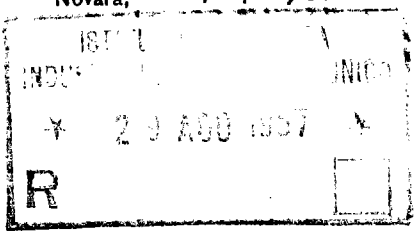
Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 27/8/1957



Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe il rapporto n° 104 del Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

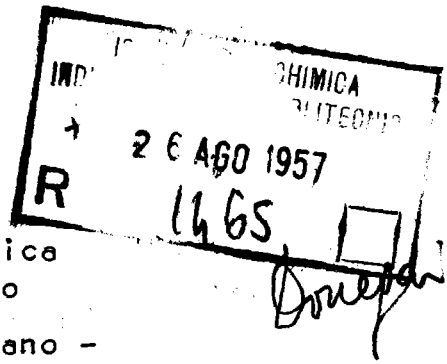
*

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 21/8/1957



Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe g 540 di vanadio tetracloruro, come da Sua richiesta del 31/7 u.s.-

Distinti saluti.

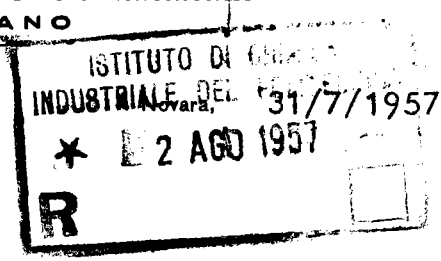
*

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"



Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 74 Alcoli primari secondo Ziegler
" 103 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 1/10/1957

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
- 4 OTT 1957
R 10770

Oggetto:

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano - Vs.

Ns.

Chiarissimo Professore,

rispondo alla Sua gradita lettera del 26 u.s. circa la preparazione di polibutadiene 1-2 solubile in benzolo.

Ho esaminato le nostre possibilità di preparazione del quantitativo settimanale a Lei occorrente e ritengo sia necessario riesaminare il procedimento usato nelle precedenti preparazioni, in quanto esso è molto lungo e complicato dalla necessità di estrarre dal polimero totale la parte solubile.

Sarebbe quindi mia intenzione di sperimentare delle variazioni nel trattamento del polimerizzato in modo da poter procedere ad una produzione regolare senza un eccessivo dispendio di materie prime e di lavoro.

Conto di inviarLe, non appena pronti, dei campioni preparati in laboratorio con procedimenti semplificati.

Distinti saluti.

25 Settembre 1957

Egr. Sig. Ing. G. Marullo
Istituto Ricerche Donegani
N o v a r a

N° 1525/

Egregio Ingegnere,

Desidero informarLa che il polibutadiene 1-2 (i cui impieghi come gomma presentano minore interesse rispetto a quelli di altri polibutadieni a causa degli elevati valori dell'isteresi elastica) è risultato invece un prodotto straordinariamente interessante per tutti gli impieghi nei quali esso agisce in piccola quantità come agente di reticolazione (cross-linking).

Risultati di notevole interesse sono stati ottenuti nella preparazione del polistirolo antiurto. A differenza delle altre gomme, che presentano doppi legami nella catena principale, il polibutadiene 1-2 fornisce con lo stirolo dei polimeri innestati e reticolati molto più stabili e più trasparenti. Abbiamo in corso prove di impiego per l'innesto di altri monomeri. Tale programma di prove richiede quantitativi di circa 0,2 - 0,5 kg per settimana di polibutadiene 1-2 .

Sia il polimero amorfo che la miscela di amorfo e di sindiotattico sono egualmente impiegabili per tale scopo. E' necessario però avere un prodotto solubile in idrocarburi aromatici e perciò il più possibile esente da reticolazione.

Penso che possa interessare il vostro laboratorio che si trovino nuovi sbocchi per il polibutadiene 1-2 di cui già avete fatto in passato diverse preparazioni e Le sarei molto grato se Lei potesse approvvigionarci del quantitativo di polibutadiene che ci occorre.

Grazie e i migliori saluti.

(G. Natta)

18 Settembre 1957

Egr. Ing. G. MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "G. DONEGANI"
N O V A R A

Rif. N. 1576/rl

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto la Sua lettera del 16/9 ed ho letto con interesse quanto Lei mi comunica.

Le invio copia della conferenza del Prof. Wittig, poichè temo che la segreteria del Congresso non disponga di copie da distribuire. Nella conferenza del Prof. Wittig è messa in evidenza l'influenza dei composti di alchilammonio sulla reattività dei composti metallorganici, ma non vi sono accenni al caso particolare della polimerizzazione con composti metallorganici.

La ringrazio della Sua premura per quanto riguarda la preparazione degli antipodi ottici e Le sarò molto grato se potrà farmi avere i campioni appena li avrà potuti preparare.

I migliori saluti.;

G. Natta

P.S. - Ricevo ora il campione di titanio triioduro, di cui La ringrazio molto.

All/ copia conferenza Prof. Wittig

31 Luglio 1957

Egr.Sig.Ing.Gerlando MARULLO
Direttore Istituto di
Ricerche G.DONEGANI
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La prego volermi far pervenire, con cortese sollecitudine, 500 g di tetracloruro di vanadio a noi necessari per proseguire i nostri studi nel campo degli alti polimeri.

Voglia scusarmi per il disturbo che Le arreco e gradisca i migliori saluti.

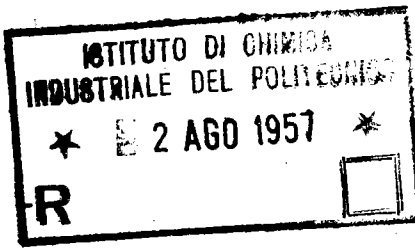
(Prof.G.Natta)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 30/7/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano



Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe
Kg 5 di acrilato di metile, da Lei richiestomi
in data 17 corrente mese.

Distinti saluti.

*

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 30/7/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
2 AGO 1957
R

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe g 110 di tetraioduro di titanio, come da Sua richiesta del 15 corrente.

Distinti saluti.

*

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 23/7/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
26 LUG 1957
R 1391

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 73 Alcoli primari secondo Ziegler
" 102 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 20 LUG. 1957 *
R 1378

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 72 Alcoli primari secondo Ziegler
" 101 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

*

17.7.1957

Egr.Sig.Ing.G.MANULLO
Direttore Istituto Ricerche
"G.Donegani"
N o v a r a

La pregherei di volermi inviare, con cortese sollecitudine, kg. 5.- di acrilato di metile a noi necessario per continuare i nostri lavori di polimerizzazione di questo monomero.

Con i migliori saluti.

Prof. G.NATTA

15 Luglio 1957

Egr. Ing. G.MARULLO
Istituto Ricerche Donegani
N o v a r a

N° 1345/gg

Egregio Ingegnere,

Ricevo l'unita lettera da parte del dr.Derrer , un Chimico di Hoechst, che conosceve bene nei lontani tempi in cui a Ferrara si fabbricava gomma sintetica.

L'apparecchiatura Smith non ci interessa per il polipropilene.

Penso però che forse possa interessare a Lei avere delle notizie sul suo impianto di distillazione ad alte vuote tanto più che date le sue relazioni con le Società tedesche licenziatarie di Ziegler, non è improbabile che abbia studiate problemi analoghi a quelli di cui Lei si occupa.

In tal caso Lei può scrivergli per avere notizie e prezzi di costo , prospettandogli il problema in modo generico : Separazione di idrocarburi lineari aventi gli intervalli a pesi molecolari, e di tensione di vapore del Suo caso.

I miglieri saluti.

(Prof. G.Natta)

All. copia lettera
n.11198

15 Luglio 1957

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "DONEGANI"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse farmi inviare gr. 50-100 di tetraioduro di Ti, che ci serve per alcune ricerche in corso.

Con molti ringraziamenti, La prego di gradire i migliori saluti.

Giulio NATTA

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 10/7/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUST... POLITECNICO
* 15 LUG 1957 *
R 1346

Chia/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chi...
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 71 Alcoli primari secondo Ziegler
" 100 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

*

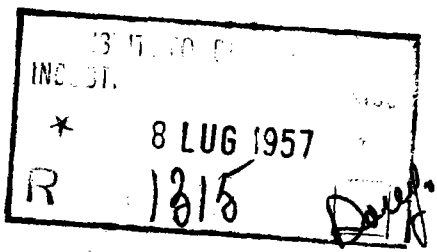
MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 4/7/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -



Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe il resoconto della riunione tenutasi il 3 corr. presso l'Istituto Donegani, relativa al brevetto Phillips sulla preparazione di polibutadiene ricco di forma 1-4 cis.

Distinti saluti.

Pori

all.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 2/7/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 5 LUG. 1957 *
R 1301

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 70 Alcoli primari secondo Ziegler
" 99 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 27/6/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
1 LUG 1957
R 1280

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 69 Alcoli primari secondo Ziegler
" 98 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A 5) - 1000 - 2.57

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 19/6/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
26 GIU. 1957
R 1252

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 26 relativo ad un nuovo procedimento per la produzione di alluminio alchili.

Distinti saluti.

1 all/

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 18/6/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
21 GIU. 1957
R 1225

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 67 Nucleo Elastomeri
" 68 Alcoli primari secondo Ziegler
" 97 Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/6/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIA E DEL POLITECNICO
* 17 GIU. 1957 *
R 1200

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 66 Nucleo Elastomeri
" 67 Alcoli primari secondo Ziegler
" 96 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 5/6/1957

Egregio Signor
Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato

- Sede -

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 10 GIU. 1957 *
R 1166

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

- n° 66 Alcoli primari secondo Ziegler
- n° 95 Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

2 all/

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 31/5/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 3 GIU. 1957 *
R 1126

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 65 Alcoli primari secondo Ziegler
" 94 Nucleo Polimeri Isotattici. → Pervenuti

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 23/5/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 27 MAG 1957 *
R 1107

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 64 Alcoli primari secondo Ziegler
" 65 Nucleo Elastomeri
" 93 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 22/5/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 28 MAG 1957 *
R 1086

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

Le comunico che in data odierna abbiamo provveduto ad inviarLe g 440 di VCl_4, come da Sua richiesta.

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 21/5/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 23 MAG 1957 *
R 1093

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe il rapporto :

n° 25 : "Polimerizzazione del butilene"
(4^ nota).

Distinti saluti.

Camera di Commercio 46160 - Casella postale 189 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A 5) - 1000 - 2.57

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 17/5/1957

ISTITUTO DI C...
INDU... POLITECNICO
* 20 MAG 1957 *
R 1064

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 63 Alcoli primari secondo Ziegler
" 64 Nucleo Elastomeri
" 92 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 9/5/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano -

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 13 MAG 1957 *
R 1014

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 62 Alcoli primari secondo Ziegler
" 63 Nucleo Elastomeri → Pont
" 91 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

Camera di Commercio 46160 - Casella postale 189 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 3/5/1957

ISTITUTO DI C... INDUSTRIALE DEL P...
8 MAG 1957
R 992

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica Industriale del Politecnico
- Milano

Chiarissimo Professore,

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 61 Alcoli primari secondo Ziegler
" 62 Nucleo Elastomeri
" 90 Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 26/4/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
4 MAG 1957
R 972

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Sede -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 60 Alcoli primari secondo Ziegler
" 61 Nucleo Elastomeri
" 89 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 18/4/1957

23 APR. 1957
R 885

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 59 Alcoli primari secondo Ziegler
" 88 Nucleo Polimeri Isotattici

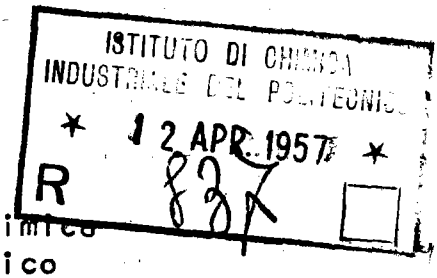
Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 8/4/1957



Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 58 Alcoli primari secondo Ziegler
" 60 Nucleo Elastomeri
" 87 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 8/4/1957

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
* 10 APR. 1957 *
R 812

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

come Le avrà già riferito il Dott. De Ponte, conto di poterLe far avere la copia della relazione circa la conferenza Phillips al Simposio di Londra, che a Lei interessa, entro venerdì.

Spero di poterLe inviare le altre relazioni entro dieci giorni.

Gradisca distinti saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2000 - 4-58

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 2/4/1957

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
- 8 APR. 1957
R 796

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 57 Alcoli primari secondo Ziegler
" 59 Nucleo Elastomeri
" 86 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
Novara
28 MAR 1957
R 728

27/3/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 56 Alcoli primari secondo Ziegler
" 58 Nucleo Elastomeri
" 85 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

Zalley.
V. cart Rapporto
Donegani

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 20/3/1957

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
* 22 MAR 1957 *
R 680

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 55 Alcoli primari secondo Ziegler
" 57 Nucleo Elastomeri
" 84 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara 18/3/1957
ISTITUTO DI RICERCHE
INDUSTRIALE
* 21 MAR 1957 *
664

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua pregiata del 15 corrente circa la preparazione di trifluoruro di titanio.

Per la preparazione di questo prodotto è stato necessario provvedere a costruire un'apparecchiatura in acciaio e pertanto conto di inviarGlielo entro questa settimana.

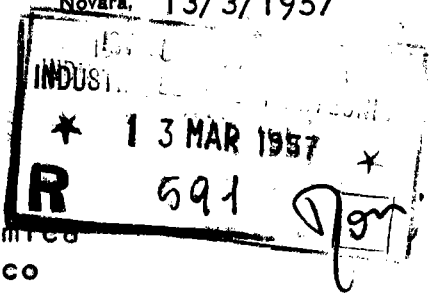
Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 13/3/1957



Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 54 Alcoli primari secondo Ziegler
" 56 Nucleo Elastomeri
" 83 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 7/3/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
12 MAR 1957
577

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 53 Alcoli primari secondo Ziegler
" 55 Nucleo Elastomeri
" 82 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 6/3/1957

Donegani

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

Tetraisopropilato di titanio

A completamento della fornitura da Lei richiestaci, ci pregiamo inviarLe kg 0,780 del prodotto in oggetto.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 26/2/1957

IND. TECNICO

* - 4 MAR 1957 *

R 49 2

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 52 Alcoli primari secondo Ziegler
" 54 Nucleo Elastomeri
" 81 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 22/2/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

alla fine di ogni anno, l'Istituto elabora un rapporto generale sulla attività svolta.

Per gli argomenti che riguardano i Suoi lavori e quelli relativi ai processi Ziegler (alcoli, Pb-tetraetile) ho ritenuto opportuno preparare un rapporto a parte, che Le invio per Sua conoscenza prima di procedere alla stesura definitiva.

Gradisca distinti saluti.

1°all.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 22/2/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 51 Alcoli primari secondo Ziegler
" 53 Nucleo Elastomeri
" 80 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/2/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 15 FEB 1957 *
R 346

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

ricevo la pregiata Sua dell'11 corr. in cui mi richiede Kg 0,5 di polibutene tipo B. Purtroppo in questo momento non disponiamo di polibutene di tale tipo e il reparto del Dott. Longiave è anch'esso impegnato nella preparazione del polibutadiene per la U.S.Rubber. Se la cosa non riveste carattere di urgenza, La pregherei perciò di voler attendere qualche giorno in modo da poter terminare la preparazione del polibutadiene.

Distinti saluti.

RESOCONTO DELLA RIUNIONE DEL 3/7/1957 PRESSO L'ISTITUTO RICERCHE "G.DONEGANI" di NOVARA

- - - - - - - -

Presenti :

Sig. Ing. G.MARULLO - Direttore dell'Istituto Donegani
" Dott. L.PORRI - del Laboratorio del Politecnico
" Dott. C.LONGIAVE - dell'Istituto Donegani
" Dott. C.A.CESELLI - " "
" Dott. G.LANZAVECCHIA " "

Nel corso della riunione si è discusso e commentato il brevetto Phillips sulla preparazione di polibutadiene ricco (85-90%) di forma 1-4 cis. Il Dott. Porri ha riferito su una prima prova eseguita al Politecnico con il metodo descritto nel citato brevetto (impiego di TiJ_4 come catalizzatore) e che ha fornito un polibutadiene con l'82% circa di forma 1-4 cis determinato allo spettrografo infrarosso. Un campione di tale prodotto è stato consegnato al Dott. Ceselli e al Dott. Lanzavecchia perchè lo esaminassero allo spettrografo infrarosso e ai raggi X.

E' stato fatto rilevare l'importanza di dimostrare se il polibutadiene ottenuto con il metodo Phillips cristallizza sotto stiro a temperatura ambiente: le prove relative saranno effettuate sia al Politecnico che all'Istituto.

Il Dott. Porri e il Dott. Longiave eseguiranno una serie di prove per controllare i dati del brevetto Phillips e per preparare una certa quantità di polibutadiene ad alto tenore di forma 1-4 cis, che servirà per gli esami chimico-fisici e per le prove meccaniche. Le prime prove saranno effettuate con il TiJ4 attualmente disponibile, che è di vecchia preparazione.

Si è stabilito di effettuare immediatamente una preparazione di catalizzatore fresco nell'eventualità che il vecchio fosse alterato.

24 Maggio 1957

Egr. Sig.Ing.G. Marullo
Direttore Istituto Ricerche
"G.DONEGANI"

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

a nome del Prof. Natta, La ringraziamo per l'invio dei 440 g di VCl_4 che Lei gentilmente ha provveduto ad inviarci.

Distinti saluti.

Segreteria Prof.Natta

Donegani

18 Maggio 1.

Egr. Ing. G. Marullo, Direttor
Istituto di Ricerche "DONEGA.
NOVARA

Rif.n. 1060/rl

Egregio Ingegnere,

non sono ancora completamente ristabilito e perciò prevedo di non ritornare a Milano prima della fine del mese.

Avrò piacere di vederLa appena ritornerò a Milano per esaminare il programma di ricerche di Novara.

Da Ferrara ho notizie che la polimerizzazione del butilene procede molto bene e che presto si potrà disporre di quantitativi sufficienti per uno studio approfondito delle applicazioni.

Penso perciò che il lavoro di Longiave, che pure ha fornito dati utili anche per Ferrara, possa ora più utilmente orientarsi verso altri campi. In particolare il campo vastissimo dei polibutadieni 1-4 cis e dei polibutadieni 1-4cis-1-4 trans meriterebbe una maggiore concentrazione di sforzi, essendo il campo troppo vasto perchè là solo Dr. De Ponte possa dominarlo completamente.

Avrò piacere di discutere con Lei la cosa, ma gradirei che Lei già sin d'ora esaminasse il problema.

I migliori saluti.

(G. Natta)

11 Maggio 1957

Egr. Ing. G. MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani
N O V A R A

Egregio, Ingegnere

Le sarei molto grato se potesse farci avere gr. 500 di tetracloruro di vanadio, che ci occorrono per le nostre prove.

RingraziandoLa, La prego di gradire i migliori saluti.

G. Natta

26 Aprile 1957

Egr. Ing. G. MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "G.DONEGANI"
N O V A R A

f.n. 909/rl

Egregio Ingegnere,

facendo seguito alla telefonata del 23 u.s. tra il Dr.Maffezzoni ed il Dr.Porri, Le sarei grato se potesse farci inviare i seguenti prodotti :

- acido fluoridrico anidro
- dimetilformammide (1-2 Kg.)
- tetracloruro di vanadio (100-200 gr)

RingraziandoLa e scusandomi se approfitto sempre della Sua gentilezza, La prego di gradire i migliori saluti.

Giulio Natta

G. Porri

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 20 Aprile 1957

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
23 APR. 1957
R 887

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Oggetto:

Sua n° 834
del 12/4/57

Chiarissimo Professore,

sulla produzione di solfuro di carbonio da metano in Italia ci sono noti i lavori di U. Sborgi ed E. Giovannini che hanno preso un brevetto dal titolo :"Sistemi di preparazione del solfuro di carbonio da metano e zolfo in fase vapore" ed hanno pubblicato le seguenti memorie :

- U.Sborgi, E.Giovannini: "Ottenimento di solfuro di carbonio da metano e zolfo" - La Chimica e l'Industria 31, 391 (1949);
- E. Giovannini: "Contributo allo studio della solforazione catalitica del metano: preparazione del solfuro di carbonio" - Annali di Chimica Applicata, 39, 671 (1949).

Anche il nostro Istituto si è interessato della produzione di CS_2 da metano ed in proposito abbiamo presentato al VII Convegno Nazionale del Metano e del Petrolio la seguente memoria :

- G.Cevidalli: "Contributo alla conoscenza della sintesi del solfuro di carbonio da metano e zolfo".

Sia per quanto riguarda gli studi dei professori Sborgi e Giovannini, sia per le nostre ricerche, va precisato che si tratta di contributi alla migliore conoscenza di procedimenti già noti nelle linee generali.

Per quel che concerne la Sua cortese proposta di mettere in rilievo nell'Ullmann qualche lavoro fatto presso il nostro Istituto, la ritengo molto interessante: per esempio, sempre nel campo dell'utilizzazione del metano, i processi da noi brevettati per la sua clorurazione.

Gradisca i miei migliori saluti ed auguri di Buona Pasqua.

Cam. di Comm. 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07 - Telegrammi GABBRO-NOVARA

MOD. ISMO 3 (A4) - 2000 - 12-55

12 aprile 1957

Egr. Ing. G. MARULLO
Istituto Ricerche Donegani
N O V A R A

N° 834/

Egregio Ingegnere

il dr. Foerst, Editore dell'Enciclopedia Ullmann, mi scrive di avere avuto notizie che in Italia è stato studiato un procedimento per la produzione di solfuro di carbonio da metano.

Nel caso che Lei lo conoscesse e ritenesse interessante che se ne parli sulla Nuova Enciclopedia Ullmann, La pregherei di comunicarmelo.

Penso che non sia male che l'apporto dell'industria chimica italiana venga messo in evidenza in quella che è considerata la maggiore Enciclopedia chimica di Europa.

Per qualunque altra voce dell'Ullmann non ancora pubblicata, per la quale Le interessi di mettere in rilievo il lavoro fatto presso il Vostro Istituto, sarò lieto di trasmettere a tale Enciclopedia i dati che Lei vorrà indicarmi.

Cordiali saluti

(G. Natta)

12.4.1957

Egr.Sig.Ing.G.MARULLO
Istituto Ricerche
"G.Donegani"
N o v a r a

ESPRESSO

Polibutadiene 1-2

Desidero informarLa che il polibutadiene 1-2 ha fornito dei risultati interessantissimi come polimero innestante per la produzione di copolimeri innestati.

Per completare gli esempi di brevetti in corso gradiremmo di poter disporre sia di polibutadiene 1-2 greggio (parte cristallino e parte amorfo) sia di polibutadiene 1-2 amorfo e di polibutaddene cristallino (tipo sindiotattico).

Le sarei molto grato se Lei potesse farci preparare delle partite di qualche centinaia di grammi per volta di tali prodotti.

Ritengo consigliabile una visita del Dr. Da Ponte nei prossimi giorni della prossima settimana.

I migliori saluti.

Prof. G.NATTA

4 Aprile 1957

11.785

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Al Simposio della Gomma che ha avuto luogo a Londra dal 26 al 28 Marzo, hanno partecipato alcuni Suoi tecnici, ed ho notato che essi non hanno mancato a nessuna conferenza e che hanno preso molti appunti.

Mi ero raccomandato che soprattutto raccogliessero i dati della conferenza sull'influenza del rapporto 1-4-cis/1-4-trans sulle proprietà del polibutadiene.

Poichè certamente i Suoi chimici faranno una relazione su quanto hanno sentito, Le sarò grato se Lei vorrà inviarmene una copia. Anch'io ho preso alcuni appunti e li confronterò con quelli contenuti nella relazione e La informerò se vi è qualche dato che possa essere completa

Indubbiamente i tecnici della Phillips hanno interpretato con molto ottimismo gli spettri I.R. ed hanno considerato come polibutadiene 1-4 cis puro (% cis 95,2%) un prodotto che dallo spettro proiettato ci sembra che non dovrebbe contenere più del 75-80% di 1-4 cis. Il conferenziere mi ha confessato che si tratta di un prodotto che non presenta cristallinità a temperatura ambiente, e che quindi dovrebbe essere meno puro di certi nostri prodotti arricchiti. Probabilmente si tratta di prodotti a peso molecolare più alto, perchè forniscono prodotti, caricati con nerofumo e vulcanizzati, aventi proprietà meccaniche migliori. I brevetti Phillips sembra siano dell'Ottobre 1955, e quindi successivi ai nostri.

I migliori saluti.

(G. Natta)

15 Marzo 1957

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
NOVARA

N. 612/Donegani

Egregio Ingegnere,

Alcuni giorni fa Le ho scritto per pregarLa di voler preparare a Novara un campioncino di trifluoruro di titanio.

La prego di scusarmi se mi permetto di ritornare sull'argomento poichè per l'estensione di un brevetto che sta per scadere, è per noi urgente poter disporre di tale prodotto.

Le sarei grato se Lei potesse farmi sapere se può farmelo preparare a Novara ed in quanto tempo.

Mi perdoni se approfitto così spesso della Sua cortesia e La prego di gradire i migliori saluti.

(G. Natta)

11 Marzo 1957

Egr.Ing. G.Marullo - Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto il tetraisopropilato di titanio, da Lei gentilmente inviatomi e La ringrazio sentitamente.

La prego gradire i migliori saluti.

(Prof. G.Natta)

10 Marzo 1957

Egr.Sig.Ing.G. MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
"G.DONEGANI"
N O V A R A

Rif.n.1533

Egregio Ingegnere,

la notizia da Lei datami oggi sull'azione degli amorfizzanti delle ammine alifatiche a lunga catena nella polimerizzazione delle alfa-olefine mi ha molto interessato.

Come Lei avrà visto dal nostro brevetto sull'impiego dei composti di alchil-ammonio, le ricerche sull'impiego delle ammine erano svolte a scopi diversi.

Ritengo perciò che l'effetto da Lei comunicatomi stamane possa essere oggetto di un brevetto indipendente. La consiglierei di prendere il brevetto al più presto poichè, dopo la conferenza tenuta da Witting a Parigi sull'influenza dei derivati delle ammine sulle reazioni metallorganiche, è molto probabile che molti ricercatori all'estero stiano lavorando nello stesso campo.

Le sarei grato se Lei potesse darmi ulteriori notizie sui risultati ottenuti a Novara ed inviarmi un campione dell'ammina alifatica da Lei usata.

I migliori saluti.

G.Natta

464

26 Febbraio 1957

Egr. Sig.Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto di Ricerche
"G.DONEGANI"

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

poichè in alcune prove preliminari i composti fluorurati, pur essendo dei catalizzatori poco attivi, hanno fornito polimeri del butadiene di composizione diversa di quelli clorurati, Le sarei grate se Lei potesse farmi preparare un campione di 20-30 g di trifluoruro di titanio.

La prego gradire, coi miei ringraziamenti, i migliori saluti.

(Prof.G.Natta)

15 Febbraio 1957

Egr. Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto di Ricerche
" G. DONEGANI "

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

ricevo la Sua lettera del 13 u.s., relativa al polibutene tipo B.

Poichè penso che la preparazione del polibutadiene per l'United States Rubber sarà terminata tra pochi giorni, Le sarei molto grato se potesse dare disposizioni affinchè possa essere preparato il polibutene, appena il reparto del Dr. Longiave sarà meno impegnato.

RingraziandoLa vivamente, Le invio i migliori saluti.

(Giulio Natta)

346 bis
Dony

15 Febbraio 1957

Egr. Sig.Ing. Gerlando MARULLO
Direttore dell'Istituto di
Ricerche "G.DONEGANI"

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La prego volermi far pervenire, per le nostre prove di laboratorio, 200-400 g di VCl_4 il più puro possibile.

La ringrazio anticipatamente, scusandomi per il disturbo che così spesso Le arreco.

I migliori saluti.

(Prof.G.Natta)

307-

11 Febbraio 1957

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse farci inviare Kg. 0,5 di polibutene tipo B, che ci occorre per alcune prove in corso.

RingraziandoLa sentitamente, Le invio i migliori saluti.

Giulio Natta

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 7/2/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 49 - Alcoli primari secondo Ziegler
" 51 - Nucleo Elastomeri
" 78 - Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

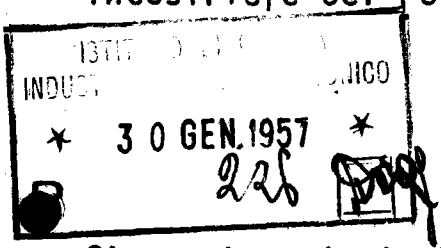
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 29/1/1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -



Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 48 Alcoli primari secondo Ziegler
" 50 Nucleo Elastomeri
" 77 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 21/1/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
26 GEN. 1957
R 200

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 47 Alcoli primari secondo Ziegler
" 49 Nucleo Elastomeri
" 76 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 22 GEN. 1957 *
R 157
Novara 21/1/1957

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

abbiamo provveduto ad inviarLe a parte Kg 3 circa di acrilato di metile da Lei richiesto con la pregiata Sua del 16 u.s.-

Il prodotto contiene circa l'1% di idrochinone quale stabilizzante.

Circa il tetraisopropilato di titanio, contiamo poterGlielo fornire entro una diecina di giorni.

Con i migliori saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/1/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
17 GEN. 1957
R 110

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 46 Alcoli primari secondo Ziegler
" 48 Nucleo Elastomeri
" 75 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/1/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
17 GEN. 1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

a seguito della Sua pregiata del 9 corrente, abbiamo provveduto ad inviarLe, a mezzo corriere, Kg 6 di nitrile acrilico ottenuto da cianidrina etilenica e stabilizzato con bleu di metilene.

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/1/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 17 GEN. 1957 *
R 108

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua pregiata del 12/11/57 circa i sodio alchili.

Ho fatto preparare del sodio-etilesile sia per reazione tra il cloruro alchilico e sodio che per reazione il 2 etilesene-1 ed idruro di sodio senza però arrivare al prodotto desiderato.

Impiegando il cloruro di isoamile si è ottenuto il sodio-isoamile, che però è risultato insolubile nei comuni solventi (n-eptano - benzolo). Gliene invio ciononostante una certa quantità sotto forma di sospensione in n-eptano.

Con i migliori saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 8/1/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 12 GEN. 1957 *
R 57

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe, come da Sua richiesta, un campione di g 450 di VCl_4.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 4/1/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 4 GEN. 1957 *
R 13

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 44 Alcoli primari secondo Ziegler
" 46 Nucleo Elastomeri
" 73 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 4/1/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
4 GEN. 1957
R 12

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano

Chiarissimo Professore,

come promesso all'Ing. ~~Crespi~~, ci pregiamo inviarLe il campione DP/110 contenente Kg 1 di polibutadiene 1-4 trans essiccato di fresco.
Il polimero contiene il 3,5% di frazione solubile in cloruro di metilene e si trova in atmosfera di azoto.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 46160 - Casella postale 169 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(AS) - 2000 - 4-58

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 3.1.1957

Spett.le
ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO DI MILANO
Piazza L. Da Vinci

Donegani

Merci di nostra proprietà presso Terzi

Vi preghiamo di volerci inviare entro il 15 gennaio p.v. per il controllo delle nostre scritture e per la documentazione del nostro inventario al 31 dicembre 1956, l'elenco delle merci e materiali di nostra proprietà esistenti presso di Voi alla data del 31 dicembre 1956.

8.1.57 [illegible]

Contiamo sul Vs. interessamento e, ringraziando in anticipo, Vi salutiamo distintamente.

Il Direttore

[signature]

*all.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 3/1/1957

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECN
7 GEN. 1957
R 21

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

in riferimento alla Sua richiesta di acrilonitrile monomero del 18/12 u.s., mi pregio comunicarLe che ne abbiamo disponibili 10 litri, ottenuti da cianidrina etilenica e stabilizzati con bleu di metilene da eliminare con una semplice distillazione.

Le faccio presente che nitrile puro di provenienza americana ottenuto da cianidrina etilenica può essere reperito a Terni, dove ne è giacente un forte quantitativo.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 46160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(AS) - 2000 - 4.56

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 8/1/1957

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
16 GEN. 1957

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

ci pregiamo inviarLe i rapporti settimanali :

n° 45 Alcoli primari secondo Ziegler
" 47 Nucleo Elastomeri
" 74 Nucleo Polimeri Isotattici

ed i rapporti :

n° 20 : Alcoli primari secondo Ziegler (nota 3^)
" 21 : Preparazione di alluminio triisobutile
" 22 : Polimerizzazione del butilene (nota 3^)
" 23 : Polipropilene amorfo ad elevato peso molecolare.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(Ab) - 2000 - 4.56

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 18/12/1956

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 20 DIC. 1956 *
R 944

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 43 Alcoli primari secondo Ziegler → Farina
" 45 Nucleo Elastomeri – Porri
" 72 Nucleo Polimeri Isotattici – Mazzanti

Distinti saluti.

258
Donegani

1° Febbraio 1957

Egr. Sig. Ing. Gerlando MARULLO
Istituto di Ricerche "G. DONEGANI"
N O V A R A

e, p.c. Ing. B. ORSONI - Sede

Polibutadiene 1-4 trans.

Unisco alla presente due ricette per la preparazione di polibutadieni ricchi in polimeri a concatenamento 1-4 trans, ottenuti con catalizzatore a base di titanio.

La prima ricetta è basata sull'impiego di tricloruro di titanio macinato, con rapporti 1:1 Al/Ti, che fornisce un prodotto costituito da due parti, una amorfa solubile in etere (circa 25-30% del totale), ricca in polibutadiene 1-4 cis, l'altra (circa 70-75%) cristallina ricca in 1-4 trans, avente alta temperatura di fusione (130-140°).

La seconda ricetta è basata sull'impiego di tetracloruro di titanio, con rapporti Al:Ti = 2, che fornisce dei polibutadieni contenenti una parte (30-35 %) solubile in etere ricca in 1-4 cis ed una parte insolubile (circa 65-70%) ricca in 1-4 trans, ma avente un intervallo di temperatura di fusione più ampio che nel caso precedentemente considerato (90-140°).

Il tenore di 1-4 trans di entrambi i prodotti è di circa 70-80% e quindi notevolmente inferiore ai polibutadieni prodotti con catalizzatori al vanadio (oltre 90% di 1-4 trans).

Non possiamo per ora dire quale dei due prodotti può risultare più interessante praticamente, perciò ritengo preferibile inviarli entrambi (ad es. 25 Kg/ciascuno). Probabilmente potrò interessare molto la U.S.R. ~~sul~~ polibutadiene più ricco in 1-4 cis. Nel caso che si ritenesse opportuno inviarne un campione di 1-2 Kg. alla U.S.R., potremmo prepararlo al Politecnico.

I migliori saluti.

(Prof.G.Natta)

All.

28 Gennaio 1957

Egr. Sig. Dr. MAFFEZZONI
Istituto di Ricerche
" G. DONEGANI "
N O V A R A

Egregio Dottore,

abbiamo ricevuto regolarmente l'acrilato di metile, come da Lei comunicatomi con Sua lettera del 21 c.m.

Rimango ora in attesa del tetraisopropilato di titanio.

I migliori saluti e ringraziamenti -

(Prof.G.Natta)

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 16/1/1957

Oggetto:

ISTITUTO DI CHIMICA
LE DEL POLITECNICO
18 GEN. 1957
R 121

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Vs. Ns.

e p.c.
Sig. Ing. Piero Giustiniani

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua pregiata lettera del 14 corrente.

Per quanto riguarda l'influenza dell'isobutene nella polimerizzazione del butene-1, essa dipende fortemente dalla quantità di catalizzatore impiegato: le percentuali di isobutene necessarie ad arrestare la polimerizzazione crescono infatti con la quantità di catalizzatore impiegato. Per quanto riguarda le caratteristiche del polimero ottenuto in presenza di piccoli tenori di isobutene, esse non differiscono sensibilmente, nè per il peso molecolare nè per la cristallinità, da quelle del prodotto ottenuto in assenza di tale impurezza. Sono attualmente in corso prove più approfondite eseguite aggiungendo quantità diverse di isobutene a del butene puro Phillips.

Per quanto riguarda le variazioni di cristallinità del polibutene, siamo anche noi convinti che esse dipendano principalmente dalla struttura fisica del $TiCl_3$ o dalla purezza del butene. Nel nostro caso, dato che usiamo da tempo $TiCl_3$ della stessa partita, la causa da indagare è la seconda. Non è facile però identificare con sicurezza l'impurità colpevole di tali fenomeni, in quanto tutti i metodi chimici e fisici di analisi impiegati non hanno dato sinora risultato: stiamo proseguendo il lavoro in questo senso, ma una soluzione definitiva di questo problema si potrà avere solo quando potremo disporre di butene petrochimico uguale a quello che sarà usato nel futuro impianto pilota.

Circa l'ottenimento di macrocristalli di $TiCl_3$, durante la formazione del prodotto, ritengo che l'impianto in semiscala di Ferrara sia più idoneo allo scopo che non il nostro piccolo apparecchio di laboratorio, che è tra l'altro da rimontare. Da parte nostra si potrà esaminare la questione o attraverso delle risublimazioni oppure mediante cristallizzazioni da solventi quali ad esempio la piridina. Quest'ultimo procedimento potrebbe essere interessante anche come mezzo di purificazione del $TiCl_3$.

Distinti saluti.

102
Donegani

16 Gennaio 1957

Egr. Ing.G.MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
" G. DONEGANI "

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse farmi inviare Kg.3 di acrilato di metile, di cui stiamo studiando la polimerizzazione stereospecifica. Ci occorrerebbe inoltre gr. 500-1000 di tetraisopropilato di titanio e poichè il prodotto che era stato preparato a Novara in passato era risultato ottimo, mi permetto di rivolgermi alla Sua cortesia per sentire se Ella potrà inviarcelo.

RingraziandoLa anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

(G.Natta)

23 Gennaio 1957

Egr.Sig. Ing. G.MARULLO
Istituto di Ricerche
" G.DONEGANI "

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

ho ricevuto le Sue lettere dell'8 e 15 gennaio, relative all'invio dei campioni di VCl_4, nitrile acrilico e sodio-isoamile che mi sono regolarmente pervenuti.

La ringrazio molto e La prego di scusarmi se approfitto così spesso della Sua gentilezza.

I migliori saluti.

(Prof.G.Natta)

14 gennaio 1957

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

p.c. Ing. Piero Giustiniani - Sede

Egregio Ingegnere,

Ricevo il rapporto n. 73, del Nucleo Polimeri isotattici, relative alle prove fatte dal Dr. Longiave sulla polimerizzazione del butilene.

Desidero confermarLe che il problema della polimerizzazione del butilene è sempre di notevole attualità perchè è stato deciso che a Ferrara venga sviluppata una produzione su scala di impianto pilota, e d'altra parte solo dopo i risultati di tale impianto e delle caratteristiche dei relativi prodotti saranno riprese le trattative con la Food Machinery. Inoltre, dei polimeri del butilene vulcanizzati presentano proprietà di elastomeri aventi caratteristiche meccaniche eccezionali.

Dal rapporto n. 73 rilevo l'osservazione che la presenza di 2,5-3% di isobutene blocca quasi completamente la reazione, mentre con concentrazioni minori la reazione viene semplicemente rallentata. Gradirei sapere se il peso molecolare del polibutene ottenuto in presenza di piccole quantità di isobutene risulta diminuito rispetto a quello che si osserva polimerizzando il butene puro.

Per quanto riguarda le variazioni di cristallinità del polibutene, è da tener presente che nel caso del propilene si osservano delle variazioni nella cristallinità che sono causate principalmente da due fattori : 1) purezza del propilene, e 2) struttura fisica del $TiCl_3$. E' probabile che gli stessi effetti si verifichino in grado maggiore per il butilene.

Noi riteniamo che l'impiego di cristalli più grossi (che durante la polimerizzazione si sfaldano in lamine tte di spessore estremamente piccolo) favorisca la produzione di prodotti più cristallini, rispetto al caso in cui si impieghi del catalizzatore costituito da cristalli estremamente piccoli. Noi abbiamo provato a risublimare il $TiCl_3$ senza però riuscire, operando su piccoli quantitativi, ad ottenere dei cristalli più grossi. Nel caso che il Suo laboratorio fosse ancora attrezzato per la produzione di $TiCl_3$ su scala da laboratorio, potrebbe essere interessante tentare di produrre cristalli più grossi attraverso i metodi noti, ad es. prolungando il tempo di permanenza del Ti a temperature di 300 - 380°C, durante la sua formazione, evitando naturalment

./.

di superare la temperatura alla quale il $TiCl_3$ si dismuta in $TiCl_2$ e $TiCl_4$. E' probabile che una ricristallizzazione ed un ingrossamento di cristalli sia più facile durante la preparazione che dopo, perchè la presenza di veli anche monomolecolari di prodotti di alterazione superficiale possono opporsi ad un ulteriore accrescimento dei cristalli.

Le sarò grato se vorrà espormi il Suo pensiero in proposito.

I migliori saluti.

G. Natta

21
Donegani

9 Gennaio 1957

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto la Sua lettera del 3.1.1957, relativa all'acrilonitrile monomero che Le avevo richiesto. Le sarei molto grato se potesse inviarmi i dieci litri del prodotto di cui dispone se non servono per le Sue ricerche, oppure una parte di essi. Penseremmo noi a distillare il bleu di metilene. Provvederò senz'altro a richiedere a Terni una certa quantità di acrilonitrile monomero, e La ringrazio della Sua informazione.

La prego di gradire i migliori saluti.

G. Natta

P.S. La ringrazio molto per il kilo di polibutadiene 1-4 trans essiccato di fresco, da Lei gentilmente inviatoci, e spero di poterLe dare presto dei risultati. (vedi a lett. n. 12)

925
Donegani

17.12.1956

Egr.Sig.Ing.G.MARULLO
Direzione Istituto Ricerche
"G.Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere

Le sarei grato se potesse farmi pervenire un certo quantitativo di acrilonitrile monomero (circa 10 kg.) a noi necessari per alcune prove di polimerizzazione.

Ringraziando La anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

Prof. G.NATTA

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

Mapelli

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 7/12/1956

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 12 DIC. 1956 *
R 866

Oggetto:

Egregio Signor
Ing. Giulio Ballabio
Direttore SEID
- Sede -

Vs. Ns.

e p.c.
Sig. Ing. Piero Giustiniani
→ " Prof. Giulio Natta

Egregio Ingegnere,

le preparazione del polibutene dal punto di vista tecnologico è praticamente identica qualunque sia il tipo di polimero che si vuole produrre. In attesa che sia completata la relazione, attualmente in fase di compilazione, relativa al lavoro svolto sull'argomento da aprile ad oggi, Le invio in allegato la breve descrizione di una polimerizzazione eseguita in un'autoclave da 40 l. Si tratta naturalmente di un'operazione effettuata in discontinuo.

Le caratteristiche di questa polimerizzazione sono d'altronde assai favorevoli alla realizzazione di un processo continuo: nel caso Vi orientaste verso questa soluzione, potrà servire di traccia lo schema di massima che Le inviai tempo fa.

Il Dott. Longiave è a disposizione per fornire tutti i chiarimenti e le informazioni necessarie in contatti con i Suoi tecnici che potranno aver luogo sia a Milano che a Novara.

Non posso dirLe con sicurezza quale tipo di polibutene dovrà essere preparato: gli studi applicativi sono stati eseguiti a Castellanza. Dalle informazioni che abbiamo e dal fatto che è il tipo di prodotto che ci viene maggiormente richiesto, ritengo però che sarà il polibutene a peso molecolare superiore a 150.000 ed a cristallinità elevata. Esso si ottiene impiegando quali catalizzatori alluminio trietile e tricloruro di titanio. Si opera con le quantità minime di catalizzatore necessarie perchè si inneschi la reazione e cioè ca. g 2,5 di alluminio trietile e g 1,5 di tricloruro di titanio per litro di liquido di reazione (solvente + olefina). In queste condizioni la polimerizzazione è piuttosto lenta. Si tratta del tipo di polibutene più difficile da ottenere in quanto, dato che si opera con dosi minime di catalizz

xetore, è necessario una elevata purezza dei reagenti impiegati. Le quantità prima citate variano perciò con la purezza del butene. E' pertanto assolutamente necessario disporre di un'olefina assai pura e di caratteristiche costanti per avere risultati riproducibili. E' da notare che tutte le nostre prove sono state effettuate con butene ottenuto da alcool butilico primario, contenente il 40% di butene-2, tracce piccolissime di isobutene e nessun'altra impurezza analizzabile: ciononostante si hanno talvolta oscillazioni nella regolarità dei risultati e siamo dovuti ricorrere ad un lavaggio preventivo dell'olefina con alluminio trietile per avere risultati più costanti.

Non abbiamo un'idea della composizione del gas che sarà usato nel progettato impianto pilota, ma indubbiamente le sue caratteristiche potranno avere forte influenza sulla regolarità della polimerizzazione e sulla qualità del polimero. Non appena ci potrete fornire informazioni al riguardo o meglio, inviarci un certo quantitativo del butene che sarà usato, provvederemo ad eseguire le prove necessarie.

Cordiali saluti.

Istituto di Ricerche
"G.Donegani"

Novara, 7/12/1956

DESCRIZIONE DI UNA OPERAZIONE DI POLIMERIZZAZIONE DI BUTENE-1

Si opera in un'autoclave da 40 l, collaudata a 20 ate, munita di robusto agitatore ad ancora (100 giri/min.), di camicia di riscaldamento per circolazione di acqua calda, di valvola di scarico inferiore a fungo.

Nell'autoclave già chiusa, accuratamente pulita ed asciutta, lavata con azoto si introducono, in corrente di azoto, da un bocchello superiore, il tricloruro di titanio e 11 l. di benzolo (si può usare però qualunque altro solvente idrocarburico saturo). Dopo aver chiuso il bocchello si fa il vuoto nell'autoclave e si riempie poi con azoto.
Questa operazione viene ripetuta tre volte. Si lascia l'autoclave sotto azoto. Si mette in funzione l'agitatore e si introduce da una bomboletta, per mezzo di un sifone, l'alluminio alchile diluito in 1 l di benzolo, mediante una leggera pressione di azoto.

In seguito da una bombola si introducono nell'autoclave attraverso un pescante Kg 13 di butene (contenente il 60% ca. di butene-1 e il 40% di butene-2). In totale si sono usati perciò l 12 di benzolo e Kg 13 di butene. Si inizia il riscaldamento fino a raggiungere i 70°C che vengono mantenuti per tutto il tempo della reazione.
La pressione si aggira sulle 6-7 ate. Dopo alcune ore si inizia la graduale diminuzione della pressione. Quando essa raggiunge un livello costante (in genere cala di 2÷3 atm) la reazione è terminata. Si abbassa la temperatura a 50°-60°C e si scarica la massa dalla valvola inferiore a fungo, direttamente in metanolo.

Il polibutene è completamente solubile nel solvente di reazione: la massa si presenta come un gelo di colore viola, estremamente viscoso. Mentre la precipitazione è ancora in corso si provvede alla macinazione mediante un comune tritacarne. Il prodotto macinato viene raccolto in metanolo e lasciato a terminare di precipitare per alcune ore. Dopo un ulteriore lavaggio con metanolo viene filtrato ed essiccato a temperatura tra i 40° e i 50°C. Si può usare un qualunque essiccatore con o senza vuoto. Si ottengono 6,5 ÷ 7,5 Kg di polibutene con un contenuto in ceneri tra 0,2 e 0,5%.

Pensiamo che industrialmente la precipitazione e la macinazione possono essere eseguite contemporaneamente polverizzando a mezzo di un eiettore la soluzione di reazione e facendo cadere le polveri direttamente in metanolo.

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 6/12/1956

Oggetto:

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 10 DIC. 1956 *
R 841
No.

Vs.

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

come da Sua richiesta con le pregiate Sue lettere del 20/11 e del 28/11, Le abbiamo inviato un bottiglione contenente Kg 8 di soluzione in benzolo di polibutene tipo b (preparato con Al(isob)3) al 5% in peso di polimero. Si tratta della soluzione proveniente direttamente dalla reazione sbiancata e diluita.

E' probabile che durante il viaggio la soluzione gelifichi: per renderla fluida sarà sufficiente scaldarla.

Non appena terminate le determinazioni relative, provvederemo a comunicarLe il peso molecolare e i risultati dell'estrazione.

Con i migliori saluti.

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 23/11/1956

Oggetto:

INDUSTRIE DEL FREDDO
* 27 NOV. 1956 *
R 752 Donegani

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano - Vs.

Ns.

Chiarissimo Professore,

ricevo la Sua lettera contenente la richiesta di alcuni Kg di soluzione di polibutene quale esce dalla reazione dopo depurazione.

La soluzione di polimero prodotto viene da noi depurata mediante trattamento con metanolo che ne provoca contemporaneamente anche la precipitazione: con questo mezzo non è naturalmente possibile effettuare la sola depurazione senza precipitare il prodotto. D'altra parte non è facile effettuare la depurazione direttamente sulla soluzione con altri mezzi: si potrebbe casomai ossidare e idrolizzare gli alogenuri di titanio contenuti nella soluzione in modo da eliminare la colorazione viola e la presenza di cloro. Se Lei è d'accordo potremo inviarLe della soluzione trattata in questa maniera.

Con i migliori saluti.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 22 NOV. 1956 *
R 714

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 20/11/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Oggetto: Produzione di isoprene

Vs. Ns.

Chiarissimo Professore,

abbiamo esaminato le possibilità di produrre isoprene secondo quanto da Lei proposto nella pregiata Sua del 5 u.s.-

Abbiamo portato la nostra attenzione su quei processi che non fanno capo alle frazioni C5 dei petroli o dei prodotti di cracking, lasciando questo esame a SEPS e SEID, come da Lei specificato.

Tra i molti procedimenti esistenti e descritti abbastanza dettagliatamente, in modo cioè da consentirne una sia pur approssimativa valutazione, ci siamo soffermati in particolare su due che, a nostro avviso, sembrano offrire qualche interessante prospettiva. Si tratta del procedimento di pirolisi del dipentene e dell'addizione di propilene all'alluminio trietile.

Il processo Newport Industries Inc., realizzato su scala industriale durante l'ultima guerra mondiale, a partire da dipentene (ottenuto per isomerizzazione di α-pinene) dà luogo a rese in isoprene del 65%. Il procedimento ci è apparso piuttosto semplice e la sua realizzazione relativamente poco costosa, trattandosi in definitiva di una pirolisi (ciò consente di sfruttare il calore di reazione per una prima separazione di isoprene grezzo) e di una successiva rettifica. Il prodotto è al 96% di isoprene. I residui possono trovare impieghi quali solventi o come gas combustibili. Il processo è stato realizzato in scala industriale. In questo campo noi abbiamo già acquistata una certa esperienza nel corso di lavori intesi ad ottenere il para-cimene dall'α-pinene.

L'addizione di propilene ad $AlEt_3$ condurrebbe, a seconda del rapporto C_3 / $AlEt_3$, ad una gamma di prodotti metallo alchilici contenenti radicali alchilici C2 - C5 - C8 - C_{11} - ecc.

Lavorando con rapporti bassi si possono ottenere forti aliquote di C5 che, separati per distillazione dai metalli alchili C8 e più pesanti, possono successivamente essere trattati con etilene ottenendo per spostamento il 2 metilpentene 1 e $AlEt_3$ che ritorna in ciclo, mentre l'olefina può essere deidrogenata ad isoprene.

Tra queste due possibilità la prima ci sembra la più interessante. Una valutazione economica del procedimento da dipentene, ammessa una

./.

resa del 65% ed un consumo di energia di piroscissione di 5-10 kWh/Kg, non dovrebbe far superare di molto le 350 £/Kg di isoprene. Qualora fosse possibile sostituire l'energia elettrica con fonti di calore più economiche, il costo verrebbe ad essere sensibilmente ridotto.

In definitiva noi riteniamo che il processo da dipentene trovi una convenienza applicativa per produzioni industriali dell'ordine di qualche tonn/D. Ciò per la semplicità delle operazioni e per il basso costo dell'impianto.

Per produzioni molto importanti la soluzione del problema dovrà senz'altro ricercarsi attraverso la deidrogenazione delle frazioni C_5 del petrolio.

Con i migliori saluti.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 17 NOV. 1956 *
R 679

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/11/1956

Oggetto:

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Vs. Ns.

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua pregiata del 12 (#642) corr. circa la preparazione e l'uso dei litio alchili nella polimerizzazione delle alfa olefine.

Per quanto mi risulta, oltre ai litio alchili, in questi ultimi tempi sono stati impiegati anche i sodio alchili. Notizie al riguardo sono comparse in varie riviste (Ang.Chem. 1956-68-438; Chem.Age n° 1932 - 21/7/56 - p. 107 e n° 1941 - 22/9/56 p. 540; Chem. Week 22/8/56 p. 52). Secondo Nenitzescu vari sodio alchili, in particolare il sodio isoamile , danno, con il $TiCl_4$, un catalizzatore di buona efficacia nella polimerizzazione dell'etilene.

Ho tentato di preparare catalizzatori a base di sodio alchili con la medesima tecnica impiegata nella preparazione del catalizzatore ECLAT. Si è ottenuto, nella polimerizzazione dell'etilene, qualche risultato che però non mi è sembrato sufficientemente interessante e perciò questa via è stata abbandonata.

Circa la preparazione di sodio alchili potrò tentare due vie e precisamente quella dal metallo (disperso in solvente inerte) e cloruro alchilico e quella dall'idruro e alfa olefina.

Ho dato disposizioni in questo senso e Le farò avere altre notizie al più presto.

Gradisca i miei migliori saluti.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
6 NOV. 1956
R 579

ESPRESSO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 6 Novembre 1956

Oggetto:

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Vs. Ns.

e p.c.
Sig. Ing. GIUSTINIANI
" Ing. ORSONI
" Ing. DE VARDA
" Dott. SACCENTI

Chiarissimo Professore,

a conferma di quanto comunicatoLe per telefono, l'Istituto si impegna a farLe pervenire prima delle ore 9 di giovedì mattina i seguenti campioni di ca. gr 300 ciascuno, confezionati come da Sua istruzione :

1) polibutadiene 1-4 trans
2) " 1-2 grezzo
3) " 1-2 residuo all'estrazione eterea (isotattico e sindiotattico con prevalenza di quest'ultimo)
4) " 1-2 estratto etereo
5) " 1-4 cis estratto etereo (al 50% ca. di cis)

Il campione 1) sarà consegnato secco, gli altri umidi di metanolo.

Ci è impossibile per la data sopra indicata fornire un campione di polibutadiene 1-4 miscela di trans e cis.

Siamo pronti ad accogliere a partire da venerdì i tecnici americani (U.S. Rubber) per eseguire, in loro presenza, preparazioni di polibutadiene 1-4 trans e 1-2 grezzo sia con autoclave da 2 lt che da 20 lt.

Con i migliori saluti.

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

386

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13 Ottobre 1956

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 18 OTT 1956 *
R 386

Oggetto:

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Vs. Ns.

e p.c.
sig. ing. Piero Giustiniani

Chiarissimo Professore,

provvederemo senz'altro a preparare un po' di butene-1 puro con il sistema della dimerizzazione dell'etilene e a provarne la polimerizzazione. Non Le nascondiamo però una certa perplessità sul fatto che con tetracloruro di titanio sia possibile ottenere un prodotto altamente cristallino, dato che l'esperienza con tutte le altre olefine e le nostre prove nel campo della polimerizzazione del butene hanno sempre mostrato che il tetracloruro di titanio dà polimeri prevalentemente amorfi.

Se Lei lo ritiene opportuno, il dott. Longiave potrà venire a Milano per un colloquio con Lei, onde conoscere le caratteristiche del polibutene prodotto ad Hüls e sentire l'indirizzo che Ella desidera dare a queste prove.

Approfitto per avvertirLa che, come da Sua richiesta dell'11 corrente, ho provveduto a farLe spedire kg 2 di dimetilformammide; per quantitativi maggiori La prego di rivolgersi allo stabilimento di Terni ove abbiamo inviato la rimanente scorta di magazzino.

Con i migliori saluti.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 11 Ottobre 1956

Oggetto: Esametilendiammina

Egregio Signor
Ing. P. Mantica
Istituto di Chimica Industriale del Politecnico

- Milano -

Vs. Ns.

Con riferimento al colloquio telefonico di stamane, inviamo due campioni di esametilendiammina di diversa provenienza perchè ne vengano rilevati gli spettri di assorbimento nell'infrarosso tra 2 μ e 16 μ.

Desideriamo che lo spettro sia eseguito sul campione tal quale racchiuso tra due lamine di NaCl.

La deposizione tra le due lamine dovrà essere fatta con prodotto allo stato fuso; data la sua alterabilità in presenza di CO_2 ogni manipolazione dei campioni dovrà essere effettuata in ambiente privo di CO_2.

Distinti saluti e vivissimi ringraziamenti.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 10/10/1956

Oggetto:

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano - Vs. Ns.

e p.c.
Sig. Ing. Piero GIUSTINIANI

Chiarissimo Professore,

in relazione alla pregiata Sua dell'8 corrente, il Dott. De Ponte ed il Dott. Alneri si sono recati al Politecnico, dove, d'accordo con il Dott. Porri, hanno stabilito il seguente piano di lavoro circa la preparazione di qualche centinaio di grammi di polibutadiene il più possibile ricco nella forma 1-4 cis.

Il Dott. De Ponte inizierà immediatamente l'estrazione con etere dietilico di 1 Kg circa di campioni vari preparati in laboratorio ed aventi un titolo medio di polimero 1-4 cis variante dal 40 al 50%; l'estratto ottenuto verrà sottoposto ad un lavaggio con metiletilchetone, conseguendo così un ulteriore arricchimento; un polimero di questo tipo era già stato da noi fornito a Castellanza in data 14/7/56 e, secondo le nostre analisi all'infrarosso, conteneva il 60% circa di forma 1-4 cis. Sottoporremo questo prodotto ad una ulteriore cristallizzazione da etere etilico a bassa temperatura (da -30° a -40°C): ciò dovrebbe rendere possibile la separazione della parte di polimero cis amorfo da quella parte che è cristallina, alla temperatura considerata, realizzando così un'ulteriore purificazione.

Si studierà contemporaneamente in laboratorio (e, qualora i risultati fossero positivi, provvederemo all'applicazione immediata) l'impiego come solvente dell'etere dimetilico, che dovrebbe permettere un arricchimento della forma 1-4 cis superiore a quanto finora realizzato.

Distinti saluti.

Istituto di Ricerche
"G.Donegani"

Novara, 6/9/1956

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Promemoria per il Chiar/mo Sig. Prof. NATTA

IMPIANTO POLIBUTENE

La preparazione di uno schema con preventivo di massima per un impianto pilota da 100 Kg/D di polibutilene è in corso ed è quasi terminata. Questo impianto è previsto in continuo.

Il reattore è costituito da un'autoclave verticale divisa in tre settori, tutti forniti di agitatore. La miscela di reazione (solvente, butene, $Al(alch)_3$, $TiCl_3$) preparata a freddo in un dosatore viene pompata in continuo dal basso nel reattore e ne esce dall'alto dopo aver attraversato successivamente i tre settori. Per la precipitazione si sta studiando un sistema che consenta di effettuare contemporaneamente anche la macinazione del polimero eseguendo il trattamento con metanolo su particelle di soluzione già finemente suddivise. Gli esperimenti in tal senso sono attualmente in corso. Il resto dell'impianto comprende lavaggio ed essiccamento del polibutene e separazione per distillazione della miscela solvente-metanolo. Come solvente ci si va orientando verso l'uso di xilolo, dato che benzolo e toluolo danno azeotropi con il metanolo e che il n-eptano, essendo solo parzialmente solubile con l'alcool metilico, complica le operazioni di precipitazione.

La fornitura di butene dovrebbe essere assicurata da SEID. Infatti a Ferrara è prevista tra pochi mesi la messa in marcia di un impianto per la separazione dell'isobutene dalla frazione C_4. La miscela gassosa che rimane dopo tale operazione dovrebbe servire per il polibutene: è importante

conoscere, almeno con una certa approssimazione, la composizione di tale gas per poterne studiare il comportamento alla polimerizzazione ed eventualmente organizzare qualche prova.

La frazione C_4 attualmente prodotta a Ferrara non è adatta alla polimerizzazione anche per la sua incostanza. Un campione che possiamo ritenere medio da noi sperimentato aveva la seguente composizione :

butene-1	40,5 %
butene-2	2,0 "
isobutene	38,7 "
butadiene	10,0 "
propilene	5,0 "
altri idrocarburi	3,7 "

e ha dato risultati negativi in quanto si è avuta una polimerizzazione lenta con formazione di una miscela di vari polimeri e copolimeri delle olefine e diolefine presenti.

Lo stesso gas è stato depurato successivamente dal butadiene con soluzioni di cloruro rameoso e dall'isobutene per trattamento con acido solforico al 60-65%. Il gas residuo è stato impiegato nella polimerizzazione con risultati regolari.

POLIBUTENE

a) Prove di laboratorio

Impiegando butene-1 al 60% si è ottenuta una produzione massima di polimero di 37 gr/gr di catalizzatore.

Impiegando butene-1 Philips al 98% si è raggiunta una produzione di 100 gr/gr di catalizzatore.

Malgrado le numerose prove effettuate non è stato possibile aumentare sensibilmente la cristallinità röntgenografica: un leggero aumento (2-3%) si è avuto solo usando butene al 98%. I polimeri preparati con poco catalizzatore hanno natural-

mente un peso molecolare assai elevato (circa 200.000) e un alto residuo all'estrazione eterea (85% circa), ma la cristallinità ai raggi X non sembra accresciuta.

b) Prove nell'autoclave da 40 lt

Impiegando butene-1 al 60% si sono ottenute produzioni fino a 50 gr/gr di catalizzatore. Non disponiamo di butene puro in quantità sufficiente a effettuare polimerizzazioni in questa autoclave. Anche in questo caso, operando con poco catalizzatore, si ottengono prodotti a elevato peso molecolare e alto residuo all'estrazione eterea.

- - -

Saranno effettuate prove di polimerizzazione con un gas avente la composizione indicata dalla società americana interessata all'acquisto del procedimento e cioè 75-80% butene-1, 0,2% di butadiene. Il resto a 100 si suppone sia costituito da butene-2. Riteniamo in ogni modo che tale gas dovrebbe dimostrarsi idoneo all'impiego in quanto la percentuale di butadiene è veramente molto esigua e sicuramente nelle prove con il gas di Ferrara depurato si sono avuti quantitativi simili.

COPOLIMERI ETILENE-BUTENE

E' stata completata la prima fase della ricerca sullo studio delle condizioni di reazione e dell'influenza portata dal variare di tali condizioni sulle caratteristiche del polimero: è in corso di stesura la relativa relazione.

Prove di clorosolfonazione e di vulcanizzazione eseguite al Politecnico su alcuni campioni hanno mostrato in questi prodotti un comportamento simile a quello dei copolimeri etilene-propilene, ma con una deformazione a rottura sensibilmente

più elevata. Riteniamo che sia necessario un approfondimento nello studio delle applicazioni di questi prodotti che permetta di valutare le loro possibilità di utilizzazione e che consenta la designazione di un preciso indirizzo al proseguimento della nostra ricerca.

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 6 SET 1956 *
R 47

Novara, 6/9/1956

Promemoria per il Sig. Ing. Marullo

POLIBUTADIENE 1-4 CIS

Tra i catalizzatori impiegati, quello che ha dato la maggior quantità di polibutadiene 1-4 cis, è il tetracloruro di titanio. Noi avevamo impostato lo studio di esso come lavoro indipendente, soprattutto nella speranza di trovare il modo di sostituire il VCl_4 nella preparazione del polibutadiene 1-4 trans.

Si sono studiate a fondo le varie condizioni; dai frazionamenti però ci siamo fatti l'impressione che fino ad ora, anche quando si sono ottenute discrete quantità di cis, si tratti non di miscele di polimeri puri delle varie forme ma piuttosto di polimeri misti più o meno ricchi delle diverse forme.

Non ci risulta che fino ad ora altri abbiano ottenuto direttamente del polibutadiene 1-4 cis puro.

La maggior quantità di forma cis si è ottenuta precipitando il catalizzatore in modo graduale o in presenza di polimero preformato e parzialmente reticolato, oppure impiegando alluminio alchili a catena lunga (C_8, C_{10} media). In una prova con alluminio ottile, che non siamo però ancora riusciti a riprodurre, si è separata una frazione corrispondente al 40% del grezzo e contenente il 73% di forma cis.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
Novara
* 13 DIC 1956 *
R 876

11/12/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 42 Alcoli primari secondo Ziegler
" 44 Nucleo Elastomeri
" 71 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

Farina
Pmi

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 4/12/1956

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
6 DIC. 1956
R. 830

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 41 Alcoli primari secondo Ziegler
" 43 Nucleo Elastomeri
" 70 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 30/11/1956

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
6 DIC. 1956
R 837

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 16 - Il residuo alla distillazione del catalizzatore ECLAT: caratteristiche e attività di polimerizzazione.

" 17 - Preparazione di copolimeri etilene - butene-1 con catalizzatore ECLAT.

" 18 - Possibilità di produzione di isoprene.

Cordiali
Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 27/11/1956

INDU
28 NOV. 1956
R 769

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 40 Alcoli primari secondo Ziegler
" 42 Nucleo Elastomeri
" 69 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 12/11/1956

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 14 NOV. 1956 *
R 657

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Generale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 38 Alcoli primari secondo Ziegler
" 40 Nucleo Elastomeri
" 67 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 31/10/1956

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 3 NOV. 1956 *
R 539

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 36 relativo al lavoro svolto dal Nucleo Alcoli Primari secondo Ziegler.

Distinti saluti.

1 all/

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 31/10/1956

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 2 NOV. 1956 *
R 530

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 38 Nucleo Elastomeri
" 65 Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 23/10/1956

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 26 OTT. 1956 *
R 476

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 35 Alcoli primari secondo Ziegler
" 37 Nucleo Elastomeri
" 64 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 13 84 1956 *
R

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 34 Alcoli primari secondo Ziegler
" 36 Nucleo Elastomeri
" 63 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

385

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 12/10/1956
ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 18 OTT. 1956 *
R 385

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di
Chimica Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe, come da Sua richiesta, g 300 di $CrCl_3$.

Con i migliori saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
Novara 11 OTT. 1956
R 325

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 33 Alcoli primari secondo Ziegler
" 35 Nucleo Elastomeri
" 62 Nucleo Polimeri Isotattici

e le relazioni :

n° 13 : Composti alluminio organici da cloruro di alluminio, alluminio metallico ed etilene.

" 14 : Prove di polimerizzazione di alfa-olefine con il catalizzatore ECLAT.

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
27 SET 1956
R 210

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, ~~25/9/1956~~

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 31 Alcoli primari secondo Ziegler
" 33 Nucleo Elastomeri
" 60 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 18/9/1956

R
★ 18 SET 1956 ★
ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Sede -

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
★ 19 SET 1956 ★
R. 137

Ci pregiamo inviarLe i rapporti:

n° 30 Alcoli primari secondo Ziegler
" 52 Nucleo Elastomeri
" 59 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

il Direttore

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 5/9/1956

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUST. POLITECNICO
* 10 SET 1956 *
R 75 10 M

Chior.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe, come da Sua richiesta, gr. 500 di TiI_4.

Con i migliori saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 3/9/1956

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
* 5 SET 1956 *
R 26 10 H

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i seguenti rapporti :

- n° 30 Nucleo Elastomeri
- n° 28 Alcoli Primari secondo Ziegler
- n° 57 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

3 all/

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

MILANO
ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
3 SET 1956
R 8

Novara, 30/8/1956

10 Mont

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe, come da Sua richiesta, gr. 1000 di $TiBr_4$.

Con i migliori saluti.

8

4 Settembre 1956

10 Hunt

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Con riferimento alla Sua lettera del 30.8, La ringrazio molto dell'invio di gr. 1000 di $TiBr_4$.

La prego di scusarmi se approfitto sempre della Sua cortesia.

Con i migliori saluti.

G. Natta

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 23/7/1956

10 Ottob

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i seguenti rapporti :

n° 28 Nucleo Elastomeri
n° 54 Nucleo Polimeri Isotattici

e la relazione n° 11 su "Frazionamento di polibutadieni"

Porri

Distinti saluti.

3 all/

1197A
10 Mont

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 19/7/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 25 Alcoli primari secondo Ziegler
" 27 Nucleo Elastomeri
" 53 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

125 A
2 copie

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 31/7/1956

10 Mont

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 29 relativo al lavoro svolto dal Nucleo Elastomeri dal 23 al 28/7/56.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

a agosto
124/A

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 30/7/1956

10 Mont

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 27 Alcoli primari secondo Ziegler
" 55 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
Novara, 26/7/1956
* 30 LUG. 1956 *
R 1933 A

10 Mont

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore dell'Istituto di
Chimica Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe il rapporto :

- n° 26 Alcoli Primari secondo Ziegler. → Crespi

Distinti saluti.

I all/

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2000 - 5-55

M-57

1162 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 10/7/1956

10 Prot

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

nº 24 Alcoli primari secondo Ziegler
" 26 Nucleo Elastomeri
" 52 Nucleo Polimeri Isotattici

} Crespi

Distinti saluti.

M - 24
1155A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 4/7/1956

10 Mont

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 23 Alcoli primari secondo Ziegler
" 25 Nucleo Elastomeri
" 51 Nucleo Polimeri Isotattici

Crespi

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(AS) - 2000 - 5-55

1121 A

10 Mont

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 2/7/1956

Spett.
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico

- Milano -

Vi comunichiamo che in data odierna abbiamo provveduto all'invio di un campione di 700 gr. di $VOCl_3$, come da Vs. richiesta.

Distinti saluti.

Il Direttore

FA/ai

1097A

10 Natt

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 26/6/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 22 Alcoli primari secondo Ziegler
" 24 Nucleo Elastomeri
" 50 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

1067 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 20/6/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

nº 21 Alcoli primari secondo Ziegler
" 23 Nucleo Elastomeri
" 49 Nucleo Polimeri Isotattici

ed una nota relativa al propilene Standard of Indiana.

Distinti saluti.

1047 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/6/1956

10 Mont

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 20 Alcoli primari secondo Ziegler
" 22 Nucleo Elastomeri
" 48 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

1018 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G DONEGANI"

Novara, 6/6/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 19 Alcoli primari secondo Ziegler
" 21 Nucleo Elastomeri
" 47 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

909 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G DONEGANI,,

Novara, 1/6/1956
10 Hunt

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Come da accordo Le invio due campioni di polipropilene ottenuto secondo l'esempio n° 21 del brevetto 2.691.647 della Standard Oil Indiana.

Si tratta di un campione oleoso ottenuto per separazione a mezzo di metanolo e di un campione solido separato direttamente dallo xilolo impiegato nella reazione di polimerizzazione.

Distinti saluti.

961A

10 Mont

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G DONEGANI,,

Novara, 28/5/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 18 Alcoli primari secondo Ziegler
" 20 Nucleo Elastomeri
" 46 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

910 A
10 fasc

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G DONEGANI,,

Novara, 21/5/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

In assenza dell'ing. Marullo, mi pregio inviarLe i seguenti rapporti sull'attività svolta nella settimana dal 14 al 19 Maggio 1956 :

n° 17 - Alcoli Primari secondo Ziegler

n° 19 - Nucleo Elastomeri.

n° 45 - Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

(U. Maffezzoni)

. 2 all/

992 A
to Mont

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/5/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Chiarissimo Professore,

Come richiestomi dal dr. Mazzanti, Le restituisco il brevetto U.S.P. n° 2.691.647.

Con i migliori saluti.

1 all/

818 A

10 Mont

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 8/5/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

nº 15 Alcoli primari secondo Ziegler
" 17 Nucleo Elastomeri
" 43 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

13 Dicembre 1956

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche G. Donegani
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La prego di scusarmi se tutti i momenti mi rivolgo a Lei per avere dei prodotti che non si trovano in commercio. Per alcune prove in corso ci occorrerebbero 500 gr di tetracloruro di vanadio.

So che anche il Laboratorio di Ferrara avrebbe bisogno di tetracloruro di vanadio, che non è riuscito a trovare in nessun posto. Nel caso perciò che Lei dovesse prepararlo appositamente per noi e non fosse un eccessivo disturbo, La pregherei di esaminare l'opportunità di farne anche una piccola quantità pér Ferrara.

RingraziandoLa anticipatamente, La prego di gradire molti cordiali saluti ed i migliori auguri per le prossime feste.

Giulio, Natta

P.S. Ho ricevuto anche la Sue gentile lettera del 6.12, relativa all'invio di Kg. 8 di soluzione in benzolo di polibutene tipo b, di cui La ringrazio vivamente.

28 Novembre 1956

Egr. Sig.Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
" G. DONEGANI "

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

ricevo la Sua lettera del 23 corr., relativa alla nostra richiesta di alcuni Kg. di soluzione di polibutene quale esce dalla reazione dopo depurazione.

In tutti quei casi in cui il polibutene può essere adoperato per la produzione di gomme o di polimeri innestati da usarsi per la produzione di resine-gomme, e nei casi in cui il materiale deve subire delle cariche con sostanze inorganiche, un'accurata depurazione può essere superflua. Per tale ragione, gradirei poter avere dei campioni della soluzione depurata con metodi semplici, che non richiedano la precipitazione del polimero nella soluzione.

Ringraziamenti ed i migliori saluti.

(Prof. G. Natta)

26 Novembre 1956

Egr. Sig.Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
" G.DONEGANI "

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

ricevo la Sua lettera del 20 c.m., relativa alla produzione di isoprene.

Il processo da Lei suggerito con l'impiego di dipentene è probabilmente il più semplice tra quelli da Lei considerati, e perciò penso che valga la pena di cominciarlo ad esaminare se non altro da un punto di vista economico preventivo. Non credo invece che convenga partire, per ragioni di costo, da penteni ottenuti mediante impiego di alluminio alchili.

Infatti la reazione di deidrogenazione da olefine e da diolefine è per lo più accompagnata da reazioni di isomerizzazione, per cui è verosimile che, partendo da penteni grezzi (miscela isomeri) separabili dalla frazione C_5 del cracking, si possa giungere ad isopreni di minor costo. In America si calcola che il costo dell'isoprene per questa via non dovrebbe superare i 5-6 ¢ per libbra in più rispetto al butadiene (14-15 ¢) e non credo che ciò si possa ottenere se si parte da un idrocarburo C_5 ottenuto per sintesi.

Un altro processo, che forse può meritare di essere preso in esame, è quello della condensazione acetone-formaldeide che porta alla formazione di metilenchetobutanolo idrogenabile a glicole. Quest'ultimo dovrebbe dare isoprene con un processo analogo a quello con cui si ottiene butadiene dal glicol butilenico.

I migliori saluti.

(G. Natta)

537 Aotes

(6) 6 Novembre 1956

Egr. Sig. Ing. Piero Giustiniani
Amministratore Delegato
Soc. " MONTECATINI "

Sede

e p.c. : Ing. G. Ballabio
Ing. G. Marullo
Ing. B. Orsoni

Produzione di isoprene.

Nelle prove effettuate al Politecnico, l'isoprene è la diolefina che sinora ha fornito i migliori risultati nella copolimerizzazione con etilene e propilene per produrre dopo vulcanizzazione con i metodi convenzionali gomme amorfe che cristallizzano sotto stiro e che presentano buone caratteristiche meccaniche accompagnate da una buona resa elastica.

Sebbene gli studi sulla copolimerizzazione del butadiene e dell'acetilene con olefine non siano ancora ultimati ed abbiano dato risultati promettenti, cionondimeno ritengo che convenga già sin d'ora cominciare ad interessarsi del problema di un'eventuale produzione di isoprene a Ferrara, poichè - sino ad oggi - i migliori risultati sono stati ottenuti con isoprene. Essendo sufficienti percentuali del 2-3 % di isoprene nel copolimero, il problema di un eventuale maggiore costo di esso rispetto al butadiene od all'acetilene non può presentare importanza decisiva, se il suo impiego consentisse, come pare, di ottenere prodotti migliori e più omogenei.

Ritengo perciò opportuno che il Settore Progetti e Studi oppure il Settore Idrocarburi, effettuino in via preliminare un esame economico dei processi usati negli U.S.A. e per la produzione dell'isoprene dall'isopentano o dagli isopenteni contenuti nel petrolio o nelle benzine di cracking.

Trattandosi di piccoli quantitativi, come quelli che potranno occorrerci per una produzione di copolimeri a Ferrara, può convenire di esaminare anche il processo basato sulla condensazione dell'acetone con due molecole di formaldeide e successiva idrogenazione del metilenchetobutanolo così formato a 2-metilbutilenglicol-1-3 e disidratazione di quest'ultimo ad isoprene. Noi avevamo studiato tale processo nel 1940 al Politecnico di Milano per la SAIGS ed avevamo anche brevettato nelle condizioni che fornissero buone rese, per quanto riguarda la reazione di condensazione tra acetone e formaldeide.

./.

seguito-lettera all'Ing. Giustiniani del 5 novembre 1956.

$$2\ CH_2O + CH_3COCH_3 = CH_3-CO-(C=CH_2) - CH_2OH + H_2O$$

$$CH_3 - CO(C=CH_2) - CH_2OH + H_2 \rightarrow CH_3 - CHOH -(CH-CH_3)\ CH_2OH$$

$$CH_3 - CHOH -(CH-CH_3) - CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH\ (C-CH_3) = CH_2 + 2\ H_2O$$

Ritengo però che, se si può disporre a Ferrara della frazione C_5 del cracking a un basso prezzo, la via più economica sia ancora la deidrogenazione di essa. Nel nostro caso, trattandosi di quantitativi modesti, potrebbe essere preso in considerazione, dopo eventuali prove pratiche di impiego, l'uso diretto del prodotto di deidrogenazione parziale della frazione C_5 se ricca in idrocarburi iso, senza separazione dell'isoprene puro.

Infatti la presenza di pentani o di 2-penteni nell'isoprene non dovrebbe dare alcuna noia per l'ottenimento di gomme copolimeri, perchè si comportano come inerti, mentre la presenza di piccole quantità di penteni-1 che copolimerizzano non dovrebbe provocare sensibili modifiche nella qualità dei copolimeri gomme.

Sarebbe utile che anche Novara venisse interpellata per sentire se ha qualcosa di interessante da proporre su tale argomento.

Cordiali saluti.

(Giulio Natta)

692

20.11.1956

Egr.Ing.G.MARULLO
Istituto Ricerche "G.Donegani"

N o v a r a

Nello studio in corso presso questo Laboratorio ed a Ferrara sulla produzione di polistirolo antiurto, i migliori risultati sono stati ottenuti innestando lo stirolo nel polibutilene-1.

E' possibile usare sia il polimero amorfo a peso molecolare alto sia quello a blocchi.

Poichè i migliori risultati sulla perossidazione si ottengono in soluzione, vorremmo esaminare la possibilità di perossidare direttamente la soluzione depurata di polimero (proveniente dalla polimerizzazione e depurazione) per evitare la spesa di una separazione e ridissoluzione.

Le sarei grato se potesse inviarci qualche kg. di soluzione di polibutene quale ottenuto direttamente a Novara.

Grazie e con i migliori saluti.

Prof. G.NATTA

16 Novembre 1956

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ricevo la Sua lettera del 12 u.s., con allegati i tre rapporti. Apprendo dal rapporto N. 67 sui polimeri isotattici, che sono state effettuate delle prove di polimerizzazione del polibutène a bassa temperatura. Gradirei molto avere dei dati ulteriori sul frazionamento di tali prodotti.

Noi stiamo attualmente studiando la purificazione spinta dei polimeri isotattici e siamo riusciti ad elevare la temperatura di fusione del polipropilene a 176°, e quella del polistirolo a 240°. Probabilmente anche la temperatura di fusione del polibutene dovrà essere corretta, e quindi sarà necessario effettuare anche per questo una serie di estrazioni e purificazioni con adatti solventi appositamente scelti. A tale scopo La pregherei di inviarmi un campione del polibutene ottenuto a bassa temperatura, se è disponibile.

I migliori saluti.

G. Natta

642
Donegani

12 Novembre 1956

Egr. Sig. Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto di
Ricerche "G. DONEGANI"

N O V A R A

Egregio Ingegnere,

giungono dagli Stati Uniti notizie diverse sull'impiego di litioalchili ed in particolare di litiobutile per la preparazione dei catalizzatori per reazioni con composti di titanio. In generale, la Du Pont parla di litiobutile e di litioesile e pensa che ciò sia dovuto alla loro maggiore solubilità in confronto con il litioetile. I primi brevetti Du Pont sono dell'agosto 1954.

Le nostre prove avrebbero mostrato che i litioalchili forniscono risultati molto buoni in confronto a quelli ottenibili con l'alluminio trietile, soprattutto nel caso delle polimerizzazioni del propilene e delle altre alfa-olefine, mentre nel caso della polimerizzazione dell'etilene i risultati sono paragonabili, ma limitati ad un rapporto Li/Ti (intorno a 2).

Attribuiamo la mancanza di notizie sull'impiego di sodio alchili al fatto che questi ultimi sono instabili e quindi non si prestano alla preparazione di catalizzatori.

Poichè le notizie sulla letteratura siano molto limitate, io ritengo che i sodio alchili contenenti gruppi alchilici lunghi e ramificati dovrebbero presentare maggiore solubilità dei composti corrispondenti di alchili non ramificati. L'impiego di sodio alchili avrebbe il vantaggio di essere meno costoso che non quello dei litioalchili, e dovrebbe essere interessante in particolari casi, particolarmente per la formazione di polimeri a blocchi.

Se Lei disponesse di qualcuno a cui affidarne la preparazione, penso che converrebbe preparare del sodio-etile il più semplice sodio-isottile (ad esempio sodio-beta-metil-pentile), con la speranza di ottenere un prodotto sufficientemente solubile da usarsi per la preparazione dei catalizzatori. E' necessario però che il sodio sia legato ad un atomo di carbonio primario.

Nel caso che Lei condividesse la mia opinione sull'opportunità di preparare tali composti e nel caso che Lei avesse la possibilità di prepararli a Novara, La pregherei di volermele cortesemente confermare. (G. Natta)

I migliori saluti.

643

12 Novembre 1956

Dgr. Sig. Ing. Gerlando MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
G. DONEGANI
NOVARA

Egregio Ingegnere,

Le invio, allegata alla presente, alcune notizie avute da Mr. Garner della "U.S. Rubber" sulla conferenza di Aries ad Atlantic City.

Non so se Lei conosca già Mr. Aries che è una persona molto abile, ma piuttosto discussa negli Stati Uniti. Non ci sarebbe quindi da meravigliarsi che quanto afferma Aries sia più o meno frutto dell'utilizzazione di notizie raccolte da fonti diverse, alquanto migliorate con la fantasia, e non di un lavoro sistematico di ricerca fatto sperimentalmente.

Mi è stato riferito che l'inverno scorso Aries è andato a Roma, dove si è fermato una quindicina di giorni per raccogliere notizie sui brevetti italiani depositati a Roma. Non mi meraviglierei che avesse potuto ottenere notizie relative a nostri brevetti non ancora pubblicati.

I migliori saluti.

(Giulio Natta)

All/

570

6 Novembre 1956

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

p.c. Ing. P. Giustiniani

3-metilbutene-1

Ricevo la relazione da Lei trasmessami, relativa ai diversi metodi proposti per la produzione di 3-metilbutene-1.

In base ad un raffronto dei diversi metodi, ritengo che sia da scartare senz'altro il processo di Wender, da alcool butilico terziario, perchè dà rese inferiori a quelle ottenibili per ossosintesi, e perchè la materia prima, l'alcool butilico terziario, costa più dell'isobutilene.

Così è da escludersi la produzione del metilbutene-1 per idrogenazione selettiva dell'isoprene che porta ad isopentano ed ad una miscela di olefine isomere. Inoltre l'isoprene è una materia prima troppo costosa.

Tutti i metodi per deidrogenazione di idrocarburi saturi portano a rese bassissime perchè l'equilibrio è sfavorevole al 3-metilbutene-1.

I processi basati sulla condensazione di acetone con aldeidi e ed acetilene appaiono per ora troppo incerti.

Così stando le cose, non resta che il metodo che avevamo proposto e che Lei stesso ha preso per primo in considerazione, attraverso l'alcool 3-metilbutilico ottenuto mediante l'ossosintesi sull'isobutilene. Su tale argomento Wender e collaboratori hannorrecentemente pubblicato una nota (J.A.C.S., 77, 5760 (1955)). Ritengo che, operando intorno a 120° e comunque a temperature non superiori a 140°, con rapporto H_2/CO 4, si possano ottenere trasformazioni dell'olefina in aldeidi + alcooli dell'ordine dell'80-8

Ho avuto notizie negli U.S.A. dal Prof. Bailey, sulle ottime rese ottenibili nella pirosciissione dell'estere acetico per produrre l'alfa-olefina. Su tale argomento Bailey ha pubblicato una serie di articoli sul Journal of Organic Chemistry del 1955.

In accordo con le Sue conclusioni, ritengo necessario disporre al più presto di 3-metilbutene-1 per poter approfondire lo studio del polimero corrispondente. A meno che non si trovi in commercio dell'alcool 3-metilbutilico, non resta che prepararlo dall'isobutilene per ossosintesi.

I migliori saluti.

G. Natta

Novara, 25.10.1956

SULLA PREPARAZIONE DEL 3 METILBUTENE (1).

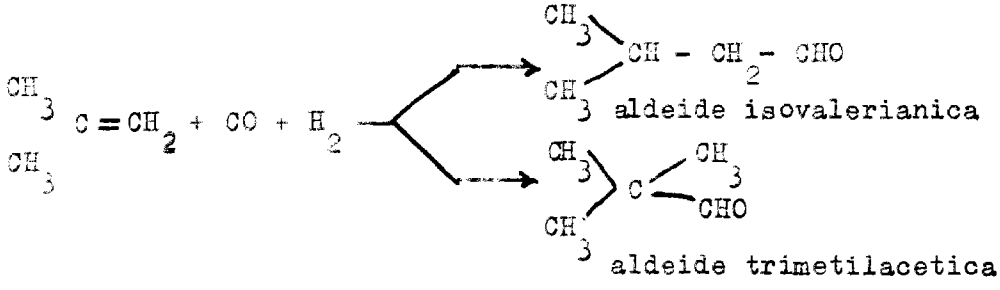
Esperimenti condotti al Politecnico hanno fatto intravedere le interessanti caratteristiche di alcuni polimeri di olefine. Tra questi è il poli 3metilbutene (1) che tra l'altro presenta un punto di fusione molto elevato (250°-300°).

Nell'ipotesi che ulteriori studi sul poli3metilbutene (1) possano portare ad importanti applicazioni sul piano pratico delle sue interessanti caratteristiche, val la pena sin da ora di esaminare le vie attraverso le quali puo essere preparato il monomero.

Dopo un primo affrettato esame della questione formuliamo perciò alcune osservazioni preliminari:

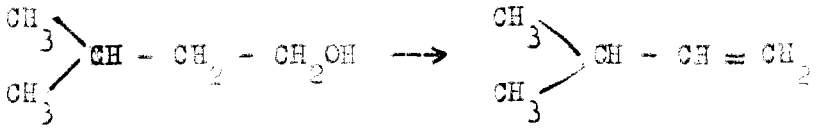
a) Il metodo di preparazione che si presenta subito è quello della oxosintesi sull'isobutene per fare aldeide isovalerianica, riduzione di questa ad alcool e disidratazione finale ad olefina.

L'oxosintesi dovrebbe portare alle due aldeidi isomere



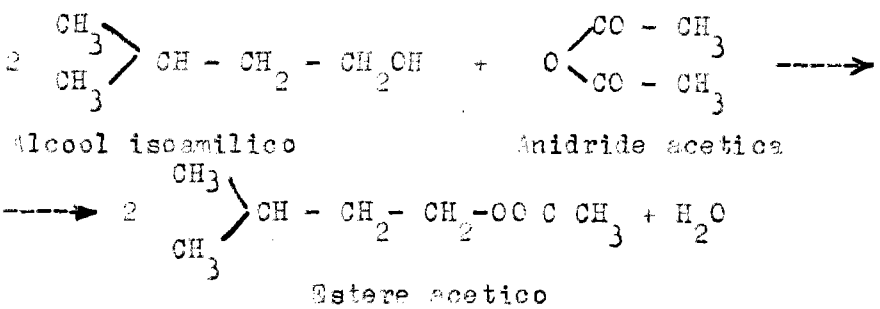
ma esistono brevetti (1) che assicurano una trasformazione completa in aldeide isovalerianica con rese dell'80% circa.

Effettuata la riduzione ad alcool che non presenta difficoltà si presenta il problema della disidratazione:

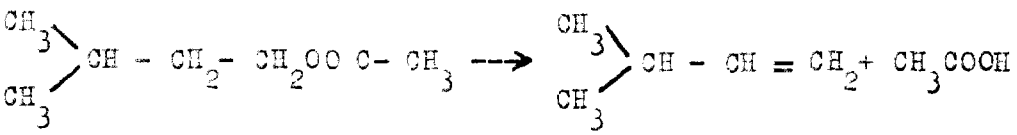


Alcool isoamilico — 3 metilbutene (1)

piuttosto difficile da eseguire per la grande tendenza del 3 metilbutene (1) ad isomerizzarsi durante tale operazione.
Esistono brevetti e articoli che assicurano discrete rese in 3 metilbutene (1) effettuando la disidratazione in particolari condizioni: ad es. con alluminio preparato in maniera particolare a 350° si ottennero rese fino al 75% (2)(3)(4). Altri sistemi di disidratazione ad es. con anidride ftalica (5) hanno unicamente importanza di laboratorio.
Una buona soluzione di questo problema per via diretta si presenta in definitiva piuttosto incerta per cui più soddisfacente sembra il metodo attraverso la formazione dell'estere acetico e la sua piroscissione in olefina ed acido acetico.



Alcool isoamilico — Anidride acetica — Estere acetico

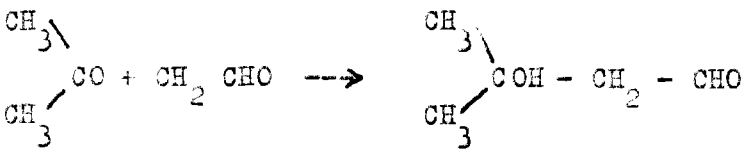


che è eseguibile con ottime rese in ambedue le fasi.

b) Per arrivare all'alcool isovalerianico si possono prendere in considerazione anche altre vie:

1) ad es. in un lavoro di I.Wender e collab.(6) si dichiara una resa del 63% in 3 metilbutene (1) per reazione a 160-180° di alcool butilico terziario con 200-250 atm di CO+H2 in presenza di acetato di cobalto.

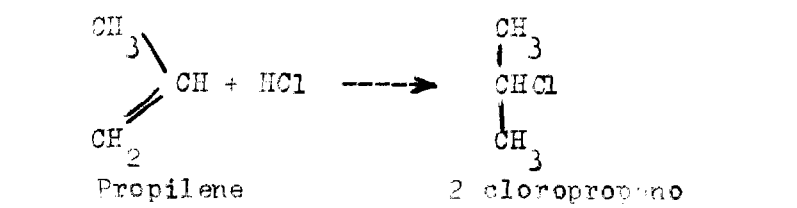
2) La condensazione di acetone ed aldeide acetica secondo lo schema:



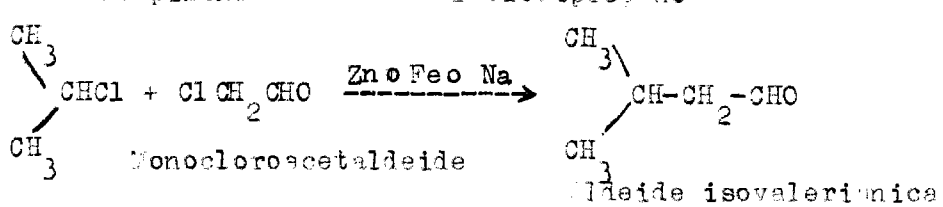
Acetone Ald.acetica Aldeide isovalerianica

potrebbe presentare la possibilità di arrivare attraverso questa via all'alcool isoamilico ma è stata realizzata solo in laboratorio con basse rese ed in condizioni particolari (7).

3) Per arrivare all'alcool desiderato si potrebbe anche considerare la via seguente:



Propilene 2 cloropropano

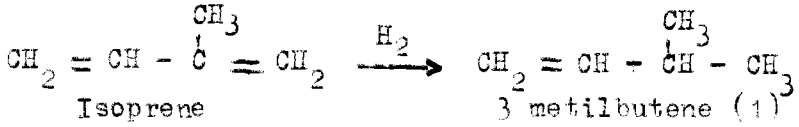


Monocloroacetaldeide Aldeide isovalerianica

Tutti questi metodi sono però sino ad ora solamente ipotetici o basati su poche e insoddisfacenti notizie ricavate dalla letteratura e necessiterebbero perciò di un esame più approfondito in campo bibliografico e di prove di laboratorio prima di poter pronunciarsi sull'opportunità di prenderli in considerazione.

c) Altri sistemi che abbiamo preso in esame sono quelli capaci di portare direttamente al 3 metilbutene (1) senza passare attraverso l'alcool corrispondente. Essi sono potenzialmente interessanti perchè permettono di eliminare l'operazione di disidratazione che, come abbiamo visto presenta diverse difficoltà.

1) Un primo sistema compreso in queste categoria potrebbe essere l'idrogenazione parziale dell'isoprene:

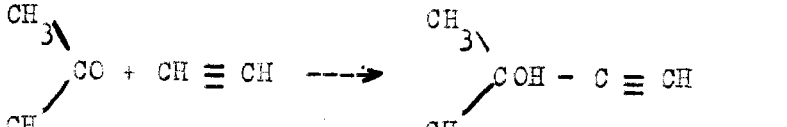


Isoprene — 3 metilbutene (1)

Non sembra si riesca però in pratica a condurre la reazione con la necessaria selettività e si ottiene una miscela di isopentano con le tre olefine possibili (8).

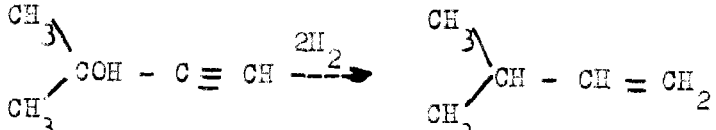
2) Secondo Rosanow si ottiene 3 metilbutano (1) con buone rese passando metilciclobutano su allumina a 350°-400°. Questo metodo potrebbe essere interessante qualora fosse possibile disporre di metilciclobutano (9).

3) Un'altra via che potrebbe essere presa in considerazione è la condensazione dell'acetone con acetilene (10):



Acetone — Acetilene — Carbinolo acetilenico

Una volta ottenuto il carbinolo acetilenico occorre però ridurlo selettivamente eliminando il gruppo alcoolico e riducendo il triplo a doppio legame: è questa un'operazione sulla cui possibilità non ci pronunciamo:



Carbinolo acetilenico — 3 metilbutene (1)

Anche i metodi ora proposti sono di esito incerto e necessitano di un ulteriore approfondito esame.

Conclusioni

In definitiva non si può, a nostro parere, decidere sin da ora se alla più nota via attraverso l'oxosintesi possa essere sostituito qualche altro metodo che presenti una maggior convenienza economica. Le idee che abbiamo esposto e le altre che potranno sorgere in futuro necessitano ovviamente di essere sviluppate e sperimentate prima che su di loro si possa esprimere un giudizio. Indubbiamente però il costo del monomero non sarà molto basso e potrà perciò essere sostenuto solo se il poli3metilbutene (1) dimostrerà di possedere caratteristiche tali da potergli prevedere utilizzazioni pregiate.

Pertanto pensiamo sia opportuno, prima di procedere a un approfondito e costoso studio della sintesi del monomero, rendersi conto attraverso l'esecuzione di un ciclo di prove di polimerizzazione e di uno studio accurato delle caratteristiche meccaniche, elettriche, ecc., delle effettive prospettive che si aprono al polimero.

B I B L I O G R A F I A

1) Brevetto tedesco da Oxoprocess - Patent Application of the I.G. Farbenindustrie pag.60.

2) Toshio-Sakurai - J.Chem.Soc.Japan - Pure Chem.Sect. 70 297 (1949)

3) Br.Americ.2.468.764 del 3.5.1952

4) Br.Franc.972.870 del 5.2.1951

5) H. Valumann - F.Petru - Berichte 83 287 (1950)

6) J.Wender e collab. - J.Am.Chem.Soc.71 4160 (1949)

7) A.M. Kuzin - N.A.Nevraeva - Biokhimiya 6 261 (1941)

8) S.Lebedew - A.Jakubtschik - J.Chem.Soc.London 823 (1928)

9) N.A.Rosanow - J.Russ.Phys.Chem.Ges. 61 2291 (1929)

10) H.Scheibler - A.Fischer - Berichte 55 2903 (1922).

518

Donegani

31 Ottobre 1956

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N O V A R A

Dimerizzazione del propilene

a Crespi

Egregio Ingegnere,

Ricevo la Sua lettera del 29/10. Il Dr. Longiave potrà venire a Milano nella prossima settimana quando preferisce. Può mettersi in contatto con l'Ing. Crespi ed il Dr. Chini, che avevano raccolto a Mülheim i dati sulla dimerizzazione del propilene.

I migliori saluti.

C. Natta

P.S.- L'Ing. Crespi dovrà [illegible] nei primi giorni della prossima settimana per raccogliere altri dati che al suo ritorno da Mülheim aveva lasciato a Ferrara. Perciò è conveniente che la visita del Dr. Longiave avvenga alla fine della prossima settimana.

286

18.10.1956

Egr.Ing.G.MARULLO
Istituto Ricerche "G.Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere

Ricevo la Sua lettera del 13 c.m.

Io non ho mai pensato che con tetracloruro di titanio si possa ottenere un prodotto più cristallino che con tricloruro, che sarebbe in contrasto con tutto quanto abbiamo sostenuto nei nostri brevetti già dal 1954. E' appunto questa la ragione per cui ci ha sorpreso il fatto che il polibutene preparato ad Hüls con tetracloruro sia altamente cristallino e più del polipropilene, preparato pure con tetracloruro di titanio.

Le prove che dovrebbe fare il dott. Longiave riguardano solo il confronto tra butene-1 proveniente dalla dimerizzazione dell'etilene che dovrebbe essere molto puro ed esente di butene-2, con altri buteni da lui precedentemente usati, e stabilire da tale confronto l'influenza della purezza del butene-1 sulla cristallinità.

Non penso affatto che Longiave debba fare delle prove con tetracloruro di titanio. La cristallinità data dal butene-1 di Hüls potrebbe derivare da un frazionamento del polimero, eventualmente dovuta al fatto che la parte amorfa sia rimasta sciolta nel solvente usato nella polimerizzazione.

Colgo l'occasione per ringraziarLa dell'invio della dimetilformammide e del tricloruro di cromo.

Con i migliori saluti.

G.NATTA

335

12 Ottobre 1956

Egr. Ing. G. Marukio, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
NOVARA

p.c. Ing. Piero Giustiniani
Dr. C. Saccenti

Oggetto: Polibutene Hüls

Egregio Ingegnere,

Nella nostra visita ad Hüls abbiamo saputo che la Società Chemische Werke Hüls ha un impiantino pilota per la produzione di butene-1 da etilene con il processo Ziegler, che ha fornito rese sino al 96 %. Tale impianto, ~~che~~ è risultato antieconomico per produrre butene da usarsi per la produzione di butadiene (essendo più conveniente produrlo da butano.

Poichè l'esame da noi fatto del polibutene prodotto da Hüls, verosimilmente con catalizzatore al tetracloruro di titanio, ha dimostrato che è altamente cristallino, a differenza del polipropilene contemporaneamente prodotto ad Hüls, riteniamo che la causa della maggiore cristallinità sia da attribuirsi alla maggiore purezza del butene-1.

Prove effettuate in questo Istituto hanno dimostrato che è molto facile preparare butene-1 usando come catalizzatore alcolato di titanio ed alluminio trietile, con rapporti Al/Ti = 2,5 ÷ 5, preparando il catalizzatore in presenza di etilene.

In vista anche del prossimo accordo con la Food Machinery Co. e dello nostro interesse di conoscere i risultati ottenibili con butene-1 puro, proporrei che venisse preparata a Novara una certa quantità di butene-1 (puro) attraverso al dimerizzazione dell'etilene.

Distinti saluti.

Giulio Natta

338

12.10.1956

Egr.Ing.G.MARULLO
Istituto Ricerche "G.Donegani"
N o v a r a

In riferimento alla Vs. del 11.10.56, sono stati rilevati gli spettri d'assorbimento tra 2 e 15 micron dei 2 campioni di esametilendiammina, spettri che vengono allegati alla presente.

Per quanto riguarda la tecnica di preparazione dei campioni, ci siamo strettamente attebuti a quanto da Voi consigliato.

Distinti saluti.

G.NATTA

allog.

334

11.10.1956

Egr.Ing.G.Marullo
Istituto Ricerche "G.Donegani"
N o v a r a

Le sarei grato se Lei potesse inviarci, con cortese sollecitudine, alcuni chili di dimetilformammide, solvente da noi usato nella polimerizzazione dell'acrilonitrile.

RingraziandoLa anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

G.NATTA

E S P R E S S O

294

8 Ottobre 1956

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

p.c. Ing. P. Giustiniani - Sede

getto: Polibutadiene 1-4 cis

Come Ella sa un notevole lavoro è stato fatto sia qui che a Novara per l'ottenimento del polibutadiene 1-4 cis, sostanza da cui prevediamo, nel caso che potesse essere ottenuto ad alta purezza, una eccezionale importanza.

Tutte le notizie che si hanno sui lavori effettuati in Germania e negli U.S.A. sull'argomento ed i dati avuti in via riservata dal Dr. Ob to della Pirelli su prodotti americani dichiarati polibutadiene 1-4 cis, dimostrerebbero che il polimero sinora preparato da altri non è ad alto titolo di isomero 1-4 cis, e non presenta le proprietà meccaniche che noi prevediamo per l'isomero puro.

In nostre prove di estrazione con solventi abbiamo potuto isolare piccole quantità (5 % del polimero greggio) di polibutadiene 1-4 cis cristallino e quindi costituito, almeno in parte, di catene ad alta purezza. Per un solido brevetto di prodotto è sufficiente la precisa descrizione del prodotto stesso, e non ha importanza la resa del processo per la sua produzione. E' perciò di grande interesse per noi il poter preparare almeno qualche centinaio di grammi di polibutadiene 1-4 cis il più puro possibile, anche se questo prodotto dovesse risultare per ora ottenibile con processi molto costosi. Vedremo in seguito il modo di ottenerlo più economicamente.

Le sarei perciò grato se Lei potesse dare disposizioni al Dr. De Ponte perchè produca al più presto il quantitativo richiesto, segnalandogli l'importanza notevole del problema.

I migliori saluti.

Giulio Natta

P.S.

P.S. Poichè io parto oggi per la Germania, il Dr. De Ponte potrà prendere contatto con il Dr. Porri per impostare un programma di lavoro.

265

ESPRESSO

3.10.1956

Egr.Ing. G.MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
"G.Donegani"
N o v a r a

p.c. : Ing. P.GIUSTINIANI
Amministratore Delegato
Soc. Montecatini
Milano

Egregio Ingegnere

Con riferimento alla Sua telefonata di oggi Le confermo che saremo lieti di esaminare in diversi tipi di polimerizzazioni i campioni di composti alluminio-organici ECLAT, che Ella ci invierà venerdì prossimo.

Per poter fare un confronto efficace credo che converrà che Lei ci invii un campione in quantità sufficiente per poter eseguire sullo stesso campione :

1) Alcune determinazioni analitiche (eventuali analisi gas volumetriche e titolazioni potenziometriche)
2) In base al contenuto in alchili ed in cloro prevedere e controllare il rapporto più efficace tra composti ECLAT e composti di metalli di transizione per la preparazione dei migliori catalizzatori per i diversi tipi di polimerizzazione.
3) Nel caso che dall'esame delle prove già fatte a Novara sulle alfa-olefine risultasse che esse non richiedono ulteriori completamenti, le prove al Politecnico saranno orientate prevalentemente su alcune copolimerizzazioni per le quali prevediamo che il catalizzatore ECLAT possa presentare maggiore interesse comparativo.

I migliori saluti.

G.NATTA

137

19 Settembre 1956

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche
"G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ricevo il rapporto N. 30 degli Alcoli primari secondo Ziegler. La tabella relativa agli studi sul catalizzatore Eclat non mi risulta chiara, in particolare per quanto riguarda il significato dell'ultima colonna, e La pregherei di darmi maggiori sabiarimenti.

I migliori saluti.

G. Natta

127

18.9.1956

Egr.Ing.G.MARULLO
Direttore Istituto Ricerche
"G.Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere

alcuni mesi or sono ci furono da Lei gentilmente inviati g 200 di monovinilacetilene disciolti in 800 g di xilole. Da prime prove orientative di copolimerizzazione del suddetto monomero con monomeri olefinici si sono ottenuti risultati abbastanza interessanti.

Qualora avesse una certa disponibilità di vinilacetilene Le sarei molto grato se potesse farcene pervenire un quantitativo dell'ordine di quello già da Lei inviatoci.

Con l'occasione Le invio i miglieri saluti.

G.NATTA

12 Settembre 1956

Egr. Ing. G. Nerullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse farmi preparare gr. 300 di tricloruro di cromo anidro, che ci serve per alcune prove.

Ringraziando La in anticipo, Le invio i miglliori saluti.

G. Natta

75

11 Settembre 1956

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani
N O V A R A

Egre,

ringrazio molto dei 500 gr di TiI_4 da Lei gentilmen-

i migliori saluti.

Giuli Natta

12

3 Settembre 1956

10 Cont

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le invio allegata alla presente, una relazione sul lavoro svolto dal dr. Mario Farina presso questo Laboratorio sul metodo di analisi potenziometrica degli alluminio alchili.

Vorrei pregarla di far conoscere ai Suoi collaboratori a Novara questo metodo, che può risultare di notevole interesse per determinare il titolo degli alluminio alchili ed in particolare la presenza di alluminio monoidruro di alchile, la cui presenza esercita un effetto non trascurabile sulle proprietà del catalizzatore preparato con tali sostanze.

I migliori saluti.

G. Natta

All.

1754

21 Luglio 1956

Egr. Ing. G. Marullo, Direttor
Istituto di Ricerche "G. Don
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Per incarico del Prof. Natta, mi permetto di richiederLe, se è possibile, l'invio al nostro Istituto di circa 500 gr di tetracloruro di vanadio, possibilmente esente da ossicloruro, e di circa 1000 gr di ossicloruro di vanadio $VOCl_3$.

Poichè le ricerche da effettuare hanno carattere di urgenza brevettuale, La sarei grato se, nel caso che occorresse tempo per la preparazione degli interi campioni, volesse inviarci in anticipo sul totale quantitativi anche inferiori. I campioni potranno essere inviati con particolare riferimento a me od al dottor Sianesi.

RingraziandoLa anticipatamente per quanto potrà fare, La saluto distintamente.

(Prof. F. Danusso)

1102 A
10 Mont

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000 - SEDE IN MILANO

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI"
VIA DEL LAVORO, 2
NOVARA (Italia)

NOVARA 10/7/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Chemore Corporation
- New York 6, N.Y.-

Ci pregiamo inviarLe il duplicato dei rapporti :

n° 24 Alcoli primari secondo Ziegler
" 26 Nucleo Elastomeri
" 52 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

1156 A

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000 - SEDE IN MILANO

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI"
VIA DEL LAVORO, 2
NOVARA (Italia)

NOVARA 4/7/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
c/o Chemore Corporation
- New York 6, N.Y. -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 23 Alcoli primari secondo Ziegler
" 25 Nucleo Elastomeri
" 51 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

1094 A

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI" NOVARA 26/6/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
c/o Chemore Corporation

- New York 6, N.Y. -

Ci pregiamo inviarLe il duplicato dei rapporti :

n° 22 Alcoli primari secondo Ziegler
" 24 Nucleo Elastomeri
" 50 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

7691

18.6.1956

10 Mart

Spett. Istituto Ricerche
"G.Donegani"
N o v a r a

Per la caratterizzazione chimico-fisica del polibutilene (pesi molecolari per via osmotica, frazionamento etc) avremmo bisogno di polibutilene amorfo di peso molecolare piuttosto elevato (maggiore di 50.000). Vi preghiamo perciò, qualora aveste la possibilità di farcene avere 200-300 gr al più presto possibile.

RingraziandoVi, inviamo distinti saluti.

p. il prof. Giulio Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

10471

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI"

NOVARA 13/6/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
c/o Chemore Corporation
- New York 6, N.Y. -

Egregio Professore,

il programma di produzione di 100 Kg di polibutadiene 1-4 trans a Ferrara dovrà essere rimandato, essendo le apparecchiature impegnate attualmente nella produzione del polipropilene, secondo disposizioni date dal Sig.Ing. Giustiniani.

Per lo svolgimento del lavoro del dr. De Ponte troviamo difficoltà ad approvvigionarci di alcuni solventi. Ho incaricato il Dr. Satta di seguire con la massima cura tale questione.

Tra le prove che avevamo fatto con butadiene, una ha dato i seguenti risultati :

Solubile in acetone	2,4 %	1-4 cis	14,8 %
		1-4 trans	59,4 "
		1-2	25,8
Solubile in metiletil-chetone	7,6 %	1-4 cis	46,6 %
		1-4 trans	40,0 "
		1-2	13,4 "
Solubile in etere etilico	37,0 %	1-4 cis	73,6 %
		1-4 trans	12,7 "
		1-2	13,6 "

Il residuo che rimane dopo estrazione con metiletilchetone mi sembra interessante, perchè è costituito da una miscele delle forme 1-4 cis ed 1-4 trans. E' probabile che, approfondendo lo studio della preparazione, si possa addirittura eliminare la forma 1-2, rendendo trascurabile la frazione solubile in chetoni, e variare il rapporto tra le due forme 1-4.

Lei ritiene che tale miscela possa presentare interesse riguardo ai nostri problemi, e al caso ha dei suggerimenti da darmi ?

Distinti saluti.

P.S. - Allego il duplicato dei rapporti
n° 20 - Alcoli primari secondo Ziegler
" 22 - Nucleo Elastomeri
" 48 - Nucleo Polimeri Isotattici

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

1015 d

Istituto di Ricerche "G. DONEGANI" NOVARA 7/6/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
c/o Chemore Corporation
New York 6, N.Y.

Come da Lei richiestoci, ci pregiamo inviarLe il duplicato dei rapporti :

nº 19 Alcoli primeri secondo Ziegler
" 21 Nucleo Elastomeri
" 47 Nucleo Polimeri Isotattici

Distinti saluti.

074 A

28 Maggio 1956 10 Mont

Egr. Ing. G. Merullo, Direttore
Istituto Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

p.c. Dr. G. Saccenti
Ing. G. DeVarda

Egregio Ingegnere,

Come Le avrà riferito il Dr. De Ponte, si è impostato durante la sua ultima visita del 23c.m., un programma di lavoro, che dovrebbe portare all'isolamento del polimero del butadiene di particolari caratteristiche elastiche. A tale lavoro collaborano oltre il dr. De Ponte, anche il SERI e di questo Istituto in particolare il Dr. Porri e l'Ing. Crespi. Unisco alla presente un promemoria relativo alle prove stabilite.

Se le nostre previsioni, già inquadrate in un brevetto completivo vengono confermate, ciò porterà alla caratterizzazione di prodotti nuovi enorme interesse. E' nostro desiderio di giungere ad una chiara brevettazione di prodotti nuovi definendone le caratteristiche senza per il momento preoccuparsi troppo delle rese. Ciò sarà oggetto di uno studio immediatamente successivo.

L'argomento è di eccezionale importanza e dobbiamo concentrare gli sforzi per una rapida soluzione, poichè ci è giunta la notizia che la Soc. Phillips ha pure preparato del polibutadiene 1-4 trans. La pregherei vivamente di seguire il lavoro del Dr. De Ponte affinchè esso prosegua con la massima sollecitudine secondo il programma precisato.

Campioni di piccola entità dovranno essere inviati al Dr. Porri che in collaborazione con l'Ing. Crespi, [illegible] certe caratteristiche frazioni anche solo di 20-30 gr possono già fornire notizie interessanti

Campioni di maggiore entità dovranno essere inviati a Castella

Con il Dr. Pirani dell'Ufficio Brevetti stiamo elaborando una bozza di brevetto di prodotti, completivo a quello relativo al brevetto sul polibutadiene 1-4 trans, che dovrebbe essere integrata con gli esempi che verranno elaborati in base ai risultati di prove di caratterizzazione e vulcanizzazione delle nuove frazioni separate.

Gradirei essere mantenuto al corrente del lavoro anche durante mia permanenza in America e La pregherei di farmi inviare i dati più importanti in due copie: una al Politecnico; per l'archivio e l'altra presso la Chemore a New York.

Il brevetto completivo dovrà venire depositato possibilmente a prima del mio ritorno dagli U.S.A.

La prego di gradire i migliori saluti.

G. Natta

Allegato: PROMEMORIA

PROMEMORIA SULLA RIUNIONE DEL 23.5.56

Presenti : Prof. Natta, dr. De Ponte, dr. Perri -

Oggetto : Polibutadieni a struttura 1-4 -

E' stato discusso il programma di lavoro da svolgersi nei prossimi due mesi, in collaborazione tra i laboratori del Politecnico, di Novara e di Castellanza.

Obbiettivo di questo lavoro è giungere all'isolamento di polimeri del butadiene aventi le seguenti caratteristiche :

- struttura prevalentemente 1-4 (almeno il 95%)
- tenore in 1-4 trans non superiore a 85-90%
- basso punto di fusione, possibilmente inferiore a 100°C.
- bassa cristallinità.

E' stato deciso di non preoccuparsi per il momento in modo particolare delle rese di preparazione di questi polimeri, non avendo esse importanza decisiva per un brevetto di prodotto, che è invece necessario depositare al più presto.

Per il momento si tratta di isolare dai prodotti ottenuti con i catalizzatori finora impiegati, frazioni di polimero aventi le caratteristiche sopra descritte; fra le numerose prove eseguite dal dr. De Ponte ne sono state indicate alcune che sembrano le più adatte a dare, in discreta quantità, i prodotti desiderati.

Per quanto riguarda il frazionamento si è convenuto di impiegare serie omologhe di solventi a p.eb. crescente, per es. etere dietilico, diisopropilico, dibutilico, ecc., pentano, esano, eptano ecc.

A conclusione della discussione, si è stabilito di suddividere il lavoro come segue :

- il dr. De Ponte provvederà alla preparazione ed al frazionamento dei prodotti. Le singole frazioni saranno inviate, in quantitative di 20-30 g, al Politecnico, e in quantitativi superiori

(200-300 g) qualora disponibili, al laboratorio di Castellanza.

- Al Politecnico si provvederà all'analisi e caratterizzazione chimico-fisica delle varie frazioni ed alla determinazione delle più tipiche caratteristiche elastiche.
- Il laboratorio di Castellanza provvederà alla vulcanizzazione dei prodotti e, in collaborazione con l'ing. Crespi, alla determinazione delle caratteristiche elastiche e meccaniche dei vulcanizzati.

A termine delle prove, con i dati raccolti, saranno stesi degli esempi per il deposito di un brevetto, di cui il dr. Pirani ha già una bozza del testo.

PROMEMORIA SULLA RIUNIONE DEL 23.5.56

Presenti : Prof. Natta, dr. De Ponte, dr. Porri -

Oggetto : Polibutadieni a struttura 1-4 -

E' stato discusso il programma di lavoro da svolgersi nei prossimi due mesi, in collaborazione tra i laboratori del Politecnico, di Novara e di Castellanza.

Obbiettivo di questo lavoro è giungere all'isolamento di polimeri del butadiene aventi le seguenti caratteristiche :

- struttura prevalentemente 1-4 (almeno il 95%)
- tenore in 1-4 trans non superiore a 85-90%
- basso punto di fusione, possibilmente inferiore a 100°C.
- bassa cristallinità.

E' stato deciso di non preoccuparsi per il momento in modo particolare delle rese di preparazione di questi polimeri, non avendo esse importanza decisiva per un brevetto di prodotto, che è invece necessario depositare al più presto.

Per il momento si tratta di isolare dai prodotti ottenuti con i cataliszatori finora impiegati, frazioni di polimero aventi le caratteristiche sopra descritte; fra le numerose prove eseguite dal dr. De Ponte ne sono state indicate alcune che sembrano le più adatte a dare, in discreta quantità, i prodotti desiderati.

Per quanto riguarda il frazionamento si è convenuto di impiegare serie omologhe di solventi a p.eb. crescente, per es. etere dietilico, diisopropilico, dibutilico, ecc., pentano, esano, eptano ecc.

A conclusione della discussione, si è stabilito di suddividere il lavoro come segue :

- il dr. De Ponte provvederà alla preparazione ed al frazionamento dei prodotti. Le singole frazioni saranno inviate, in quantitative di 20-30 g, al Politecnico, e in quantitativi superiori

(200-300 g) qualora disponibili, al laboratorio di Castellanza.

- Al Politecnico si provvederà all'analisi e caratterizzazione chimico-fisica delle varie frazioni ed alla determinazione delle più tipiche caratteristiche elastiche.
- Il laboratorio di Castellanza provvederà alla vulcanizzazione dei prodotti e, in collaborazione con l'ing. Crespi, alla determinazione delle caratteristiche elastiche e meccaniche dei vulcanizzati.

A termine delle prove, con i dati raccolti, saranno stesi degli esempi per il deposito di un brevetto, di cui il dr. Pirani ha già una bozza del testo.

649A

25.5.1956

10 Mart

Egr. Sig. Ing. G.MARULLO
Direttore Istituto Ricerche "G.Donegani"
N o v a r a

Uno studio approfondito delle caratteristiche del polibutilene diventa sempre più urgente perchè nelle trattative con la Carbide e Carbon ci è stato richiesto oltre alla cessione del poliprepilene anche quella del polibutene e ne vengono anche richieste le caratteristiche.

La pregherei di inviarci al Politecnico 3-4 campioni di 200-300 g cadauno di polibutileni grezzi preparati nei modi più tipici (ad es. prodotti a più alta cristallinità, prodotti con alto peso molecolare, oppure a basso, ecc.).

Grazie e cordiali saluti.

G.NATTA

650 A

25.5.1956

10 Mont

Egr.Sig. Ing. G.MARULLO
Direttore Istituto Ricerche "G.Donegani"
N o v a r a

A parziale rettifica di quanto già esposto a voce al Dr. De Ponte, La prego~~rebbe~~di inviare :

kg. 25 di polibutadiene 1-4 trans

a Castellanza,
e di inviarci a noi al Politecnico :

kg. 2 dello stesso prodotto.

Ringraziando con i migliori saluti.

G.NATTA

519 A

3 Maggio 1956

Egr. Ing. C. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

p.c. Ing. Giustiniani

Egregio Ingegnere,

Con riferimento alla Sua lettera del 20.4, La informo che l'esame dei campioni di polipropilene preparato a Novara secondo il processo Phillips ha confermato i risultati ottenuti su piccoli campioni preparati precedentemente nel nostro Istituto; ossia che il polipropilene Phillips presenta solo una piccola quantità di polimero cristallizzabile, che però presenta lo stesso tipo di reticolo cristallino dei nostri polipropileni isotattici.

Le differenze principali osservate sono nel peso molecolare. Sono in corso le prove sulla misura della temperatura di fusione e della cristallinità.

Poichè il peso molecolare ha un'influenza notevole, al disotto di un certo limite, sulle caratteristiche meccaniche sarebbe necessario poter disporre di campioni tali che consentano di effettuare le prove meccaniche su campioni stampati, estrusi o filati.

Le pregherei perciò di voler dare disposizioni affinchè venga preparato un quantitativo di almeno qualche centinaio di grammi del residuo pentanico ottenuto secondo Phillips.

RingraziandoLa Le invio i migliori saluti.

G. Natta

650 A
1 ottobre

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 10.4.1956

Oggetto: CONVENZIONE DI PRESTITO D'USO N.11

Spett.
ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
POLITECNICO DI
MILANO

Piazza Leonardo da Vinci, 32

Vs. Ns. CR.db

Con riferimento agli accordi presi, Vi viene inviato a titolo di prestito ad uso GRATUITO, il seguente materiale, che rimane di nostra esclusiva proprietà :

N. 1 Bomboletta per butano.

Il prestito si intende regolato in conformità alle disposizioni di cui all'articolo n. 1803 del Codice Civile e alle disposizioni ministeriali art. 1 lettera A della Legge 19.7.1940 N. 762, che stabiliscono la non assoggettabilità ad alcun tributo fiscale dell'operazione costituente questo rapporto.

Vi preghiamo, all'atto della restituzione di quanto sopra, di voler richiamare sulla Vostra lettera di accompagnamento tutti i dati annotati sulla presente.

Distinti saluti.

Il Direttore

762 A
10 Mont.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 2/5/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe i rapporti : lettera Messaggi

nº 14 Alcoli primari secondo Ziegler
" 16 Nucleo Elastomeri
" 42 Nucleo Polimeri Isotattici

e la relazione nº 9 relativa alla preparazione di copolimeri etilene-propilene.

Distinti saluti.

718 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G DONEGANI,,

Novara, 24/4/1956

10 Fond

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 13 Alcoli primari secondo Ziegler ed il rapporto n° 15 Nucleo Elastomeri.

Distinti saluti.

692A

10 Mla

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G DONEGANI"

Novara, 20/4/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore dell'Istituto Chimico
Industriale del Politecnico di

Milano

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe un campione di 200 gr di $CrCl_3$ anidro, come da Sua richiesta.

Con i migliori saluti.

Camera di Commercio 46160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(AB) 2000 - 10.55

652 A

10 Natt

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 13/4/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

ho ritenuto utile inviare alla conferenza del Dott. Trementozzi quattro nostri tecnici.

Se nulla osta, il Dott. Lanzavecchia potrebbe eseguire la registrazione della conferenza a mezzo apparecchio Grundig dell'Istituto.

Distinti saluti.

635 A
to Mont

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 9/4/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe i seguenti rapporti :

n° 11 Alcoli primari secondo Ziegler
" 13 Nucleo Elastomeri
" 39 Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

589 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 4/4/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i seguenti rapporti :

n° 10 Alcoli primari secondo Ziegler
" 12 Nucleo Elastomeri
" 38 Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

554 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 28/3/1956

10 Mont

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 9 "Alcoli primari secondo Ziegler" relativo al lavoro svolto dal 20 al 24 corr.-

Distinti saluti.

538A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

no Hunt

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 27/3/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico ei

Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 11 del Nucleo Elastomeri ed il rapporto n° 37 del Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

529 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

a Mont

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 20/3/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Ci pregiamo inviarLe i rapporti :

n° 8 Alcoli primari secondo Ziegler
" 10 Nucleo Elastomeri
" 36 Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

441A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

10 Hart

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 12/3/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe i seguenti rapporti :

n° 7 Alcoli primari secondo Ziegler
" 9 Nucleo Elastomeri
" 35 Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

445 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 9/3/1956

10 Mart

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
-Milano-

Chiarissimo Professore,

come da Sua richiesta, ho provveduto a farLe spedire in data odierna una bomboletta contenente Kg 1,3 di ossido di propilene.

Gradisca i migliori saluti.

(G. Marullo)

398 H

10 Mont

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 6/3/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 34 del Nucleo Polimeri Isotattici ed il rapporto n° 6 Alcoli primari secondo Ziegler.

Distinti saluti.

385 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 3/3/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Ci pregiamo inviarLe il rapporto sul lavoro svolto dal Nucleo Elastomeri dal 27 Febbraio al 3 Marzo 1956.

Distinti saluti.

1 all/

350 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 27/2/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 7 del Nucleo Elastomeri, il rapporto n° 5 Alcoli primari secondo Ziegler ed il rapporto n°33 del Nucleo Polimeri Isotattici.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 46160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A8) 2000 - 10.55

344 A
10 fogli

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 25/2/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Egregio Professore,

come con Lei convenuto, ci pregiamo inviarLe Kg 1 di solfone di isoprene.

Gradisca distinti saluti.

Il Direttore

342 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 24/2/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Egregio Professore,

facendo seguito alla Sua del 10 u.s., Le invio 500 g di nichel tetracarbonile.

Il prodotto è contenuto in una bottiglia di vetro immersa in farina fossile, sistemata in un fustino di alluminio sigillato con paraffina.

Distinti saluti.

(G. Morullo)

321 A

10 Nott

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 23/2/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

-Milano-

Chiarissimo Professore,

come da Sua richiesta telefonica, mi pregio inviarLe Kg. 1,2 di polibutadiene 1,4 trans. Si tratta di campioni vari riuniti di partite non perfettamente lavate.

Approfitto dell'occasione per chiederLe se il Dr. Lanzavecchia potrà utilizzare il Vostro apparecchio per raggi X nelle giornate di sabato del prossimo mese per terminare alcuni lavori che ha in corso, dato che attualmente non è utilizzabile l'apparecchio raggi X dell'ISML e noi attendiamo il nostro per la fine del mese di marzo.

Gradisca i migliori saluti.

(G. Morullo)

315 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

Nucleo SERE
ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 20/2/1956

1o Mont

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto relativo al lavoro svolto dal Nucleo Polimeri Isotattici nella settimana dal 13 al 18 corr.-

Distinti saluti.

293A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

10 Mont

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 18/2/1956

Egregio Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto sul lavoro svolto dal Nucleo Elastomeri nel periodo dal 1° al 15 Febbraio 1956.

Distinti saluti.

1 all/

291 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 17/2/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

Chiarissimo Professore,

come da Sua richiesta, mi pregio inviarLe Kg 2 di solfone di isoprene.

Gradisca i migliori saluti.

G. Marullo

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

257 A
10 Kmt

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/2/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Vanadio tricloruro

Egregio Professore,

mi pregio inviarLe un campione di 700 gr di vanadio tricloruro come fornitura per il mese di Febbraio.

Gradisca i miei migliori saluti.

260 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

10 Rust

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/2/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto sul lavoro svolto dal Nucleo Polimeri Isotattici nella settimana dal 6 all'11/2/1956.

Distinti saluti.

1 all/

258 A
10 Kart

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/2/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Alcoli primari secondo Ziegler

Ci pregiamo inviarLe il rapporto sul lavoro svolto dal 9/1 al 10/2/1956.

Distinti saluti.

1 all/

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

199 B
10 Mart

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 7/2/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Oggetto : Solfone di isoprene

Chiarissimo Professore,

come con Lei convenuto, in data odierna Le facciamo pervenire gr 580 di solfone di isoprene (p.f. 64°C).

Non ci è stato possibile inviarLe i Kg 2 del prodotto poichè abbiamo incontrato delle difficoltà nella relativa preparazione. Potremo però soddisfare la Sua richiesta dalla prossima settimana in poi.

Gradisca distinti saluti.

il Direttore

193A

10 fmk

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 6/2/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

In assenza dell'ing. Marullo, mi pregio inviarLe il rapporto sull'attività svolta dal Nucleo Polimeri Isotattici nella settimana dal 30/1 al 4/2/1956.

Distinti saluti.

(C. Longiave)

1 all/

190 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 3/2/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto relativo alla riunione del Comitato per la Clorosolfonazione tenutasi a Novara il 2 corr.

Distinti saluti.

159 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

Nucleo SERE

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 30/1/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore dell'Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto relativo all'attività svolta dal Nucleo Polimeri Isotattici nella settimana dal 23 al 28/1/56.

Distinti saluti.

139 A

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

Nucleo SERE
ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 25/1/1956

10 Mart

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

MILANO

Chiarissimo Professore,

come da Sua richiesta, Le abbiamo inviato in data odierna un campione di polibutene amorfo (estratto etereo) a P.M. 83.000 ($[\eta]$= 1,86) per le prove di perossidazione.

La preghiamo di gradire i nostri distinti saluti.

Bad Nauheim

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(AS) 2000 - 10-55

105 A

Wilhoit

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

Nucleo SERE
ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 23/1/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto relativo all'attività svolta dal Nucleo Polimeri Isotattici nella settimana dal 16 al 21 corrente.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) 2000 - 10-55

104 A

10 Mont

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 21/1/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Chiarissimo Professore,

conforme a Sua richiesta, mi pregio inviarLe due campioni di $CrCl_3$ e $VOCl_2$.

Gradisca distinti saluti.

G. Marullo

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(AS) 2000 - 10-55

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

68A
10 Natta

Nucleo SERE
ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 16/1/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto relativo al lavoro svolto dal Nucleo Polimeri Isotattici nella settimana dal 9 al 14 corrente.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 10/1/1956

Chiar/mo Signor
Prof.Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Generale del Politecnico
Milano

Alcoli primari secondo Ziegler

Ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 3 relativo al lavoro svolto dal 20/12 al 9/1/56.

Distinti saluti.

39 A
no Mont

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 9/1/1956

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto sul lavoro svolto dal Nucleo Polimeri Isotattici nella settimana dal 2 al 7/1/1956.

Distinti saluti.

1 all/

343 A
10 Hour

22.3.1956

Egr. Ing. G. MARULLO
Direttore Istituto di Ricerche
"Guido Donegani"
N o v a r a

e p.c. : Ing. LARCHER
Polymer - Milano

Oggetto : Polibutene

Facendo seguito alla mia lettera del 15 c.m. La pregherei di inviare appena Le è possibile, dei campioni di qualche kg. di polibutene cristallino (residuo all'estrazione eterea) a Terni, affinchè completino l'esame delle possibilità di filatura e delle caratteristiche dei filati.

La pregherei inoltre di inviare a Terni il polibutene amorfo, man mano che Lei può disporre, a Terni, dove ne viene studiato l'impiego per la preparazione di polimeri innestati.

Contemporaneamente Laxpregherei di inviare a noi al Politecnico, un campione di circa 1/4 kg. di ogni polibutene amorfo inviato a Terni (oppure nel caso che i campioni inviati a Terni fossero di piccola entità, di circa 1/4 del peso dei singoli campioni inviati a Terni).

RingraziandoLa Le invio i migliori saluti.

G.NATTA

449 A

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 13/3/1956

Oggetto:

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Vs. Ns.

Milano

Egregio Professore,

in risposta alla Sua pregiata dell'8 corr., Le comunico quanto segue :

Polibutilene

La preparazione dei quantitativi da Lei richiesti presuppone la disponibilità di AlIs3 che, in seguito alla disposizione del Sig.Ing.Giustiniani, è ora passata a Ferrara. Pertanto ci rivolgeremo a Ferrara per il catalizzatore.

Per ciò che riguarda la separazione dell'amorfo dal cristallino, sarebbe opportuno che Lei ci precisasse a quale Gruppo di Ricerca dovremmo inviare il polimero grezzo, non essendo noi attrezzati per eseguire estrazioni su quantitativi rilevanti di polimero. Se non ci fossero attualmente attrezzature predisposte, dovremmo occuparci a far fronte a queste operazioni.

Polipropilene

Secondo le disposizioni a suo tempo ricevute dal Sig.Ing. Giustiniani, la preparazione del propilene in semiscala dovrebbe essere affidata a Ferrara.

Attendo conferma da Lei, in quanto sarebbe necessario superare le questioni di carattere organizzativo, avvertendoLa che queste preparazioni potrebbero rallentare il ritmo dei lavori del Nucleo Elastomeri a meno che non ci venga assegnato altro personale.

Distinti saluti.

309 A

13 Marzo 1956

10 Mont

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La ringrazio dei campioni di ossido di propilene e di polibutene amorfo ad alto peso molecolare da Lei gentilmente inviatici, e per la Sua lettera del 13 c.m.

Ho avuto occasione di incontrarmi sabato con dei tecnici americani che mi hanno confermato che esiste negli U.S.A. una certa disponibilità di butene-1 già separato dagli altri C_4. Presso un solo impianto mi la disponibilità di butene-1 è di 50.000 t/a. In previsione di richieste di licenze alla Montecatini che potrebbero venire limitate ai polimeri del butene-1, può essere interessante completarne lo studio. Il polibutene amorfo può presentare interesse per certi polimeri innestati, mentre il polibutene cristallino può presentare interesse come materia plastica, poichè è dotato di maggiore morbidezza e flessibilità del rotene. L'impiego del polibutene come elastomero non si presenta invece promettente a causa della bassissima resa elastica. Maggiore interesse potrebbero avere i copolimeri butene-etilene, ad alto tenore di etilene.

La pregherei di voler esaminare la possibilità di riprendere una certa produzione di polibutene-1 a Novara, affinchè si possa disporre di una quantità sufficiente di polibutene per completarne lo studio.

Da parte mia mi interessano dei campioni di polibutene per la produzione di polimeri ad innesto, perchè vorremmo estendere al butene lo studio che abbiamo già fatto per il polipropilene. Nella prossima riunione del Comitato Direttivo, potremo esaminare dove potrà esserne effettuata la separazione dell'amorfo dal cristallino.

I migliori saluti.

Giulio Natta

293 A

8.3.1956

10 Mont

Egr. Ing. G.Marullo
Direttore Istituto Ricerche
"G.Donegani"
Novara

Egregio Ingegnere

L'interesse suscitato dai nostri polimeri amorfi del propilene e del butilene per la produzione di copolimeri innestati è sempre maggiore, e pereiò Le sarei grato se Lei potesse far preparare del polibutilene amorfo in quantità di qualche chilogrammo da inviare in parte qui ed in parte a Terni.

Terni ha pure interesse per il polipropilene amorfo ad alto peso molecolare (o per copolimero etilene-propilene amorfi ad alto tenore di propilene).

Grazie e molti cordiali saluti.

G.NATTA

170 A

6 Marzo 1956

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le invio, allegata alla presente, copia dellarrelazione della seduta del Comitato per la clorosolfonazione, tenuta al Politecnico il 1° Marzo 1956.

Cordialisaluti.

G. Natta

All.

213 A

25 Febbraio 1956

10 Mart

Egr. Ing. C. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La informo che avrei deciso di convocare il Comitato "Solfoclorurazione" per la sua IV riunione, presso questo Istituto giovedì 1° Marzo p.v. (pomeriggio) La prego di informare il Dr. De Ponte ed il Dr. Longiave affinchè partecipino alla riunione.

I migliori saluti.

G. Natta

24 Febbraio 1956

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Con riferimento alla Sua lettera del 23 u.s., La informo che, sebbene il nostro apparecchio sia utilizzato anche il sabato, sarò lieto di metterlo a disposizione del Dr. Lanzavecchia, che potrà prendere accordi con il nostro Dr. Corradini, per esaminare le migliori modalità per l'utilizzazione dell'apparecchio stesso. Sono molto lieto di apprendere che alla fine di marzo Lei disporrà a Novara di un apparecchio per raggi X, perchè sono molto preoccupato per il fatto che il nostro apparecchio, che lavora dalle sei alle otto ore al giorno, possa ad un certo momento andare fuori servizio. In tale caso, approfitteremmo della Sua cortesia mandando qualcuno dei nostri a Novara.

I migliori saluti.

G. Natta

Doc A

23 Febbraio 1956

Io Mont

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto per i gr. 700 di vanadio tricloruro ed i 2 Kg di solfone di isoprene da Lei gentilmente inviatimi.

La prego di gradire i miei più cordiali saluti.

G. Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000
MILANO

917 A
10 Mont

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 22 Febbraio 1956

Oggetto:

Chior.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
-Milano-

Vs. Ns.

Chiarissimo Professore,

Nel corso delle sue prove sulla preparazione dei copolimeri, il dott. Longiave è riuscito ad ottenere, impiegando alluminio trietile ed alluminio triisobutile, dei prodotti che l'esame ai raggi X, l'estrazione e l'aspetto fisico mostrano come del tutto uguali a quelli ottenuti con alluminio triesile.

Dato che nella domanda di brevetto U 96 riguardante appunto la preparazione dei copolimeri si insiste in particolare sulla necessità di impiegare alluminio alchili con più di 4 atomi di carbonio nel radicale alchilico, penso che sia necessario che la questione sia esaminata, in modo da poter dare all'Ufficio Brevetti le istruzioni al riguardo.

Resto in attesa di una Sua cortese comunicazione e Le invio i migliori saluti.

(G. Morullo)

205 A

24.2.1956

Egr.Ing. G.MARULLO
Direttore Istituto di Ricerche
"G.Donegani"
N o v a r a

c p.c. : Ing. P.Giustiniani

Dr. G.Saccenti

Dr. Longiave

Egregio Ingegnere

Ricevo la Sua lettera del 22 c.m. ed il rapporto n° 32.

Copolimeri -
La produzione di copolimeri usando alluminio etile è già stata brevettata dal Prof. Ziegler nel 1954 e largamente studiata dalla Hercules Powder e da numerosi altri licenziatari di Ziegler. Quindi dal lato brevettuale credo che ci sia poco da fare.
Il nostro brevetto U 96 non è limitato nelle prime rivendicazioni di base più ampia al numero di atomi di carbonio dell'alchile ma nelle rivendicazioni successive considera il vantaggio di usare alchili superiori.
Noi abbiamo fatto prove numerose con trietile e solo con certi rapporti (miscele molto ricche in propilene) si è trovato che la quantità di omopolimeri risulta molto limitata. Nel caso di miscele più ricche in etilene si ha, con alluminio trietile una maggiore proporzione di omopolimeri.
Con alchili superiori invece gli omopolimeri scompaiono completamente. Noi non avevamo provato con alluminio triisobutile ma appare logico che esso presenti un comportamento intermedio tra quelli del trietile e del triesile.
Nel caso che esso fornisca veramente copolimeri ricchi in etilene ed esenti da omopolimeri e con una sufficiente omogeneità di composizione la cosa può risultare interessante.
Vi prego però di non limitare l'esame con i raggi X al prodotto grezzo ma estenderlo alle singole frazioni ottenute per frazionamento con solventi e di determinare molto con l'infrarosso la composizione delle diverse frazioni, per quanto riguarda il rapporto etilene/propilene.

Polibutilene -
E' molto probabile che da miscele di $TiCl_3$ e $TiCl_4$ si abbiano polimeri di proprietà intermedie da quelle che si ottengono con i due

./.

segue lettera all'Ing. G.MANULLO - Novara - del 24.2.56

olefenuri puri. Le Vostre prove possono però avere interesse per confermare per estrapolazione se il tenore di amorfo contenuto nel polibutilene è in relazione con il piccolo contenuto di $TiCl_4$ (0,5-2%) del Vostro $TiCl_3$.

Mi interessano molto i polimeri estratti con diversi solventi, soprattutto per quanto riguarda la eventuale presenza di polimeri a blocchi in certe frazioni e la loro caratterizzazione.

I migliori saluti.

G. NATTA

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000
MILANO

301 A bis
10 Mont

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 20 Febbraio 1956

Spett.

ISTITUTO di CHIMICA INDUSTRIALE
POLITECNICO di MILANO

Piazza Leonardo da Vinci 32

Oggetto: CONVENZIONE DI PRESTITO D'USO N. 8.

Vs. Ns. CR/ef

Con riferimento agli accordi presi, Vi viene inviato a titolo di prestito ad uso GRATUITO, il seguente materiale, che rimane di nostra esclusiva proprietà :

N. 1 bombola per etere metil vinilico.

Il prestito si intende regolato in conformità alle disposizioni di cui all'articolo N. 1803 del Codice Civile e alle disposizioni ministeriali art. 1 lettera A della legge 19.7.1940 N. 762, che stabiliscono la non assoggettabilità ad alcun tributo fiscale dell'operazione costituente questo rapporto.

Vi preghiamo, all'atto della restituzione di quanto sopra, di voler richiamare sulla Vostra lettera di accompagnamento tutti i dati annotati sulla presente.

Distinti saluti.

Il Direttore

1194

15 Febbraio 1956

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La prego di scusarmi se ricorro sempre alla Sua gentilezza. Le sarei molto grato se potesse farmi avere 200-300 gr di $CrCl_3$ anidro che ci occorrono con una certa urgenza per alcune nostre prove.

RingraziandoLa in anticipo, La prego di gradire i migliori saluti.

G. Natta

137 A

10 Mont

I8 Febbraio I956

Egr. Ing. G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Per alcune nostre ricerche ci occorrerebbero 200-300 gr di $Ni(CO)_4$ e Le sarei molto grato se potesse farmeli inviare.

Scusandomi per il disturbo, Le invio i miei migliori saluti e ringraziamenti.

G.Natta

1.2.1956 98 A

10 Mont

Spett. Soc. Montecatini
Istituto Ricerche "G.Donegani"
N o v a r a

alla cortese attenzione del Dr. Maffezzoni -

In data odierna abbiamo consegnato al Corrier Chiesa, come da precedente accordo, un campione di catalizzatore di cracking di circa kg. 4,5, silice allumina 90/10 della Soc. Soconj.

Questo catalizzatore è stato usato come supporto dal Dr. Capucci nelle prove di polimerizzazione secondo il brev. Phillips.

Distinti saluti.

Prof. G.Natta

81 A

26 Gennaio 1956

10 Natt

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegan
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Mi scusi se approfitto sempre della Sua gentilezza. Per le nostre prove ci occorrerebbero un centinaio di grammi di dicloruro di titanio. Le sarei molto grato se potesse farmeli inviare.

Grazie e i migliori saluti.

G. Natta

120A

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

lo Natta

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 24/1/1956

Oggetto:

Chiar/mo Signor

Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Vs. Ns.

MILANO

Egregio Professore,

ho ricevuto la Sua pregiata del 20 u.s. e La posso assicurare che è stata iniziata la preparazione di 10 Kg di polibutilene 1-4 trans da inviare a Castellanza per le prove di applicazione.

Sono pienamente d'accordo con Lei che il problema vada studiato a fondo, in modo da non lasciare alcuna zona inesplorata.

In questa ricerca ci sarà ovviamente di aiuto il lavoro in corso a Castellanza (dove hanno già ricevuto un primo campione da 1 Kg) poichè dai loro risultati potremo prendere spunti ed orientamento per l'ulteriore sviluppo delle nostre ricerche.

Il nostro programma è di attrezzarci al più presto per portarci a produzioni maggiori senza ricorrere, come facciamo ora, all'accumulo di prodotti ottenuti da diverse operazioni.

Contiamo di poter iniziare prestissimo la fornitura del solfone nel quantitativo da Lei richiesto.

Distinti saluti.

il Direttore

S I A
10 Nov

20.1.1956

Egr. Ing. G.Marullo
Istituto "G.Donegani"
N o v a r a

e p.c. : Ing. P.Giustiniani

S e d e

Egregio Ingegnere,

Con riferimento alla visita dei Dott. Maffezzoni e Da Ponte La informo che ritengo necessario che Novara proceda al più presto alla produzione di almeno una diecina di kg. di polibutadiene 1-4, trans, affinchè Castellanza possa effettuare un primo studio orientativo sulle sue proprietà e sulle sue possibili applicazioni.

Desidero ricordarLe che trattandosi di un polimero nuovo, di cui probabilmente la Società Montecatini potrà ottenere anche negli U.S.A. la brevettazione del prodotto (oltre che del procedimento) è necessario fare uno studio approfondito delle sue possibili applicazioni ed a tale scopo sono necessarie quantità notevoli di prodotto.

Poichè si tratta di un polimero cristallino estendibile in fili ad alta resistenza che sono certamente più facilmente tingibili del polipropilene e suscettibili di trattamenti successivi di vulcanizzazione, e poichè esso può fornire gomma dura a più alta resistenza alle alte temperature, è facile comprendere quanti ampi siano i campi di applicazioni che è necessario approfondire.

Per quanto Novara abbia già portato perfezionamenti al procedimento di polimerizzazione da noi studiato, in particolare per quanto riguarda la velocità di polimerizzazione, cionondimeno ritengo che vi siano ancora numerosi problemi da studiare prima che si possa considerare terminata la ricerca in tale campo.

./.

segue lettera all'Ing. Marullo - Novara - del 20.1.56

Conviene che tale studio venga effettuato su quantitativi relativamente grandi di butadiene in modo da poter fornire a Castellanza dei quantitativi di polimero sufficientemente per poter approfondire lo studio delle applicazioni.

Cordiali saluti.

G. NATTA

P.S. - Le sarei molto grato se Lei potesse farmi avere da Novara un quantitative di circa 1 kg/settimana di isoprene o meglio del corrispondente solfone.

82 A

26 Gennaio 1956

10 Natt

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Con riferimento alla Sua lettera del 20.1.1956 (ALF/ai), indirizzata al Dr. Farina, e relativa alle domande di brevetto Ziegler, Le confermo che i dati indicati sui brevetti Ziegler sono sufficienti in quanto tale denominazione è quella adottata dall'Ufficio Brevetti della Montecatini, che ha l'amministrazione per l'estero dei brevetti Ziegler. In proposito ho giaà parlato con il Dr. Pirani, dell'Ufficio Brevetti, che Le invierà senz'altro copia dei brevetti da Lei richiesti.

I migliori saluti.

G. Natta

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
DEL POLITECNICO
PIAZZA LEONARDO DA VINCI, 32 - MILANO

MILANO, 20.1.1956
TELEF. 292.125 - 292.126

Egr. Ing. G.Marullo
Istituto "G.Donegani"
N o v a r a

e p.c. : Ing. P.Giustiniani
S e d e

Egregio Ingegnere,

Con riferimento alla visita dei Dott. Maffezzoni e Da Ponte La informo che ritengo necessario che Novara proceda al più presto alla produzione di almeno una diecina di kg. di polibutadiene 1-4, trans, affinchè Castellanza possa effettuare un primo studio orientativo sulle sue proprietà e sulle sue possibili applicazioni.

Desidero ricordarLe che trattandosi di un polimero nuovo, di cui probabilmente la Società Montecatini potrà ottenere anche negli U.S.A. la brevettazione del prodotto (oltre che del procedimento) è necessario fare uno studio approfondito delle sue possibili applicazioni ed a tale scopo sono necessarie quantità notevoli di prodotto.

Poichè si tratta di un polimero cristallino estendibile in fili ad alta resistenza che sono certamente più facilmente tingibili del polipropilene e suscettibili di trattamenti successivi di vulcanizzazione, e poichè esso può fornire gomme dure a più alta resistenza alle alte temperature, è facile comprendere quanto ampi siano i campi di applicazioni che è necessario approfondire.

Per quanto Novara abbia già portato perfezionamenti al procedimento di polimerizzazione da noi studiato, in particolare per quanto riguarda la velocità di polimerizzazione, cionondimeno ritengo che vi siano ancora numerosi problemi da studiare prima che si possa considerare terminata la ricerca in tale campo.

./.

segue lettera all'Ing. Marullo - Novara - del 20.1.56

Conviene che tale studio venga effettuato su quantitativi relativamente grandi di butadiene in modo da poter fornire a Castellanza dei quantitativi di polimero sufficientemente per poter approfondire lo studio delle applicazioni.

Cordiali saluti.

G. NATTA

P.S. - Le sarei molto grato se Lei potesse farmi avere da Novara un quantitativo di circa 1 kg/settimana di isoprene o meglio del corrispondente solfone.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

10 Mont

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 20/1/1956

Egregio Signor
Dott. M. Farina
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico
Milano

La preghiamo di volerci cortesemente inviare le citazioni complete delle domande di brevetto Z 1855 (21 VI 51), F. 129 e F. 127 da Lei fornite al ns. dott. Maffezzoni, dato che gli elementi in nostro possesso non sono sufficienti per la richiesta all'Ufficio Documentazione.

RingraziandoLa, inviamo distinti saluti.

il Direttore

ALF/ai

(A6) 2000 - 10-55

23 A

11 Gennaio 1956

10 Mart

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani
N O V A R A

Egregio Ibgegnere,

La ringrazio vivamente per l'isoprene che ci ha gentilmente inviato. Per le nostre prove occorre però dell'isoprene purissimo e perciò la pregherei, se Le fos e possibile, di inviarci i solfon& direttamente.

Per quanto riguarda una nostra riunione, sono anch'io del parere che sia utile che ci sia riunisca per discutere in dettaglio alcuni argomenti di lavoro. Siccome però io parto stanotte per Roma e tornerò a Milano soltanto domenica sera, proporrei di riunirci martedì pomeriggio qui nel nostro Istituto, se per Lei questa data va bene. E' sufficiente che mi dia una conferma lunedì prossimo in giornata.

La prego di gradire i migliori saluti.

G. Natta

22A
10 Natt

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 9 Gennaio 1956

Oggetto:

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Vs. Ns.

Egregio Professore,

Alti polimeri

Il periodo trascorso dall'ultimo colloquio è stato più lungo del previsto a causa delle festività.

Abbiamo sviluppato il lavoro programmato nei vari settori e desidereremmo pertanto informarLa dei risultati raggiunti.

Lo studio circa il polibutadiene 1-4 trans ci sembra ormai inquadrato. Riterremmo opportuno passare al polimero 1-4 cis e su questo argomento sarebbe interessante avere Sue precisazioni.

Abbiamo iniziato la polimerizzazione di isoprene in condizioni analoghe a quelle del butadiene, con risultati negativi.

Il Dr. Longiave ha impostato uno studio sulla separazione dei prodotti cristallini ed amorfi.

E' pure da esaminare il lavoro svolto sugli alcoli primari come pure la polimerizzazione secondo il procedimento Phillips.

Cogliamo l'occasione per inviarLe in allegato il rapporto n° 4 del Nucleo Elastomeri nonchè il rapporto n° 2 sulla solfoclorurazione.

Le saremmo grati se volesse fissarci un colloquio per discutere in dettaglio quanto Le abbiamo brevemente accennato.

Con i migliori saluti.

2 all/

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

9A
10 Mont

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 3/1/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

Cloruri anidri

Ci pregiamo inviarLe un campione di 700 gr di vanadio tricloruro, come fornitura per il mese di gennaio, e un campione di 500 gr di tetracloruro di zirconio (grezzo di clorurazione).

E' in corso di preparazione anche un quantitativo di $ZrCl_4$ raffinato, che Le invieremo prossimamente.

Distinti saluti.

Omnia

c'è

10 Ulm

MONTECATINI

Istituto di Ricerche
"G.Donegani"

Novara, 3 Gennaio 1956

Spett.le

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO DI
Piazza Leonardo Da Vinci, 32

M I L A N O

MATERIALI PRESSO TERZI

Dalle nostre scritture rileviamo che risultano tuttora presso di Voi i seguenti materiali datiVi in **PRESTITO D'USO**

N. 1 Bomboletta Etere metil vinilico

(ns. T.C.S. N. 447 del 4.7.55)

Per la documentazione del nostro inventario al 31.12.1955, Vi preghiamo di volerci confermare se quanto da noi affermato corrisponde alle Vs.registrazioni ed in tal caso ritornare la copia della presente regolarmente da Voi sottoscritta in segno di accordo.

Ringraziando, porgiamo distinti saluti.

Il Direttore

all.1

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 25.1.1956

CP.db

Spett.le
ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
MILANO
P.za L. Da Vinci, 32

MATERIALI PRESSO TERZI

Vi saremo molto grati se poteste riscontrare la nostra del 3.1.56.

Nel dubbio che essa non Vi fosse arrivata, Ve ne alleghiamo duplicato.

Distinti saluti.

Il Direttore

all.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

2A
10 Rent

Nucleo SERE

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 2/1/1956

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

In assenza dell'Ing. Marullo, mi pregio inviarLe il rapporto relativo al lavoro svolto dal Nucleo Polimeri Isotattici nella settimana dal 27 al 31/12/55.

Distinti saluti.

(C.Longiave)

COPIA

M O N T E C A T I N I

Istituto di Ricerche
"G.Donegani"

Novara, 3 Gennaio 1956

Spett.le ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO DI

M I L A N O

P.za L. Da Vinci, 32

MATERIALI PRESSO TERZI

Dalle nostre scritture rileviamo che risultano tuttora presso di Voi i seguenti materiali dativi in PRESTITO D'USO

N. 1 Bomboletta Etere metil vinilico

(ns. T.C.S. N. 447 del 4.7.55)

Per la documentazione del nostro inventario al 31.12.1955, Vi preghiamo di volerci confermare se quanto da noi affermato corrisponde alle Vs. registrazioni ed in tal caso ritornare la copia della presente regolarmente da Voi sottoscritta in segno di accordo.

Ringraziando, porgiamo distinti saluti.

Il Direttore

MONTECA...
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

Novara, 20/7/1960

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

R 752

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe copia del rapporto n° 87 : Misure osmometriche su polibutadieni e polistiroli.

Distinti saluti.

*1 all/

Dott. MARCELLA MASOERO
P.Ch. LUIGI ROSA

Novara, 10/6/1960

/iv

MISURE OSMOMETRICHE SU POLIBUTADIENI E POLISTIROLI

MISURE OSMOMETRICHE SU POLIBUTADIENE E POLISTIROLI

a) Sono state in passato eseguite varie misure osmometriche del peso molecolare di polistiroli frazionati e di polibutadieni 1-4 cis frazionati e non frazionati.

Dal punto di vista pratico, i risultati ottenuti sono stati una conferma della validità delle relazioni normalmente da noi accettate fra viscosità intrinseca e peso molecolare per i polibutadieni.
Non riteniamo tuttavia attendibile l'attribuire al rapporto M_{vis}/M_{osm} il valore di indice di polidispersità dei polimeri non frazionati, per i motivi specificati nel corso di questa relazione.

Abbiamo confrontato fra loro i valori di $\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$, $\overline{M}_{vis}$ e $\overline{M}_{osm}$ ottenuti dalle osmometrie e dai frazionamenti.

Riassumiamo ora i risultati ottenuti, limitando per brevità la discussione sui principi e sulle tecniche osmometriche e limitandoci a un cenno sul significato fisico dei termini impiegati.

b) Bibliografia

La letteratura tecnica è ricca di articoli riguardanti diversi tipi di osmometri, i metodi di misura, i risultati ottenuti operando su diversi polimeri e - cosa essenziale - il significato e l'attendibilità delle misure osmotiche. L'esame di tale letteratura

esula dallo scopo della presente relazione; ci limitiamo perciò a indicare nella appendice bibliografica molti fra gli articoli che ci sembrano più interessanti nel nostro caso, pur senza esser citati direttamente nel corso di questa relazione.

c) Pesi molecolari e polidispersità

Consideriamo il significato del termine "peso molecolare medio" nel caso di polimeri monodispersi e di polimeri polidispersi.

Indichiamo con:

i = numero di unità monomeriche

N_i = " di catene aventi "i" unità monomeriche

X_i = frazione molare di catene aventi "i" unità monomeriche

W_i = frazione in peso delle precedenti

M_i = peso di una catena avente "i" unità monomeriche

M_n = peso molecolare medio numerico (aritmetico)

M_w = peso molecolare medio ponderale.

In ogni caso sussistono le seguenti relazioni:

$$1)\quad X_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \qquad W_i = \frac{M_i N_i}{\sum_i M_i N_i}$$

$$2)\quad \bar{M}_n = \sum_i X_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$$3)\quad \bar{M}_w = \sum_i W_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} =$$

$$= \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} \Big/ \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} \Big/ \bar{M}_n$$

I diversi metodi di misura del peso molecolare portano ad una media ponderale, o numerica o intermedia fra queste o di tipo ancora diverso, secondo la quantità fisica che viene misurata (11)(5)(6).

Se di un polimero monodisperso di peso molecolare M_i a concentrazione $C_i = N_i M_i$, misuriamo una proprietà fisica P_i, si ha:

$$4)\quad P_i = K M_i^a C_i$$

Analogamente, per un polimero polidisperso si ha

$$5)\quad P = \sum_i P_i = \sum_i K M_i^a C_i$$

Quando la proprietà P è usata come misura del peso molecolare di un polimero polidisperso, si ha che il peso medio $\bar{M}p$ così determinato è:

$$6)\quad \bar{M}p = \left[\frac{P}{K \sum_i C_i}\right]^{\frac{1}{a}} = \left[\frac{\sum C_i M_i^{\,a}}{\sum_i C_i}\right]^{\frac{1}{a}} =$$

$$= \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{\,a+1}}{\sum_i N_i M_i}\right]^{\frac{1}{a}}$$

Nel caso dell'osmometria, si ha a = -1, in quanto il peso molecolare trovato è inversamente proporzionale alla quantità sperimentale $(\pi/c)o$:

$$7)\quad \left(\frac{\pi}{c}\right)_o = \lim_{c \to o} \frac{\pi}{c} = \frac{A}{\bar{M}os}$$

dove

π = pressione osmotica misurata

c = conc. del polimero in soluzione

A = costante che verrà esaminata in seguito.

Per la viscosimetria la relazione è del tipo:

$$8)\quad [\eta] = K \bar{M}_{vis}^{\alpha}$$

ove

= viscosità intrinseca

K = costante

= costante compresa fra 0,5 e 1 essenzialmente dipendente dalla natura e struttura del polimero

cioè nella 6) si ha 0,5 a 1.

Mentre dall'osmometria si ottiene un peso molecolare assoluto (cioè indipendente da precedenti taraturе) che coincide con $\bar{M}n$, dalla viscosimetria si ottiene un peso molecolare $\bar{M}_{vis}$ relativo, compreso fra $\bar{M}_w$ e $\bar{M}_n$, più o meno prossimo a $\bar{M}_w$ secondo la natura e la struttura del polimero. In genere si ha quindi, per polimeri polidispersi:

9) $\bar{M}_{os} - \bar{M}_{vis}$

Solo in caso di monodispersità si ottiene:

10) $\bar{M}_n = \bar{M}_w$ e quindi

$\bar{M}_{os} = \bar{M}_{vis}$

Ne deriva che un elevato valore del rapporto $\bar{M}_{vis}/\bar{M}_{os}$ o del rapporto M_w/M_n è considerato indicativo di una elevata dispersità del campione in esame.

Data la varietà di forma che la curva di dispersità può presentare, il rapporto M_{vis}/M_{os} non può tuttavia assumere il significato preciso di misure di polidispersità. Per quanto riguarda i diversi modi di misurare la polidispersità di un polimero, rimandiamo alla nostra precedente relazione (3).

Ci limitiamo qui ad osservare che alcuni tra i più noti studiosi di osmometria e di strutturistica macromolecolare - fra cui Benoit 3) e Meyerhoff (17) mettono in guardia contro i molti errori insiti nel metodo osmometrico specie quando lo si applica a sostanze polidisperse (6)(7)(9)(10).

Benoit, anzi, sconsiglia nettamente l'uso di tecniche osmometriche e nega valore al rapporto M_{os}/M_v come indice di dispersità.

L'osmometria congiunta al frazionamento rimane tuttavia il metodo più pratico e più diffuso per la taratura di metodi viscosimetrici di misura del peso molecolare.

Ci è parso utile mettere a punto noi stessi il controllo osmometrico del peso molecolare di alcuni polimeri sia al fine di renderci conto delle possibilità della osmometria nei casi di nostro interesse, sia per controllare direttamente la validità delle formule viscosimetriche in uso nel nostro laboratorio.

d) Apparecchiature e materiali impiegati

Gli osmometri impiegati nel corso di questo lavoro sono del tipo Zimm-Myerson modificato da Stabin e Immergut (18).

Le membrane normalmente utilizzate erano ultracella fini della Membran Filter Gesellschaft (M.F.G.) di Göttingen; solo per alcune prove di confronto si sono usate ultracella finissime e membrane Cell-Cell fornite dalla Casa Stabin di tipo 450 e 300.

Le membrane della M.F.G. sono costituite da Gelatine a base di esteri di cellulosa e cellulosa. Le ultracella fini hanno pori di 20 ÷ 10 mμ di diametro medio; per le ultracella finissime tale diametro è di 10 ÷ 5 mμ.

Le membrane venivano conservate, condizionate e impiegate seguendo scrupolosamente le istruzioni della Membran Filter Gesellschaft.

Il solvente adottato per la quasi totalità delle presenti misure era benzolo purissimo, distillato in presenza di alluminio trietile (o composti affini) e conservato entro un apposito recipiente in atmosfera di azoto secco. Sempre per confronto, in alcune prove si sono usati solventi diversi, come cicloesano e toluolo. Le determinazioni di viscosità intrinseche erano eseguite con viscosimetri di Desreux-Bischoff a 25.9°C in toluolo nel caso dei polibutadieni (2), e in toluolo o benzolo a 25°C per i polistiroli (14).

I frazionamenti del polibutadiene 1-4 cis e dei polistiroli sono stati eseguiti presso la nostra Sala Resine. Il frazionamento dei polibutadieni è oggetto di altre relazioni (4).

Durante tutte le determinazioni osmometriche la temperatura veniva mantenuta costante entro ± 0,02°C e si aggirava sui 20°C o sui 25°C.

La lettura del livello del liquido nei capillari era eseguita mediante un catetometro Wild.

e) Metodo di misura e formule fondamentali

Le misure sono state eseguite con metodo statico. Due membrane conservate in miscela acqua-alcool al 20% in alcool, venivano fissate all'osmometro e quindi condizionate al solvente, per es. benzene, usato per sciogliere il campione in esame. Tale condizionamento veniva ottenuto mediante successivi bagni in miscele acqua-alcool, alcool-acetone, acetone-benzene aumentando gradatamente la concentrazione del secondo componente aggiunto sino a giungere infine al benzene puro. Dopo quaranta ore circa veniva misurata l'asimmetria. Tale misura veniva ripetuta per controllo dopo alcuni giorni di lavoro da parte delle membrane e prima della loro eliminazione. In genere le misure di asimmetria - come quelle del livello osmotico di soluzione - venivano proseguite per diverse ore (spesso 20 ÷ 25 ore; talvolta anche 48 ore a scopo di prova) con frequenti letture mantenendo gli osmometri nel bagno termostatico.

La correzione per asimmetria non superava 0.1 ÷ 0.2 mm. in valore assoluto.

Le soluzioni di polimero a concentrazione nota preparate di fresco, venivano introdotte nell'osmometro per

mezzo di una apposita siringa. Si stabiliva inizialmente mediante un pistone metallico un livello del benzene sensibilmente superiore a quello presunto di equilibrio nel caso di misure "discendenti" o sensibilmente superiore per misure "acendenti". All'inizio di questo lavoro su molti campioni frazionati si sono eseguite misure sia ascendenti che discendenti con ottima riproducibilità. Nel caso di polimeri non frazionati, questo confronto è invalidato dalla diffusione attraverso le membrane delle frazioni a catene molto corte.

Stabilito infine per una certa soluzione a concentrazione c (espressa in gr/100 cc) il valore sperimentale della pressione osmotica π (espressa in cm di solvente), si può calcolare il rapporto π/c; tale operazione viene ripetuta per diversi valori di c per poter stabilire la pressione ridotta, cioè il limite

$$(9) \quad (\pi/c)_o = \lim_{c \to 0} \frac{\pi}{c}$$

da cui si risale a $\bar{M}n$ essendo:

$$(10) \quad \bar{M}n = \frac{848\ T}{d_1} \Big/ (\pi/c)_o$$

ove T è la temperatura assoluta e d_1 è la densità del solvente a quella temperatura.

Nel caso del benzolo, la (2) diventa:

$$(11) \quad \bar{M}n = \frac{2.83 \times 10^{-5}}{(\pi/c)_o} \quad \text{a } 20^\circ C$$

$$(12) \qquad \frac{\pi}{M_n} = \frac{2{,}89 \times 10^{-5}}{(\pi/c)_o} \quad \text{a} \quad 25°C$$

Nel caso che la funzione $\pi/c = f(c)$ si possa approssimare ad una retta, si ha che:

$$(13) \qquad \frac{\pi}{c} = \left(\frac{\pi}{c}\right)_o + b\,c$$

ove l'inclinazione b è data da:

$$(14) \qquad b = \frac{848\ T}{M_1 \times d^2 \times 100} \left(\tfrac{1}{2} - \mu\right)$$

in cui M_1 è il peso molecolare del solvente, d è la densità del polimero e μ è la costante di caratterizzazione.

Più in generale, sempre nel caso della linearità, si possono stabilire le equazioni

$$(15) \qquad \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + \frac{RT\ d_1}{M_1\ d^2} \left(\tfrac{1}{2} - \mu\right) c$$

ove π è espressa in gr/cm^2, c in gr/1cc e R ha il valore numerico di 84.800. La (15) diviene:

$$(16) \qquad \frac{\pi}{c} = \frac{848\ T/d_1}{M_n} + \frac{848\ T}{100\ M_1 d^2} \left(\tfrac{1}{2} - \mu\right) c$$

quando, come è nostra consuetudine, si esprime Π in cm di solvente e c in gr/100 cc.

Dalla (16) o dalla (14) si ha che:

$$(17)\quad \mu = \tfrac{1}{2} - \frac{100\ b}{848\ T/M_1 d^2}$$

che per il benzolo ($M_1 = 78,4$) diviene

$$(18)\quad \mu = \tfrac{1}{2} - 10^{-2} \times 3,141\ d^2 b \qquad \text{a } 20^\circ C \quad \text{e}$$

$$(19)\quad \mu = \tfrac{1}{2} - 10^{-2} \times 3,088\ d^2 b \qquad \text{a } 25^\circ C$$

Più in generale la funzione $\Pi/c = f(c)$ può esser espressa con formule non lineari del tipo:

$$(20)\quad \frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + \frac{RTd_1}{M_1 d^2}\left(\tfrac{1}{2} - \mu\right)c + \frac{RT}{3M_1 d^3}\ c^2$$

$$(21)\quad \frac{\Pi}{c} = RT\ (B_1 + B_2 c + B_3 c^2 + \ldots\ldots)$$

Rimandiamo alla letteratura citata, e in particolare ai recentissimi lavori di Koyama, 19) per l'esame del significato fisico (essenzialmente legato all'interazione fra solvente e soluto) dei coefficienti B_1, B_2 ecc. Ricordiamo solo che il calcolo delle proprietà termodinamiche della soluzione fatto in base ai valori di B_2 o di μ è estremamente rischioso, a causa delle molte

e gravi fonti di errori sperimentali e di irriproducibilità di queste misure. Si può anzi dire che tutta l'osmometria, compresi i valori di $\overline{M}n$ da essa ottenuti, è stata più volte posta sotto processo (6) (3) (17). Si sono in più occasioni distribuiti a diversi laboratori campioni identici di polistirolo accuratissimamente frazionati, e se ne sono ottenuti risultati non concordanti entro vasti limiti, per quanto il polistirolo sia proprio uno dei polimeri meglio adatti a questo esame anche a causa della sua ottima solubilità in molti solventi.

f) Risultati ottenuti su polistiroli

Abbiamo iniziato il nostro lavoro determinando -per nostro controllo - il $\overline{M}n$ di alcuni campioni di polistirolo o frazionato o avente presumibilmente una limitata dispersità.

In fig.1 riportiamo i risultati delle osmometrie in benzene a 25°C di due frazioni -F_1 e F_2- di polistirolo di tipo consueto da emulsione e di un campione - S - di polistirolo donatoci dal Centro di Strasburgo come polimero "vivente" polimerizzato secondo Szwarc.

I grafici di fig.1, nei quali riportiamo i nostri risultati sperimentali, appaiono lineari; si possono quindi applicare ad essi le formule (10), (12), (16) e (19), tenendo conto che la densità reale (15) del polistirolo è d = 1.10.

I risultati delle osmometrie in benzene a 25°C e delle

viscosimetrie in toluolo a 25°C sono raccolti nella seguente tabella 1:

TABELLA 1

	[illegible]	$(\eta/c)_o$	b	M_n	[illegible]
F1	0,37	3,0(4)	0,68	$95,2 \times 10^3$	0,47
F2	0,34	3,7(7)	1,19	$76,8 \times 10^3$	0,45
S	0,38	4,7(2)	1,92	$61,1 \times 10^3$	0,43

La relazione fra viscosità intrinseca e peso molecolare per campioni di polistirolo frazionato e non frazionato prodotto in condizioni diverse (temperatura, solvente, catalizzatore, processo ecc.) è stato oggetto di numerosissime ricerche. Molti di questi risultati sono stati raccolti da Baundy e Boyer (15) nel 1952 e molto recentemente da Schulz (8), Meyerhoff e Cantow (12) e altri.

Fra le molte ci limitiamo a riportare in figura 2 (rette 1,2,5) alcune relazioni trovate per polistiroli frazionati la cui viscosità è stata determinata in toluolo o in benzolo (+) a 25°C:

a) $[\eta] = 2.7\times10^{-4} \times M^{0,66}$ - in benzene da Pepper, rif.14)

b) $[\eta] = 1.7\times10^{-4} \times M^{0,69}$ - in toluolo a 25°C - da Outer + Carr + Zimm citato da 15) e coincidente con i risultati trovati in varie condizioni d polimerizzazione e misure da numerosissimi altri autori (8 (12).

c) $[\eta] = 0.97\times10^{-4} \times M^{0,74}$ - in benzene - da Ewart e Tinge citati da 15)

(+) condizioni viscosimetriche praticamente equivalenti per il polistirolo (rif.14 e altrove).

A tali relazioni abbiamo aggiunto (rette 3 e 4) quelle recentemente indicate per il particolare caso del polistirolo "vivente" da Schulz (8)(1) e da Szwarc e collaboratori (1).

d) $[\eta] = 1.6 \times 10^{-4} \times M^{0.74}$ da Waack, Rambaum, Combes e Szwarc (1)(16).

e) $[\eta] = 0.64 \times 10^{-4} \times M^{0.75}$ da Schulz, citata da rif. 1).

Osserviamo per inciso che recentemente gli studi ora citati di Szwarc, Schulz e degli altri autori e la relazione da essi stabilita fra il peso molecolare e il rapporto fra la quantità di monomero e quella di catalizzatore introdotti nel corso della polimerizzazione, sono stati criticati e discussi (13). Altri studi sui polistiroli isotattici e su quelli polimerizzati secondo Szwarc sono stati recentemente resi noti (12).

Dai risultati ottenuti per F_1 e F_2 e da Fig. 2 risulta che i valori da noi ottenuti sono in accettabile accordo con la letteratura citata, entro gli errori sperimentali del metodo osmometrico (8) (fig.3).

Il polistirolo "vivente" S era stato sottoposto a Strasburgo alla determinazione delle curve di dispersità mediante -riteniamo- diffusione browniana e forse frazionamento. Comunque ci è stato allora detto che il peso molecolare medio ponderale era di circa 80×10^3, determinato con la diffusione della luce, e che il rapporto R fra pesi medii ponderale e numerico era circa R =1.2, il che porterebbe ad un peso medio numerico di circa 67×10^3.

L'accordo da noi trovato è quindi soddisfacente. Si osservi per inciso che Schulz (1) su tre campioni di polistirolo "vivente" trova rapporti molto prossimi alla

unità, cioè 1.06 ÷ 1.12 ÷ 1.06, mentre Lissy (13) sostiene che in realtà il rapporto R è ben maggiore.

Avendo quindi controllato sui polistiroli che le nostre misure erano corrette, abbiamo iniziato l'esame dei polibutadieni.

g) Risultati ottenuti su polibutadieni

Abbiamo esaminato vari campioni di polibutadiene frazionato e non frazionato; salvo una eccezione (Dunlop) si tratta di polimeri ad alto tenore di cis polimerizzati presso questo Istituto.

I risultati sono solo parzialmente soddisfacenti per varie ragioni, fra cui il fatto che questi polimeri sono talvolta disomogenei e relativamente instabili, che hanno pesi molecolari in genere elevati in rapporto ai limiti raggiungibili col metodo osmometrico e che, nel caso dei non frazionati, possiedono una non trascurabile percentuale di frazioni molto basse e soggette a diffusione.

Polibutadieni frazionati:

Riportiamo in tabella 2 e in fig. 4 i risultati ottenuti su alcune frazioni operando su soluzioni benzoiche a 20°C.

I pesi molecolari viscosimetrici indicati in tabella 2 sono stati calcolati con la formula che Johnson e Wolfangel (2) hanno stabilito per polibutadieni lineari:

$[\eta] = 1.53 \times 10^{-4} \times M^{0.8}$ (in toluolo a 25°)

Questa relazione è riportata in fig. 5 (rette 1) accanto a quella trovata (16) più recentemente per polibutadieni "viventi". Si osserva che la coincidenza dei nostri punti sperimentali con la retta 1 di fig.5 è ottima, il che conferma l'opportunità del fare uso di questa relazione nel corso delle nostre misure viscosimetriche correnti. Il rapporto M_{vis}/M_{osm} è quindi sempre molto prossimo a uno. Ciò è stato verificato qualitativamente anche nell'esame di campioni frazionati che per le loro anomalie hanno dato risultati non soddisfacenti.

Si osserva che nel campo di concentrazioni esaminato la funzione $\pi/c = f(c)$ non è lineare. L'andamento delle curve E ed F appare anomalo in confronto a quello delle rimanenti frazioni, per quanto il valore di $(\pi/c)_0$ trovato sia ben accettabile.

Per quanto riguarda la riproducibilità delle misure, essa è evidente dai punti sperimentali riportati nei grafici. Possiamo aggiungere che l'incertezza nelle misure di M_n non è grande nel caso di frazioni a basso peso molecolare, ma cresce col crescere di questo. Ad esempio, per le curve A, B, e F gli scarti sono rispettivamente di $\pm$ 2 (su M_n = 56.500), $\pm$ 3 (su M_n = = 91.500), $\pm$ 20 (su M_n = 225.000).

Il fatto che la frazione A, (M_n =56.500) abbia dato risultati concordanti con la retta 1 di fig. 5), dimostra pure che non vi erano in essa componenti a catene corte capaci di diffondere attraverso le membrane per quanto il peso medio fosse molto basso.

Eseguendo la misura su frazioni di peso medio viscosimetrico di circa 25.000 si sono invece riscontrate anomalie probabilmente imputabili a diffusione.

TABELLA 2

Frazione		$M_{vis} X10^{-3}$	$(\eta/c)_o$	$M_{osm} X10^{-3}$	Mvis/Mos.
A	0.92	52	5.02	56.5	0.92
B	1.39	90	3.10	91.5	0.82
C	1.90	135	2.20	129	1.05
D	2.32	168	2.02	140	1.20
E	2.90	222	1.50	189	1.17
F	2.95	225	1.25	225	1.00

Polibutadieni non frazionati

In ultimo si sono esaminati alcuni polimeri non frazionati. I risultati relativi ad alcuni di essi sono indicati nella tabella 3; per due di questi polimeri sono pure riportati i grafici osmometrici in fig. 6. I campioni R 9, R 10, R 15 ed R 16 sono tre polibutadieni ad alto titolo in 1-4 cis prodotti in Istituto; il restante campione è un polibutadiene prodotto dalla Dunlop. Naturalmente i rapporti M_{vis}/M_{osm} sono superiori alla unità. Tuttavia, a causa della diffusione delle catene a basso peso molecolare attraverso le membrane, questo rapporto non ha alcun serio significato nei riguardi della distribuzione dei pesi molecolari e ci si può attendere che il peso medio osmometrico sia generalmente superiore alla media numerica.

A conferma di questo confrontiamo (tabella 4) alcuni risultati dei frazionamenti (4) con quelli delle osmometrie e delle viscosimetrie. Si osserva che in genere M_{vis} e M_w sono piuttosto prossimi (+) fra loro.

Al contrario si osservano differenze notevoli fra M_{osm} e M_n e di conseguenza, fra i rapporti M_w/M_n e M_{vis}/M_{osm} (.)

(+) Fa eccezione il polimero R 9, esaminato con metodo osmotico dopo molti mesi dalla preparazione. Fresco, all'inizio del frazionamento, aveva un peso molecolare viscosimetrico di 159.000.

(.) Ricordiamo che sia M_w che M_{vis} sono fortemente influenzati dalla parte della curva di distribuzione relativa ai pesi molecolari elevati, mentre per M_n e M_{osm} avviene l'inverso.

TABELLA 3

Camp.	$[\eta]$	$M_{vis} X10^{-3}$	$(\pi/c)_o$	$\bar{M}_{osm} X10^{-3}$	M_{vis}/M_{osm}	
Dunlop	3.00	234	1.50	192	1.24	stabilizato
R 9	2.18	144	2.62	110	1.31	"
R 10	2.52	186	1.90	149	1.25	non "
R 15	1.97	137	2.35	120	1.14	non "
R 16	2.21	158	2.60	108	1.46	non "

Ovviamente queste differenze si attenuano se nel calcolo di Mn dai dati di frazionamento si scartano i valori relativi alle frazioni di peso molecolare minimo (inferiore a circa 20.000).

TABELLA 4

FRAZIONAMENTO				VISCOS. + OSMOM.		
Polim.	Mw $\times 10^{-3}$	Mn $\times 10^{-3}$	Mw/Mn	Mvis $\times 10^{-3}$	Mosm $\times 10^{-3}$	Mvis/Mosm
R 10	172	57	3.02	186	149	1.25
Dunlop	260	116	2.25	232	192	1.24
R 16	171	82	2.07	158	108	1.46
K 84	157	47	3.34	154	110	1.40
R 9	176	59	2.98	144 (159)	110	1.31

BIBLIOGRAFIA

1) - Waack R. + Rembaum A. + Coombes J.D. + Szwarc M.
J.Am.Ch.Soc., 79 2026 (1957).
Peso molecolare dei polimeri viventi (osmometrie di G.V.Schultz)

2) - Johnson + Wolfangel
Ind.Eng.Ch. 44 752 (1952)
Relazione fra viscosità e $\bar{M}$ per il polibutadiene.

3) - Masoero M.
Relazione del 29.11.58 N° 1180 - Misure di polidispersità di polimeri.
Visita al Centro di Ricerche di Strasburgo.

4) - Garlanda T. + Manza G.
Nota I del 25.7.58 - Rapporto 49
Nota II del 21.1.60 - Rapporto 81
Frazionamento di polibutadieni 1-4 cis.

5) - Tompa H.
Soluzioni di polimeri.
Butterworths Scient.Publ. Londra 1955.

6) - Bonnar R.U. + Dimbat M. + Stoss F.
Pesi molecolari medi numerici
(Number Average Molecular Weights)
Interscience Publ.New York 1958.

7) - Broatsch W.N. + Greenwood C.T.
J Pol.Sc.14 593 (1954).
Osservazioni su alcuni errori possibili nelle osmometrie.

8) Schultz G.V.
Zeit.Elektrochemie 60 199 (1956).
Sulla determinazione dei pesi molecolari medi M_n di sostanze macromolecolari.

9) Frank H.P. + Mark H.F.
J.Pol.Sc. 17 - 1 - (1955)
Rapporto sulle determinazioni di peso molecolare eseguite su vari campioni standerd.
(vedi pure J.Pol.Sc. 10 129 (1953)).

10) Mencik Z.
J.Pol.Sc. 18 424 (1955) - Errori dell'osmometria.

11) Ward W.
J.Pol.Sc. 24 11 (1957)
Relazione fra le varie medie di alcune proprietà, fra cui il peso molecolare.

12) Meyerhoff G. + Cantow M.
J.Pol.Sc. 34 503 (1959).
Pesi molecolari e distribuzione di pesi molecolari di polistiroli frazionati e non frazionati (-scartato il metodo osmometrico - su polistiroli isotattici interessante confronto con 30) e 43) della appendice bibliografica - esamina i polistiroli viventi).

13) Lyssy T.
Helv.Ch.Acta 42 , n.6, 2245 (1959).
Meccanismo di formazione e distribuzione dei pesi molecolari di polimeri viventi.

14) Pepper D.C.
J.Pol.Sc. 7 347 (1951).
Relazione fra viscosità intrinseca e peso molecolare per polistirolo in benzene.

15) Boundy R.H. + Boyer R.F.
Stirene, sui polimeri, copolimeri e derivati.
Reinhold Publ.Comp.New York (1952).

16) Brody H. + Ladacky M. + Milkovitch R. + Szwarc M.
J. Pol. Sc. 25 221 (1957).
Peso molecolare di polimeri viventi: polibutadiene e polisoprene

17) Donnet J.B. + Roth R. + Meyerhoff G.
J. Pol. Sc. 27 591 (1958).
Sul significato delle misure osmotiche.

18) Stabin J.V. + Immergut E.H.
J.Pol.Sc. 16 209 (1954)
Un osmometro in vetro ad alta velocità.

19) Koyama R.
J.Pol.Sc. 35 247 (1959)
Il secondo coefficiente viriale di soluzioni di polimeri.

APPENDICE BIBLIOGRAFICA

1) - Dialer K. + Elias H.G.
J.Pol.Sc. 18 427 (1955)
Misure di permeabilità ai bassi pesi molecolari.

2) - Elias H.G. + Ritscher T. + Patat F.
Die Makr.Chem. 27 1 (1958)
Il problema della membrana delle misure osmotiche sugli alti polimeri. II°.

3) - Ritscher T. + Elias H.F.
Die Makr.Chem. 30 48 (1959)
Il problema della membrana delle misure osmotiche sugli alti polimeri. III°.

4) - Philipp H. + Bjork C.
J.Pol.Sc. 6 383 (1951).
Il ruolo delle membrane semipermeabili nella determinazione osmotica del M. dell'acetato di cellulosa.

5) - Harness A.A.
J.Pol.Sc. 24 492 (1957).
Alcuni risultati osmotici anormali a causa di un parziale essiccamento della membrana.

6) - Alvang F. + Samnelson C.
J.Pol.Sc. 24 353 (1957)
Paragoni fra differenti membrane nella determinazione osmotica del peso molecolare della nitrocellulosa

7) - Staverman A.I. + Pals D.T. + Krnissnik Ch.A.
J.Pol.Sc. 23 57 (1957)
Osmometria con membrane permeabili al soluto.

8) - Gardon J.L. + Mason S.G.
J.Pol.Sc. 26 255 (1957)
Misure di pressione osmotica con membrane permeabili al soluto.

9) - Tung L.H.
J.Pol.Sc. 32 477 (1958)
Il problema delle membrane osmotiche parzialmente permeabili al soluto.

10) - Vanghan M.F.
J.Pol.Sc. 33 417 (1958)
Filtri ultrafein (M.F.G.) come membrane osmotiche.

11) - Zimm B.H. + Myerson I.
J.Am.Ch.Soc. 68 911 (1946)
Un comodo piccolo osmometro.

12) - Pinner S.H. + Stabin J.V.
J.Pol.Sc. 8 575 (1952)
Un osmometro per alte temperature.

13) - Elias H.G.
Chem.Ing.Techn. 29 19 (1957)
Un semplice osmometro di grande precisione.

14) - Harness A.A.
J.Pol.Sc. 25 498 (1958)
Un osmometro modificato di Pinner-Stabin per piccoli campioni.

15) - Elias H.G. + Ritscher T.
J.Pol.Sc. 28 648 (1958)
Un semplice osmometro a due camere con membrana di vetro.

16) - Pals D.T. + Staverman A.I.
J.Pol.Sc. 23 69 (1957).
Un osmometro con confini ideali semipermeabili.

17) - Riesel E. + Berger A.
J.Pol.Sc. 37 337 (1959)
Un osmometro del tipo Zimm Myerson modificato.

18) - Alexandrowicz Z.
J.Pol.Sc. 40 113 (1959)
L'osmometro a concentrazione.

19) - Cleverdon D. + Laker D.
J. Appl.Chem. 1 (1951) (1° Gennaio) (e seguenti)
L'osmometria di alti polimeri
1° Tecniche osmometriche.

20) - Gilbert G.A.+ Graff-Baker C. + Greenwood C.T.
J.Pol.Sc. 6 585 (1951)
Determinazione del peso molecolare di alti polimeri con misure osmotiche a bassa concentrazione.

21) - Wagner R.H.
Ind.Eng.Chem. An.Ed.16 520 (1944)
Osmometria di soluzioni di alti polimeri.

22) - Philipp H.
J.Pol.Sc. 6 371 (1951)
Nuovo metodo dinamico per misure di pressione osmotica.

23) - Trementozzi R.A.
J.Pol.Sc. 23 887 (1957)
Effetto del "long chain branching" su alcune proprietà in soluzione del politene.

24) - Krigbaum W.R. + Trementozzi R.A.
J.Pol.Sc. 28 295 (1958)
Uso del 2° coefficiente viriale per stimare il "long chain branching".

25) - Jan-Yuan C. + Liang-Ho S. + Shih-Chen Y.
J.Pol.Sc. 29 117 (1958)
I secondi coefficienti virìali di frazioni miste di polimetilenetacrilato in acetone.

26) - Gil'man I.S. + Ragovin Z.A.
(recensione dal russo) J.Pol.Sc. 46 287 (1959)
Determinazione osmometrica del peso molecolare di polimeri ad alta temperatura.

27) - Polloc D.J. + Elyash L.Y. + De Witt T.W.
J.Pol.Sc. 15 335 (1955)
Ramificazioni del polibutadiene.

28) - Guzman G.M.
J.Pol.Sc. 19 519 (1956)
Distribuzione dei pesi molecolari per un campione di polistirolo a bassa conversione (M_w/M_n = 1,95)

29) - Rehage G. + Meys H.
J.Pol.Sc. 30 271 (1958)
Determinazione di alcune proprietà termodinamiche di soluzioni concentrate di polistirolo per mezzo dell'osmometria.

30)- Trossarelli L. + Campi E. + Saini G.
J.Pol.Sc. 35 205 (1959)
Polistirolo isotattico: diffusione della luce e osmometria.

31) - Meshitsuka G. + Matsui Y.
Bull.Chem.Soc. Japan 27 254 (1954)
Ch. Abs. 49 11361 g (1955)
" " 48 3109 h (1954)
Volume molare del polistirolo.

32) - Flory P.
Principi della Chimica dei polimeri.
Cornell Univ.Press - New York 1953.

33) - Morawetz H + Gobran R.H.
J.Pol.Sc. 18 455 (1955)
Associazione di polimeri - Pressione osmotica di un polimero che si associa in solventi misti.

34) - Flory P. + Daoust H.
J. Pol. Sc. 25 429 (1957).
Pressioni osmotiche di soluzioni di polimeri moderatamente concentrate.

35) - Tung L.H.
J.Pol.Sc. 24 333 (1957)
Relazione fra viscosità e peso molecolare e distribuzione per politeni a bassa pressione.
(Osmometro Fuoss-Mead a 110°C)

36) - Allen P.W. + Place M.A.
J.Pol.Sc. 26 386 (1957)
La diffusione del soluto in osmometria.

37) - Alexandrowicz Z.
J.Pol.Sc. 40 91 (1959)
Correlazioni fra le attività dei polielettroliti, misurate con diffusione della luce a osmometria.

38) - Woodward A.E. + Smets G.
J.Pol.Sc. 17 51 (1955)
Preparazione e caratterizzazione di copolimeri a blocchi.

39) - Flory P.J.
J.An.Ch.Soc. 65 372 (1943)
Pesi molecolari e viscosità intrinseche di poliisobutileni.

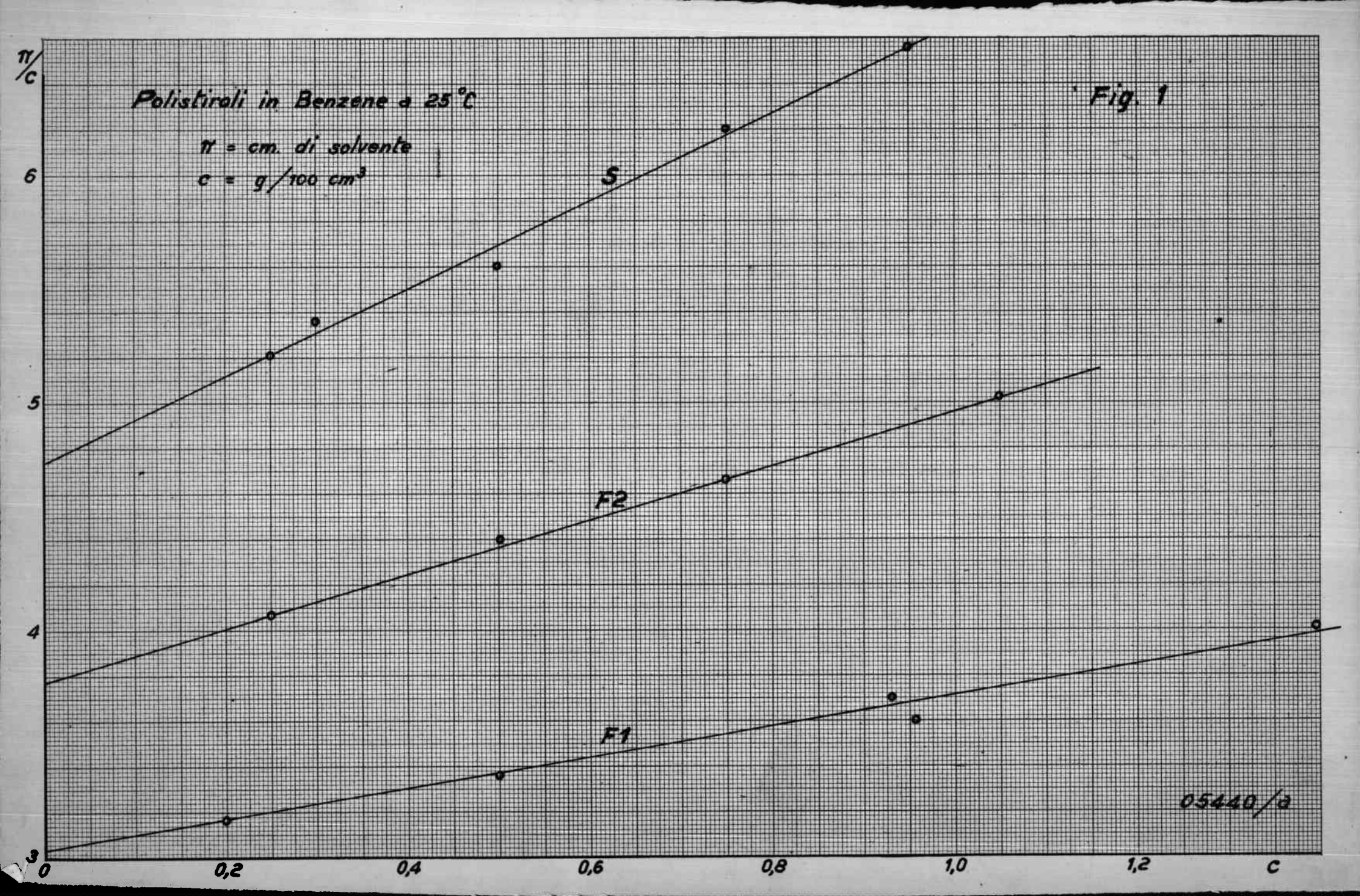
40) - Polloc D.J. + Elyash L.Y. + De Witt T.W.
J.Pol.Sc. 15 87 (1955)
Studio sul rapporto fra viscosità e peso molecolare per alcuni polimeri dienici.

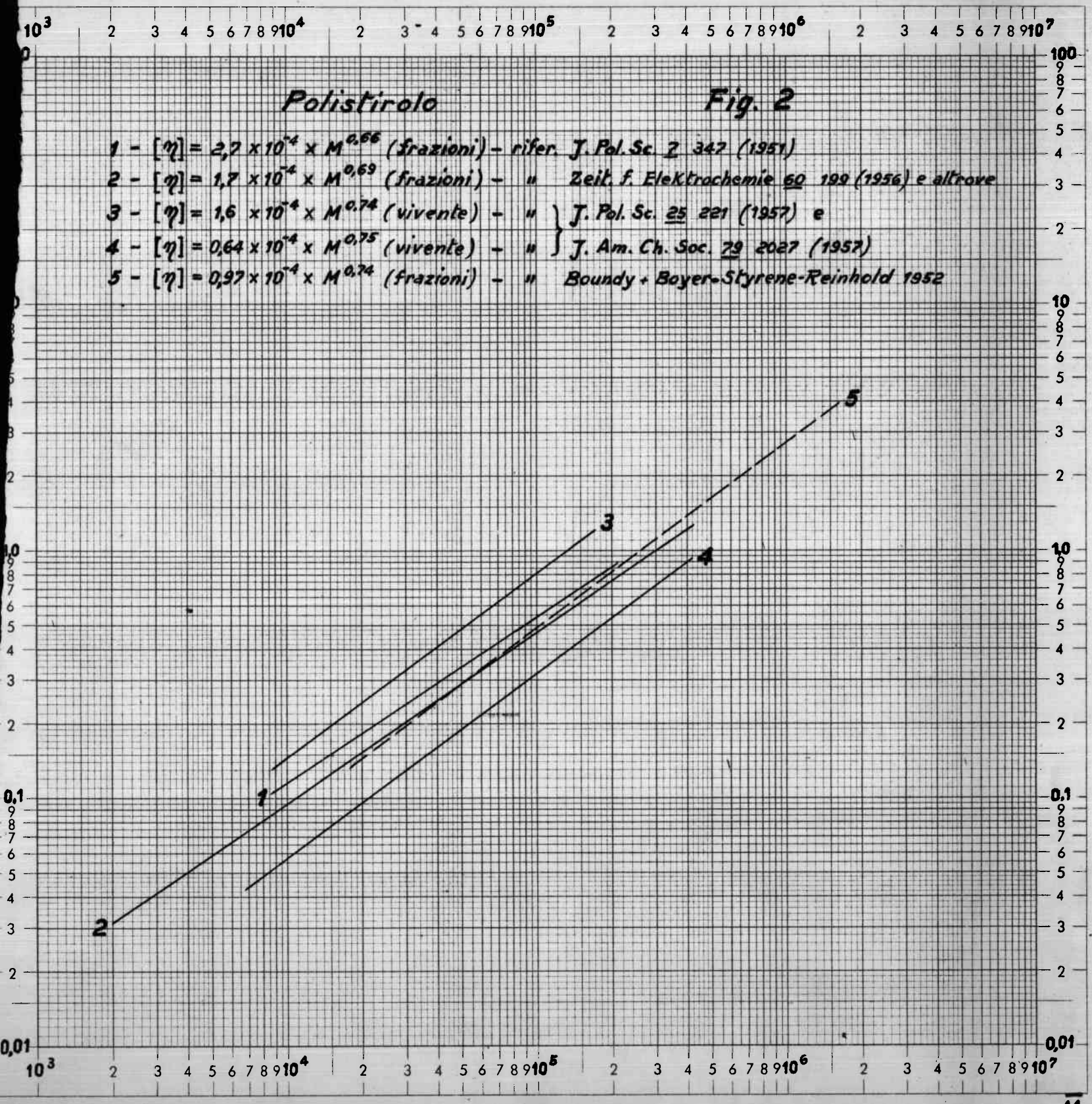
41) - Trementozzi R.A.
J.Pol.Sc. 36 113 (1959).
Peso molecolare e dimensioni molecolari del politene ramificato e lineare.

42) - Schumaker V.
J.Pol.Sc. 38 343 (1959)
Distribuzione di pesi molecolari per sistemi polidispersi.

43) - Danusso F. + Moraglio G.
J.Pol.Sc. 24 161 (1957).

44) - Landolt - Börnstein
Tavole numeriche e funzioni
II Vol. 2ª parte pag. 937 e seguenti.
Springer Berlino 1960.


π/c
Polistiroli in Benzene a 25°C
π = cm. di solvente
c = g/100 cm³
Fig. 1
S
F2
F1
6
5
4
3
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
c
05440/a



COPYRIGHT CARL SCHLEICHER & SCHÜLL EINBECK HAN. Nr. 369 1/2 P

Beide Achsen logar geteilt von 1 bis 10000, Einheit 50 mm $\overline{M}$

05440/b

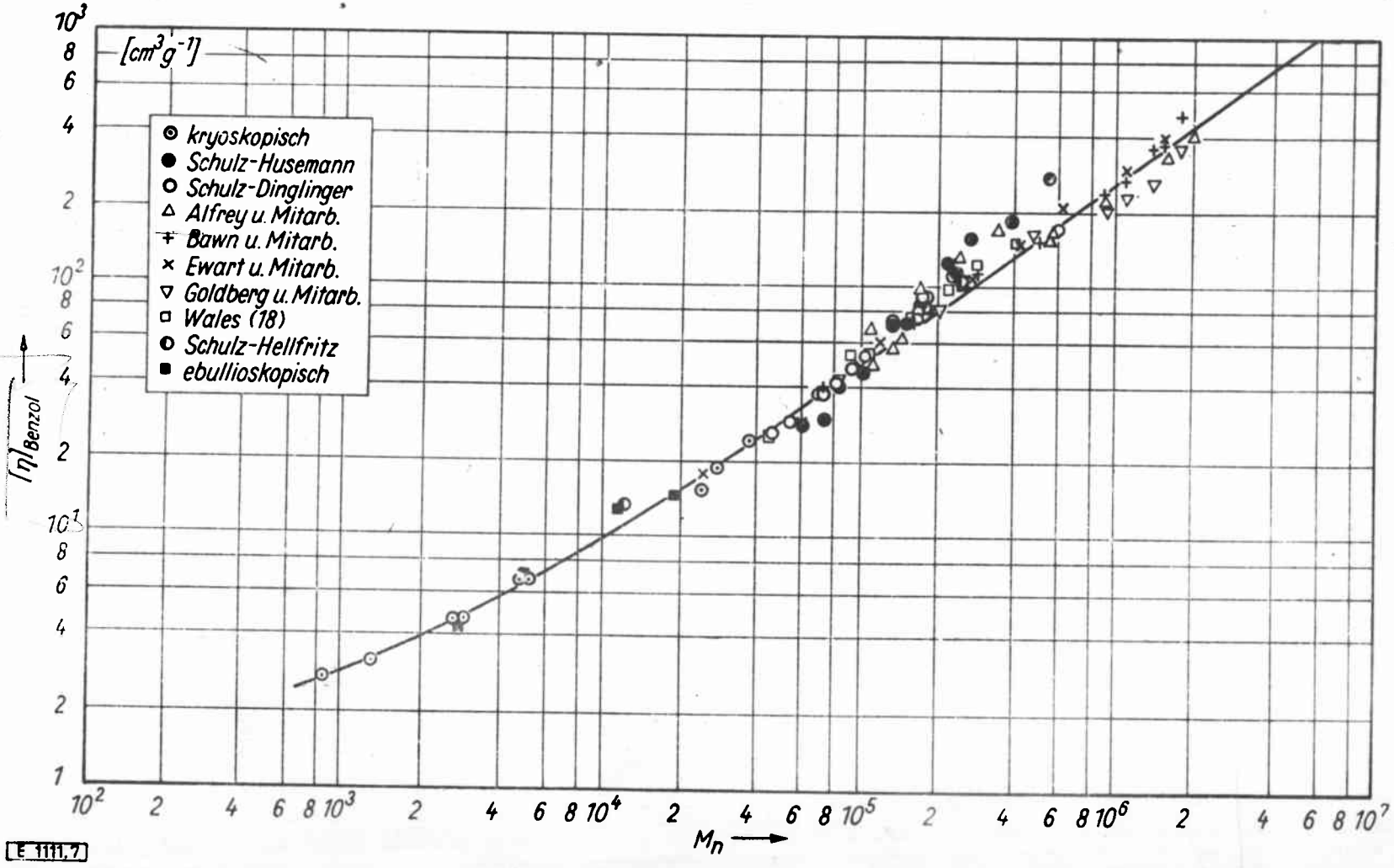


Abb. 7
Osmotische und kryoskopische Eichung der Viskositätszahl für Polystyrole[3b])

FIG. 3a

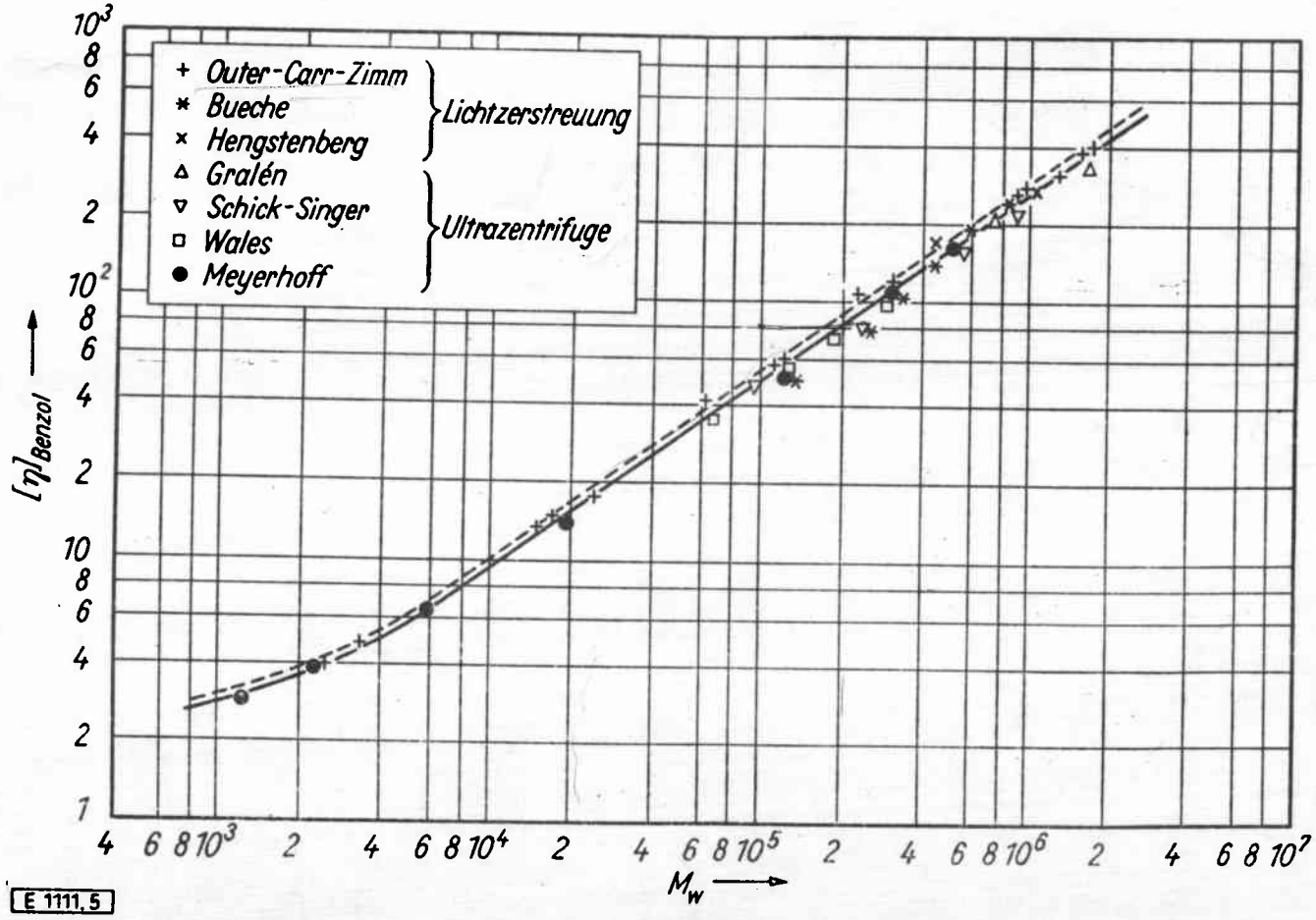
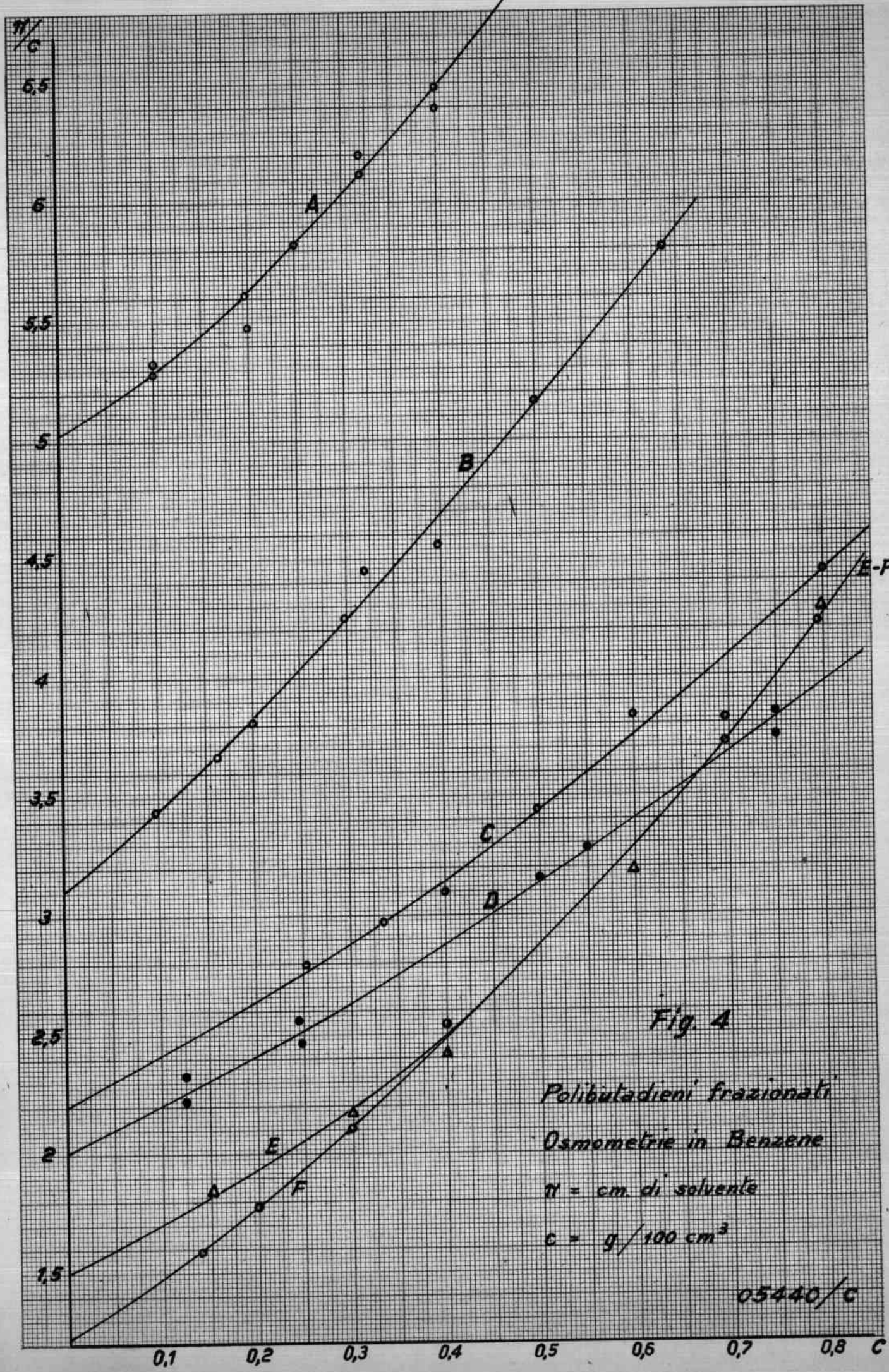


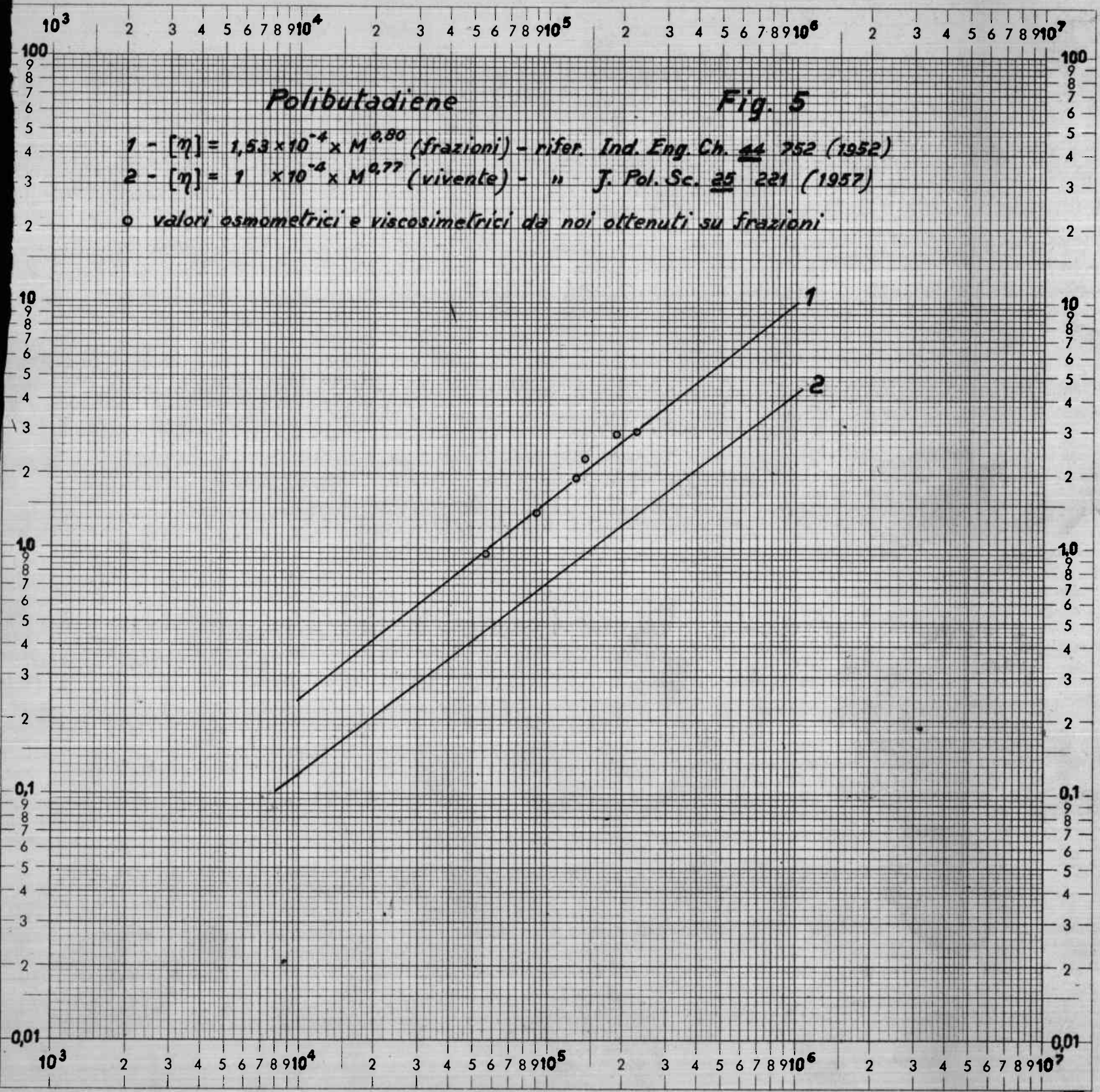
Abb. 5

Eichkurve der Viskositätszahl durch Ultrazentrifuge und Lichtzerstreuung an fraktionierten Polystyrolen in Benzol[11])

- - - - - - - = ausgeglichene Kurve der osmotischen Eichung

FIG. 3b


π/c
6,5
6
5,5
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
A
B
C
D
E
F
E-F
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
c
Fig. 4
Polibutadieni frazionati
Osmometrie in Benzene
π = cm. di solvente
c = g./100 cm³
05440/c



COPYRIGHT CARL SCHLEICHER & SCHÜLL EINBECK HAN. Nr. 369½P

Beide Achsen logar geteilt von 1 bis 10000, Einheit 50 mm $\overline{M}$

05440/d

Polibutadieni non frazionati — Fig. 6

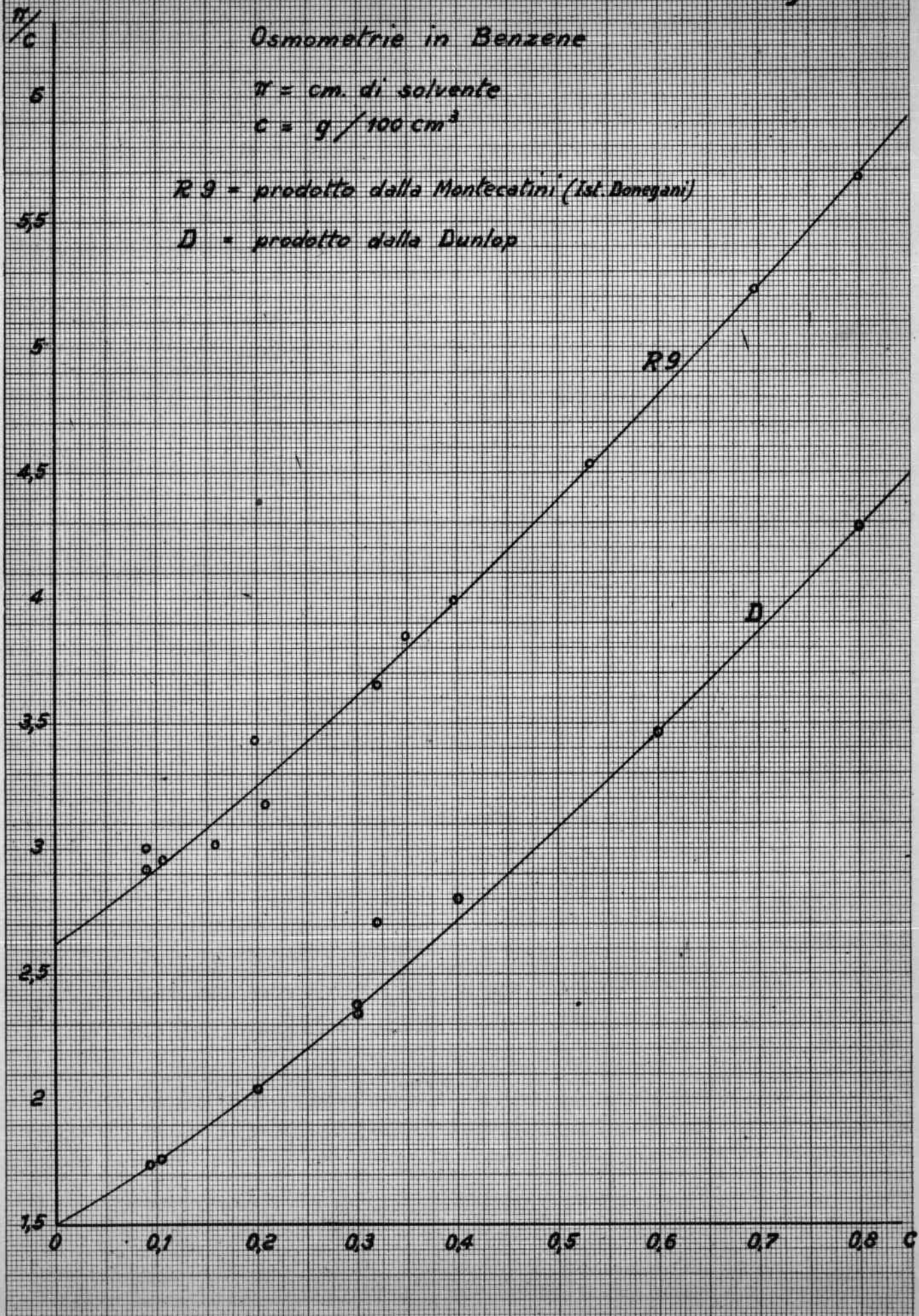
Osmometrie in Benzene

π = cm. di solvente

c = g / 100 cm³

R 9 = prodotto dalla Montecatini (Ist. Donegani)

D = prodotto dalla Dunlop



05440/e

811 bis

10 Hunt

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE "G DONEGANI" – NUCLEO SERE

Novara, 1°/12/1955

Egregio Signor
Prof. Piero Pino
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico di

Milano

Come d'accordo Le inviamo un campione di polibutilene, denominato B 156 ad alta percentuale di amorfo. L'estratto eptanico rappresenta il 48% in peso del prodotto, ma la percentuale effettiva di cristallino, secondo l'esame ai raggi X, si aggira sul 20%.

Ecco le caratteristiche del campione :

Ceneri	0,50%
$[\eta]$	2,09
P.M. convenzionale	99.300

Separazione per estrazione :

Estratto acetonico	0,80%		
Estratto etereo	51,0%	$[\eta]$ 1,58	P.M. 64.500
Estratto eptanico	48,2%	$[\eta]$ 2,41	P.M. 123.800

Con i migliori saluti.

il Direttore

LC/ai

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

776
10 Mont

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 25/11/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

Vanadio Tricloruro

Mi pregio inviarLe un campione di 700 gr di vanadio tricloruro, preparato per riduzione di VCl_4 con solfo, che dovrebbe coprire il fabbisogno per il mese di dicembre.

Attualmente stiamo cercando di mettere a punto la preparazione in modo da ottenere il VCl_3 in cristallini di grandezza omogenea.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) 2000 - 10-55

593
1) Unit.

29 Novembre 1955

Egr. Ing. C. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegan
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Vanadio Tricloruro

La ringrazio molto della Sua premura nell'inviarci gr. 700 di vanadio tricloruro

Colgo l'occasione per informarLa che avremmo urgente bisogno di un poco di isoprene e Le sarei pertanto molto grato se Lei potesse inviarcene anche un piccolo campione appena potrà farlo preparare.

La prego di gradire i migliori saluti.

G. Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

708
w Natt

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15 Novembre 1955

Oggetto:

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Vs. Ns.

Chierissimo Professore,

tra le varie offerte relative alla costituzione di un laboratorio raggi X abbiamo scelto la soluzione V che prevede un complesso di apparecchiature Enraf-Hilger di pieno e sicuro affidamento.

Verranno acquistati due tubi chiusi della Philips olandese, uno con anticatodo in rame ed uno in ferro, entrambi a quattro finestre.

La camera di Weissenberg del costo di £. 2.000.000 verrà acquistata in un secondo tempo, essendo sufficiente per lo studio dei polimeri la camera generale, fornita dalla Enraf, che è provvista di una camera cilindrica con testa goniometrica e permette rotazioni ed oscillazioni.

Gradisca i migliori saluti.

677
no Montec.

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 11 Novembre 1955

Oggetto:

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Vs.

Ns.

Chiarissimo Professore,

siamo a disagio circa il rifornimento di alluminio trietile.

Il SEID, a suo tempo interpellato, ci ha confermato la sua impossibilità di sopperire ai nostri fabbisogni che, pur essendo ancora oggi non facilmente precisabili, dovrebbero aggirarsi sui due, tre Kg/mese.

Il SEID ha promesso di fornirci del cloruro di alluminio dietile (circa 3 Kg/mese).

Ci interessa istruire un tecnico sulle modalità del procedimento impiegato nel Suo Istituto per la declogenazione del cloruro ad alluminio trietile.

Le sarò pertanto molto grato se vorrà permettere che il ns. dott. Rubino venga all'Istituto da Lei diretto, nel giorno che vorrà fissare, per le necessarie istruzioni e per seguire eventualmente una preparazione.

Gradisca i migliori saluti.

(G. Marullo)

(A4) - 1000 - 9.54

18 Novembre 1955

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche " G. Donegani "
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto il Suo espresso relativo all'apparecchiatura per raggi X, e Le confermo che da parte mia sono d'accordo per quanto Ella propone.

Cordiali saluti.

G. Natta

646
10 Nov

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

Nucleo SERE
ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 7/11/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

Ci pregiamo inviarLe il rapporto relativo all'attività svolta dal Nucleo Polimeri Isotattici nella settimana dal 31/10 al 3/11/55.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2000 - 5-55

645
10 Illust.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 7/11/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

Chiarissimo Professore,

a seguito della Sua lettera del 13/10 u.s. mi pregio inviarLe lt 1 di metacrilato di metile stabilizzato con idrochinone.

Distinti saluti.

P.S. - Il metacrilato Le è stato spedito a ½ corriere.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

614
10 Nov

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 29/10/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Vanadio tricloruro

Mi pregio inviarLe un campione di vanadio tricloruro, conforme Sua richiesta del 13 corrente.

Abbiamo in corso di preparazione un maggior quantitativo dello stesso prodotto che terremo a Sua disposizione.

Gradisca distinti saluti.

607
10 Mont

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 28/10/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

Chiarissimo Professore,

Secondo la Sua richiesta, ho disposto che Le sia inviato un campione di circa 300 gr di titanio di produzione della Titanium Metals e della pezzatura più fine di cui disponiamo.

Le invio pure un lingotto di kg 3,730 di lega Zn-Cu al 6,90% di Cu; non Le ho fatto preparare i trucioli sia perchè Ella non aveva precisato la finezza desiderata, sia per evitare che la lega si alterasse.

Sempre a Sua disposizione per quanto possa occorrerLe, La prego di gradire i miei migliori saluti.

(G.Marullo)

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2000 - 6-55

14 Novembre 1955

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

rispondo alla Sua lettera dell'11 novembre, e Le comunico che siamo a Sua completa disposizione per quanto riguarda ogni informazione che desidera circa il procedimento da noi impiegato per la declogenazione del cloruro di alluminio dietile ad alluminio trietile. Può mandare il Dottor Rubino da noi quando preferisce: nel caso che io non ci fossi, può rivolgersi al Dottor Mazzanti per ogni aiuto.

Con i migliori saluti.

G. Natta

11 Novembre 1955

Egr. Ing. G. Marullo, Direttor
Istituto di Ricerche "G. Don
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Con riferimento alle Sua lettere del 28.10, 29.10 e 7.11, La ringrazio sentitamente dei campioni di titanio, di lega Zn-Cu, di vanadio tricloruro e di metacrilato di metile da Lei gentilmente inviatimi.

La prego di gradire i migliori saluti.

G. Natta

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

629
10 Mont.

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 3 Novembre 1955

Oggetto:

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Vs. No.

Chiarissimo Professore,

facendo seguito a quanto discusso circa le forniture di apparecchi per raggi X per l'Istituto, mi pregio sottoporLe, nella nota allegata, le offerte di attrezzature occorrenti per un laboratorio di analisi sulle macromolecole.

Delle otto offerte in esame le due relative ad apparecchiature prodotte in U.S.A. risultano le più costose e non consigliabili anche per le difficoltà di assistenza tecnica e di approvvigionamento di pezzi di ricambio.

Tra le offerte europee quelle francesi (Beaudouin, C.G.R.) risultano le più economiche : esse sono a tubo aperto, completamente schermato, con automatismo completo anche per le pompe a vuoto.

Gli apparecchi olandesi-inglesi Enraf-Hilger possono indifferentemente essere equipaggiati con tubi aperti o chiusi; sono notevolmente curati nei dettagli e pertanto risultano più costosi di quelli francesi. Non è improbabile che la ditta Enraf pratichi qualche sconto rispetto ai prezzi da noi indicati esattamente secondo i listini della casa costruttrice.

Infine riportiamo le offerte di due ditte tedesche, delle quali è interessante quella della Seifert A.E.G.

Tenuto conto del prezzo, delle prestazioni ottenibili e delle conoscenze al riguardo del ns. tecnico specializzato, la scelta dovrebbe cadere su una delle seguenti offerte : n° 1 Beaudouin, n° 2 Seifert, n° 3 Enraf-Hilger.

Gradisca i miei migliori saluti.

VARIE OFFERTE PER LA COSTITUZIONE DI UN LABORATORIO

RAGGI X

Le otto offerte, che qui presentiamo, sono pressochè equivalenti fra di loro, comprendendo tutte :

a) Un generatore .

b) Due tubi chiusi oppure un tubo aperto.

c) Una camera Debye-Scherrer (in qualche caso due).

d) Una camera piatta.

e) Una camera cilindrica alta, che consenta la rotazione o l'oscillazione del campione, oppure una camera di Weissenberg.

f) Un goniometro, con contatore di Gieger e registratore

- - - - - -

Occorre ancora notare che in parecchie offerte, mancano alcuni particolari come filtri, taglierine per film etc., che però non influiscono in modo notevole sui prezzi indicati.

- - - - - -

OFFERTA I

BEAUDOUIN (Offerta del 22/7/1954 e del 29/11/1954)

N. 1 - Generatore 80 kV-20 mA tipo T 80/20, ref. 406	frs.	828.000
N. 1 - Tavolo di lavoro, ref. 452	frs.	123.500
N. 1 - Tubo aperto - B80, ref. 518	frs.	217.500
N. 1 - Banco porta camere, ref. 287	frs.	71.000
N. 1 - Base comune per le camere, ref. 316	frs.	57.000
N. 1 - Porta campione con testa goniometrica	frs.	35.000
N. 1 - Camera cristallo rotante diametro mm 76,4, ref. 223	frs.	73.500
N. 1 - Camera Laue, ref. 443	frs.	65.500
N. 1 - Camera Debye diametro mm. 76,4, ref. 535	frs.	51.000
N. 1 - Cannocchiale per il centraggio, ref. 439	frs.	63.000
N. 1 - Motore per rotazioni ed oscillazioni, ref. 241	frs.	25.500
N. 1 - Pompa a palette, ref. 508	frs.	63.600
N. 1 - Pompa a diffusione, ref. 570	frs.	71.000
N. 1 - Valvola a farfalla, ref. 511	frs.	19.200
N. 1 - Riserva di vuoto, ref. 177	frs.	28.800
N. 1 - Pompa a vapori di mercurio	frs.	37.000
	frs.	1.830.000

A questo insieme va aggiunto :

N. 1 - Goniometro a registrazione Y115 della Hilger,, che s'adatta perfettamente al rimanente del - l'apparecchiatura Beaudouin

£. 3.293.500

Calcolando il franco francese a £. 180 + 40% di spese varie (trasporto, dogana, etc.) si ha una spesa complessiva di :

£. 7.905.100

OFFERTA II

RICH. SEIFERT - A.E.G. (Offerta 30/8/1955)

N. 1 - Generatore 60 kV-30mA "Iso Debyeflex" II	DM.	8.890,-
N. 2 - Tubi AEG - anticatodo Cu tipo WFS 50	DM.	4.740,-
N. 2 - Gabbie per trasporto tubo	DM.	95,-
	DM.	13.730

Continua offerta in lire (30/4/1953)

N. 1 - Goniometro a interferenza	£.	1.195.000
N. 1 - Complesso alimentatore tubo, tubo Geiger	£.	1.375.000
N. 1 - Registratore	£.	660.000
Serie di filtri	£.	16.500
N. 2 - Attacchi per le camere	£.	80.000
N. 1 - Camera Debye 57,3	£.	247.500
N. 1 - Testa goniometrica per la camera qui sopra	£.	49.500
N. 1 - Camera di Laue	£.	145.000
N. 1 - Camera per raggi retrodiffratti	£.	192.000
N. 2 - Motorini	£.	45.000
N. 2 - Stativi per i motorini	£.	54.000
N. 2 - Trasmissioni flessibili per motorini	£.	15.000
N. 1 - Dispositivo di centramento	£.	97.500
	£.	4.172.000

A questo insieme va aggiunta una camera di Weissenberg. Consigliamo quella della Enraf. £. 1.600.000 ca.

Mettendo il marco a 150 e calcolando un 40% di spese di dogana, trasporto, etc. si ha una spesa globale di :

£. 8.655.300

OFFERTA III

ENRAF-HILGER

N. 1 - Generatore trifase "Diffractis V6" 60 kV, 100 mA.	£. 6.040.530
N. 1 - Tubo Hilger a quattro finestre, smontabile HRX	£. 2.180.000
N. 1 - Camera "G.P." (comprendente : camera piatta; Debye 57.3; Debye 114,6; cri - stallo rotante; raggi retrodif fratti) motore, cannocchiale.	£. 1.200.000 ca.
N. 1 - Camera Weissenberg integratrice "Wiebenga"	£. 1.500.000 ca.
N. 1 - Goniometro registratore Y 115 con contatore di Geiger	£. 3.293.500
	£.14.314.030

OFFERTA IV

GENERAL ELECTRIC (Offerta 5/4/1950)

N. 1 -	Generatore XRD-3D A4951L	$	4.598,-
N. 1 -	Timer XC0038A	"	90,75
N. 1 -	Stabilizzatore XC0506A	"	787,-
N. 1 -	Supporto apparecchio diffrazione XA4950C	"	166,25
N. 1 -	Circuito elettronico XA4952D	"	3.570,-
N. 1 -	Registratore Speedomax XA4953A	"	1.205,-
N. 1 -	Spettrogoniometro XA4954A	"	3.388,-
	Porta campioni e fenditure	"	836,-
N. 2 -	Tubi D 4013 con anticatodo in Cu	"	1.386,-
N. 1 -	Camera per polveri XRD A4926E	"	693,-
N. 1 -	Camera raggi retrodiffratti A4927E	"	540,-
N. 1 -	Porta campione universale con motore A4928E e porta camere	"	975,-
	Accessorii perle camere	"	166,50
		$	18.401,50

A questo insieme va aggiunto :

N. 1 -	Camera di Weissenberg - della Enraf, tipo "Wiebenga"	£. 1.600.000 circa

Considerando il dollaro a 630 e valutando nel 40% le spese di dogana, trasporto, etc., la spesa totale risulta di :

£. 17.830.123

Probabilmente (venendo gli apparecchi dal l'America) la valutazione del 40% è inferio re al vero. Tener presente che l'offerta è assai vecchia.

OFFERTA V

ENRAF-HILGER

N. 1 -	Generatore 60kV-50mA "Diffractis"C	£. 3.349.850
N. 1 -	Camera Generale "G.P." (comprendente : una base comune, una camera Debye diametro 57,3, una camera Debye diametro 114,6, una camera piatta, una camera per raggi retrodiffratti, una camera per cristallo rotante	£. 1.200.000 ca.
N. 1 -	Camera di Weissenberg - tipo "Wiebenga" integratore	£. 1.600.000 ca.
N. 2 -	Tubi raggi X - Machlett con anticatodo in Cu	£. 926.000
N. 1 -	Goniometro registrante Y 115,con goniometro , contatore, circuito elettronico, registratore di Carmbridge	£. 3.293.500
		£.10.369.350

OFFERTA VI

PHILIPS-METALIX (Offerta 25/10/1955)

N. 1 - Generatore 60kV-50mA tipo 12046	$ 3.648,75
N. 1 - Stabilizzatore di corrente tipo 52204	" 367,50
N. 1 - Circuito elettronico tipo 12048 (comprendente : lo stabilizzatore integrale tipo 51151, alimentatore stabilizzato della tensione, registratore di Brown tipo 52095)	" 4.395,-
N. 1 - Goniometro ad alto angolo con contatore di Geiger tipo 42201	" 3.159,75
N. 2 - Tubi con anodo in Cu tipo 32112	" 1.104,60
N. 1 - Camera Debye-Scherrer, diametfo mm 57,3 tipo 52057B	" 346,50
N. 1 - Camera Debye-Scherrer, diametro mm 114,6 tipo 52056B	" 388,50
N. 2 - Supporto camere e motore sincrono per rotazione, tipo 52019	" 577,50
N. 1 - Camera piatta tipo 52197	" 519,75
N. 1 - Camera per raggi retrodiffratti tipo 52058	" 708,75
N. 1 - Camera di Weissenberg tipo 52097	" 1.365,-
N. 1 - Centratore del preparato tipo 52191	" 63;-
N. 1 - Punzone e tagliera dei film tipo 52027	" 136,50
N. 1 - Coppia ingranaggi 1/8°-2° minuto tipo 52147	" 26,30
N. 1 - Coppia ingranaggi 1/4°-1° minuto tipo 52148	" 26,30

N. 1 -	Coppia ingranaggi 1/2° minuto tipo 52149	$ 26,30
	Serie di fenditure (divergence scatters) 1/30°, 1/12°, 1/6°, 1/4°, 1/2°.	" 342,-
		$17.202,00

Prezzi per merce : FOB Mount Vermont (N.Y.)

Prezzi escluso : imballo, dogana, trasporto nolo oceanico, assicurazione, I.G.E. atc.

- - - - -

Facendo il dollaro a 630 e valutando al 40% le spese di dogana etc. il costo globale risulta di :

£. 15.172.164

(probabilmente la valutazione del 40% per le spese di trasporto, dogana, etc. è inferiore al vero, dovendo il materiale giungere dall'America).

OFFERTA VII

CGR (Offerta del 30/6/1953)

Apparecchio "Cristallobloc" con tubo, pompe e generatore	fr. 1.325.000
Camera DS1 (con motore per rotazioni e oscillazione; camera Debye diametro 76 mm; camera di cristallo rotante, camera Debye diametro 152 mm, camera piatta)	fr. 280.000
Un goniometro, con contatore di Geiger, amplificatore e registratore	fr. 1.400.000 ca
	fr. 3.005.000

Calcolando il franco a 180 e valutando al 40% le spese di dogana, trasporto, etc. si ottiene una spesa globale di :

£. 7.572.600

OFFERTA VIII

SIEMENS (offerta del 2/2/1953)

N. 1 -	Generatore 50 kV-20 mA "Kristalloflex III"	£. 3.000.000
N. 1 -	Coppa portatubo	£. 96.800
N. 2 -	Tubi AG con anticatodo in Cu	£. 721.600
N. 1 -	Goniometro a interferenza nr. 830420	£. 1.076.000
N. 1 -	Tubo di Geiger nr. 830422	£. 71.500
N. 1 -	Circuito elettronico nr. 830421	£. 869.000
N. 1 -	Cavo allacciamento nr. 830423	£. 27.500
N. 1 -	Registratore nr. 830426	£. 368.800
N. 1 -	Camera Debye diametro mm 57,3 con possibilità di cristallo rotante nr. 830341	£. 186.000
N. 1 -	Camera piatta nr. 830371	£. 187.000
		£. 6.604.200

A questo va aggiunto una camera di Weissenberg

N. 1 -	Camera di Weissenberg della Enraf "Wiebenga"	£. 1.600.000 ca.

- - - - -

Spesa globale £. 8.204.200

COMPENDIO DELLE OTTO OFFERTE PRESENTATE

Offerta I	- BEAUDOUIN	£. 7.905.100
" II	- SEIFERT - A.E.G.	" 8.655.300
" III	- ENRAF-HILGER	" 14.314.030
" IV	- GENERAL ELECTRIC	" 17.830.123
" V	- ENRAF-HILGER	" 10.369.350
" VI	- PHILIPS	" 15.172.164
" VII	- C.G.R.	" 7.572.600
" VIII	- SIEMENS	" 8.204.200

- - - - -

585

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 24/10/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

In data odierna ho provveduto a farLe inviare i 2 Kg di acrilato di metile richiesti con la pregiata Sua del 13 corrente.

Gradisca i miei migliori saluti.

(G. Marullo)

498

Manelli
10 Mont.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 5/10/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

mi pregio inviarLe il campione di cloroprene preannunciatoLe con mia del 24/9 u.s.-

Il campione ha le seguenti caratteristiche :

$n_D^{20°}$ 1,4577

$D^{15°}$ 0,9560

p.eb./100 mm = 6-8°.

Il prodotto è stabilizzato con pirogallolo.

Gradisca i miei migliori saluti.

[signature]

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(AS) - 2000 - 5.55

420
10 III.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 24/9/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

Le invio un campione di 150 gr di cloroprene preparato in Istituto in seguito alla richiesta da Lei fattemi tempo addietro.

Colgo l'occasione per confermarLe, come da accordi, che il Dott. Lanzavecchia, ad iniziare da Lunedì 26 corrente, riprenderà regolare servizio a Novara.

Gradisca i miei migliori saluti.

413

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 22/9/1955

Marullo

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

Le invio due campioni di tetraioduro e tetrabromuro di titanio per rispettivi gr 120 e gr 480.

E' in corso di preparazione il cloruro di molibdeno.

Distinti saluti.

G. Marullo

450

10 Mont

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 27/9/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe, come d'accordo, il disegno n° 12.826/1 relativo agli autoclavi adoperati in Istituto per le polimerizzazioni.

Al premistoppa, secondo le nostre esperienze, sono state apportate delle modifiche atte ad assicurare meglio la tenuta.

Distintissimi saluti.

[signature]

1 all.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(AB) - 2000 - 5-55

405

27 Ottobre 1955

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Dopo il periodo trascorso dal Dr. De Ponte e dal Dr. Alneri presso questo Istituto per prendere visione dei lavori da noi iniziati nel campo degli elastomeri, non ho più avuto nessuna notizia sul proseguimento dei lavori a Novara in tale campo, così pure non ho avuto più alcuna notizia sul lavoro svolto dal Dr. Maffezzoni.

Poichè nella prossima settimana sarò assente, vorrei già fissare sin d'ora una riunione per la settimana tra il 6 ed il 12 Novembre, possibilmente martedì o mercoledì.

Cordiali saluti.

G. Natta

L608
10 Mar

27 Ottobre 1955

Egr. Ing. L. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La ringrazio dell'invio dell'acrilato di metile che Le avevamo richiesto. Sempre per le esperienze che abbiamo in corso ci sarebbe particolarmente utile anche un certo quantitativo di tetracloruro di zirconio (circa 500 gr.) e Le sarei molto grato se Lei potesse anche questa volta, inviarmelo.

Gradisca insieme a molti riggraziamenti, i migliori saluti.

G. Natta

17 Ottobre 1955

Egr. Ing. C. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "C. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La Sua lettera del 10 ottobre mi è pervenuta con ritardo, dopo che avevo già inviato la mia del 13 all'Ing. Giustiniani, di cui Le trasmisi copia.

In occasione del nostro prossimo incontro sarò lieto di riparlare con Lei su tale argomento.

I migliori saluti.

G. Natta

13 Ottobre 1955

Egr. Ing. C. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani'
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse fornirci 200-300 gr di titanio metallico possibilmente in forma molto suddivisa.

Le sarei pure molto grato se potesse farci avere, eventualmente facendola preparare dall'Istituto Metalli Leggeri, un certo quantitativo (circa 3 Kg) di lega rame-zinco contenente dal 5% al 8% di rame (preferibilmente in forma di tornitura), che ci è necessaria per la preparazione di composti metallorganici dello zinco.

RingraziandoLa anticipatamente e pregandoLa di scusarmi se approfitto sempre della Sua cortesia, Le invio i migliori saluti.

G. Natta

4 Genn.

13 Ottobre 1955

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei grato se potesse farci avere circa 2 Kg di acrilato di metile e 2 Kg di metacrilato, che ci sono necessari per effettuare delle prove di polimerizzazione.

Se Le fosse possibile, La pregherei anche di farci preparare circa 200 gr di tricloruro di vanadio.

I migliori saluti. Ringraziamenti anticipati

G. Natta

Istituto di Ricerche
"G.Donegani"

Novara, 4/10/1955

Promemoria

SULLA COSTITUZIONE DI UN LABORATORIO DI RAGGI X PER INDAGINI MICROSTRUTTURALI

L'apparecchiatura che noi proponiamo per la costituzione di un laboratorio di raggi X presso l'Istituto di Ricerche "G.Donegani" rappresenta la parte fondamentale di un programma che verrà successivamente sviluppato e completato.

Questa apparecchiatura è il risultato di una esperienza acquisita presso alcuni laboratori di Parigi e di discussioni effettuate con i responsabili di diversi altri laboratori francesi, britannici, olandesi ed americani, tutti aventi requisiti di alta specializzazione nel campo delle indagini microstrutturistiche ed alcuni particolarmente negli studi sulle macromolecole.

Premettiamo subito che, come risulta facilmente intuibile, esiste una differenza fondamentale tra l'attrezzatura di un laboratorio di raggi X atto ad eseguire semplici analisi di routine e quella di un laboratorio orientato verso ricerche a carattere scientifico, ove si possano affrontare e risolvere problemi nuovi e complessi. Mentre per un laboratorio del primo tipo sono adeguate le attrezzature normali costruite in serie, prime fra tutte quelle della Philips, che presentano grande facilità di impiego e rapidità di esecuzione, per un laboratorio orientato verso la ricerca è invece indispensabile poter disporre di apparecchi molto versatili, anche se di impiego più difficile. Questo può raggiungersi attraverso due vie: o mediante l'acquisto di una attrezzatura completamente automatica, fornita di tutto un corredo di apparecchi sussidiari, di numerosi pezzi di ricambio e di una lunga serie di tubi chiusi a diverse caratteristiche (natura dell'anticatodo, forma e dimensione del fuoco, potenza, etc), oppure mediante l'acquisto di apparecchiature a tubo aperto. La prima soluzione, adottata soprattutto in America, risulta costosissima e non è consigliabile per un labo-

ratorio europeo, ove diventa difficile il ricambio dei pezzi e l'assistenza tecnica della casa costruttrice; la seconda soluzione, adottata nella maggioranza dei laboratori d'Europa, è molto più economica (circa un quarto della prima), pur essendo in grado d'offrire gli stessi risultati: è quindi senz'altro da adottarsi per la costruzione di un laboratorio di raggi X a Novara.

Ricordiamo qui alcuni dei laboratori stranieri che ci sono serviti di guida per la progettazione del nostro laboratorio di raggi X.

1) Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat - Paris

Le sue attività principali riguardano studi su sostanze macromolecolari (attualmente la cellulosa, il terilene, il polietilene, la poliacetaldeide; tra l'altro si sta determinando la struttura del cellobiosio), sulle argille (montmorillonite), sui catalizzatori, sulla grafite, etc.-

L'attrezzatura del laboratorio consiste in :

- 3 tubi aperti Beaudouin di nuova progettazione, analoghi a quello che desideriamo acquistare per il nostro Istituto.

- 4 tubi aperti Beaudouin, vecchi, di impiego molto simile ai precedenti.

  I suddetti 7 tubi possono essere tutti forniti di monocromatore e di camere speciali di diffrazione a focalizzazione.

- 1 tubo aperto a cinque finestre CGR per lavori ordinari (una finestra è però fornita di monocromatore).

- 1 tubo chiuso Philips dedicato a lavori di routine.

- 2 tubi, uno aperto ed uno chiuso, per studi di cristallografia equipaggiati con camere di Weissenberg e di un retigrafo.

Molti di questi tubi sono equipaggiati di generatori che possono erogare tensioni assai elevate (100.000 Volt:

per un tubo si arriva fino a 120.000 V). Gli anticatodi più impiegati sono quelli di Mo (invece che quelli di Cu): ciò offre il vantaggio di poter esaminare una parte molto più considerevole di spazio reciproco; occorrono naturalmente camere di grande diametro, ma i tempi di posa non sono lunghi data l'alta brillanza dei tubi che si impiegano. Si impiegano pure anticatodi di Ag e di W.

2) <u>Laboratoire R.X. du Conservatoire National des Arts et Metiers - Paris</u>

Tale laboratorio, diretto dal Prof. Guinier, una delle personalità più note nel campo della diffrazione dei raggi X, svolge soprattutto ricerche sulle leghe metalliche; oltre a ciò si occupa pure di analisi su polimeri per conto di industrie francesi e di ricerche sulla diffusione ai piccoli angoli, che sono svolte in buona parte su sostanze macromolecolari, spesso in soluzione.

Il laboratorio è equipaggiato con :

- 3 tubi CGR, aperti, forniti di monocromatore.
- 1 tubo CGR, con contatore di Geiger (fornito di sistema monitore).
- 1 tubo CGR, chiuso, per lavori di routine.
- 1 tubo CGR, ad anticatodo rotante, impiegato essenzialmente per la diffusione ai piccoli angoli; con tale tubo il dott. Schnebeli ha svolto interessanti ricerche sulle reazioni provocate dalla soda sulla cellulosa.

Ricordiamo che il Prof. Guinier ha, tra l'altro, portato contributi notevoli al perfezionamento della tecnica delle apparecchiature per raggi X: citiamo le camere a focalizzazione che portano il suo nome e che permettono l'esecuzione di indagini di alta precisione.

Il nostro Dott. Lanzavecchia ha avuto modo di eseguire diversi lavori presso questo laboratorio.

3) Laboratoire R.X. du Centre National des Macromolecules-Strasburg

Il direttore di questo centro, probabilmente il più importante ed attrezzato fra i centri consimili in Europa, è il Prof. Sadron. A capo del laboratorio raggi X è il dott. Luzzati, uno dei più preparati specialisti di R.X., che ha iniziato la sua carriera nel "Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat" ed ha lavorato successivamente per due anni in U.S.A. presso il Politecnico di Brooklin. Questa permanenza in America gli ha dato modo di conoscere i metodi di ricerca colà impiegati e di valutarne bene le possibilità. Al suo rientro ha cominciato ad interessarsi alla costituzione del laboratorio raggi X di Strasburgo e ad attrezzarlo nel modo più idoneo per ricerche e studi su sostanze macromolecolari.

Il nostro dott. Lanzavecchia ha potuto seguire direttamente tutte le fase relative alla progettazione del suddetto laboratorio. Questo è attrezzato con :

- 2 tubi nuovi aperti Beaudouin con monocromatore.

- 1 tubo Hilger microfuoco.

- 1 apparecchio Norelco con tubo di Geiger per analisi di routine.

Vi sono inoltre camere speciali di diffrazione a focalizzazione e camere per lo studio della diffusione ai piccoli angoli.

4) Laboratoire R.X. du College de France - Paris

Direttore Prof. Laval.

Le ricerche che vi si eseguono sono delicatissime e riguardano lo studio della diffusione termica di sostanze cristalline. Si impiegano tubi aperti e chiusi, e contatori di Geiger o camere a ionizzazione fornite di monocromatore.

Si è poi discusso coi Direttori di altri laboratori francesi, olandesi (Scuola Tecnica di Delft; il laboratorio raggi X è diretto dal Dott. de Wolff) e inglesi (Cochran, Miss Francklin).

Generalmente tutti preferiscono per i lavori di precisione e per i lavori eseguiti su sostanze disordinate (come sono le macromolecole) i tubi aperti ai tubi chiusi e, se è possibile, l'impiego di monocromatori.

Le esperienze raccolte attraverso questa inchiesta accurata, svolta presso tecnici di parecchi laboratori, e per pratica diretta ci consente di affermare che :

1°) Il tubo aperto risulta oggi, dal punto di vista tecnico, molto superiore al tubo chiuso, ed inoltre è più economico. Difatti per ogni generatore è sufficiente un solo tubo aperto, in cui si può cambiare a piacimento l'anticatodo, mentre, se si impiegano tubi chiusi, è necessario un tubo per ogni tipo di anticatodo. Inoltre il fuoco di un tubo aperto è regolabile in forma e dimensione: per certi lavori occorrono fuochi grandi, per altri fuochi piccoli; in certi casi sono necessari fuochi quadrati, in altri fuochi lineari. In un tubo chiuso è impossibile regolare le dimensioni e la forma del fuoco; vi sono tuttavia tubi chiusi che possono dare, a seconda delle finestre, fuochi quadrati o lineari. Ricordiamo che l'impiego di monocromatori impone che il fuoco sia piccolissimo e lineare e questo può solo ottenersi con un tubo aperto. Il tubo aperto consente di lavorare a voltaggi più elevati che non il tubo chiuso: per es. contro i 50 KV massimi dei tubi Philips, i tubi che noi proponiamo sopportano tensioni massime di 120 KV.
Le alte tensioni consentono di impiegare radiazioni di breve lunghezza d'onda, che oramai tendono a soppiantare la radiazione Kα del Cu (ricordiamo che p.e. la tensione optimum per la CuKα è di 35-50 KV, per la MoKα è di 80 KV, per la AgKα è di 90 KV, mentre la soglia per ottenere la WKα è di 79 KV, come si ha da Lipson e Coll p. 233; vedi (1).
Infine il tubo aperto ha un fuoco assai più brillante ((10) pag. 69); esso sopporta difatti un fascio elettronico di una potenza di 450 watt per mm^2, contro i 53 watt che si impiegano di solito su un tubo Philips: ciò significa che, a parità di condizioni,

i tempi di posa vengono ridotti da 8 ad 1 in favore del tubo aperto rispetto al tubo chiuso.

2°) Il goniometro con contatore di Geiger, così come si trova oggi sul mercato, è quasi sempre più impreciso e più scomodo del metodo di registrazione fotografica correttamente impiegato.

Ricordiamo innanzitutto che parte della imprecisione sorge dal fatto che, nonostante la corrente elettronica e la tensione siano ben stabilizzate, l'intensità del fascio di raggi X può variare considerevolmente nel tempo per l'intervento di numerosi fattori; questo inconveniente è eliminato col sistema del secondo contatore di riferimento (monitore) ((10) pag. 190), che permette addirittura di non stabilizzare tensione e corrente e che è utilizzato da alcuni costruttori (General Electric, Hilger), ma non dalla Philips.

Comunque nel caso della registrazione continua a mezzo di Geiger, pur con il vantaggio della rapidità, la precisione lascia assai a desiderare ((10) pag.190), in parte perchè l'intensità delle fluttuazioni del sistema contatore-circuito amplificatore e l'intensità del fascio diffratto sono comparabili, in parte per l'inerzia del registratore. Anche qui occorre dire che il goniometro della Hilger è assai superiore a quello Philips, sia per quel che riguarda il contatore che per quanto riguarda il registratore, di Cambridge, quasi privo di inerzia.

L'imprecisione dei diagrammi ottenuti è tanto più grande quanto più il campione esaminato è disordinato; questo è proprio il caso delle sostanze macromolecolari; in questo caso il diagramma di diffrazione ai raggi X registrato su film a mezzo di una camera ordinaria è molto più preciso ed offre molti più dettagli che non lo stesso diagramma registrato a mezzo di un contatore. Il contatore è soltanto più rapido. Senonchè anche su questo punto il sistema fotografico può dare dei punti al sistema contatore; la camera quadrifocale di Guinier - de Wolff consente di ottenere contemporaneamente diagrammi di quattro campioni, nel tempo di un'ora; risulta così una velocità di registrazione comparabile a quella del

contatore, ma la precisione è assai superiore, tenuto conto che il diametro di questa camera corrisponde a una camera Debye-Sherrer di 22,8 cm e che la radiazione è monocromatizzata con monocromatore a lama di quarzo curva (su questa camera vedi (3) p. 217 e (4) p.214).

Se si vuole che il goniometro con contatore dia risultati precisi, occorre lavorare con piccole fenditure e costruirsi il diagramma di diffrazione punto per punto, il che è assai lungo e noioso e tiene impegnata una persona per tutta la ripresa dello spettro ((10) pag. 190).

Per di più la precisione che così si ottiene è inferiore a quella realizzata con una camera a focalizzazione fornita di monocromatore, come può essere ad esempio la camera quadrifocale di Guinier.

L'ideale sarebbe di poter avere un contatore di Geiger e meglio ancora un contatore a scintillazione accoppiata ad un monocromatore; finora esistono pochi esempi macchinosi di apparecchiature simili, ma sappiamo che alcune, interessanti, sono in fase di studio (una per es. della Hilger) e fra qualche anno si potranno trovare sul mercato.

3°) Occorre infine disporre di un'apparecchiatura che consenta lo studio della diffusione ai piccoli angoli e che comprenda almeno una camera di precisione a grande diametro (vedi (1) pag. 173) e una camera adatta per lo studio delle fibre.

E' per questo che abbiamo suggerito di acquistare :

1 tubo aperto a fuoco regolabile ((3) pag. 233; (5) pag. 33-35) con anticatodi intercambiabili

1 generatore erogante 120 KV e fornito di polarizzazione

1 complesso di camere correnti (Debye, Cristallo rotante, Laue, retrodiffrazione)

1 camera quadrifocale

1 camera a grande diametro che possa servire per lavori di precisione, per lo studio di fibre e per lo studio

della diffusione ai piccoli angoli, concepita in un corpo unico e corredata dei monocromatori necessari ((3) pag. 107, 211; (5) p. 166 e segg.; (10) p. 125 e segg.).

Lo schema di questa apparecchiatura è frutto anche della apprezzata collaborazione dei tecnici specializzati del Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat, presso cui il Dr. Lanzavecchia ha trascorso il suo periodo d'addestramento.

Il Dr. Luzzati ,del Centre National des Macromolecules di Strasburgc, ha pure approvato il suddetto schema, che gli abbiamo sottoposto. nel settembre del 1954, in occasione del Congresso Internazionale di Macromolecole.

Diamo qui di seguito una rapida rassegna delle ricerche fondamentali che si possono compiere, sulle macromolecole, mediante i raggi X, con una apparecchiatura del tipo da noi proposta.

Queste ricerche si possono dividere in più gruppi :

1°) Determinazione della struttura cristallina di un polimero, supposto costituito da un insieme di cristalli perfetti. In questo caso qualunque apparecchiatura è sufficiente, pur di possedere quelle camere (piana, di cristallo rotante, Weissenberg o retigrafo) che si usano di solito per questi lavori.

Benchè questa conoscenza sia interessante, occorre tener presente che un polimero non si trova mai effettivamente in tali condizioni: esso presenta difatti irregolarità e deformazioni all'interno delle zone cristalline, che si estendono per brevi tratti, e sono inframmezzate da zone assai disordinate (amorfo). Ed é proprio questa possibilità, che hanno molti polimeri di assumere stati fisici differenti, che ne rende attuabile l'impiego in diversi campi di applicazione. Occorre poi notare che buona parte dei copolimeri sono disordinati e addirittura amorfi.

2°) **Determinazione della struttura di un polimero disordinato** (copolimero, amorfo, etc.)

Per definizione in questo caso occorre impiegare radiazione perfettamente monocromatizzata ((2) pag. 126, (3) pag. 103, (5)) ed esplorare quanto più è possibile di spazio reciproco ((5), (6), (3) p. 593): si deve quindi utilizzare una radiazione di breve lunghezza d'onda (per es. la MoKα, per il cui ottenimento il voltaggio optimum è 80 KV ((1) p. 233). Dato che a grandi angoli le misure debbono essere precisissime ((3) p. 607, (5), (6)) è indispensabile l'impiego della registrazione su film speciali a grana fine. Il contatore di Geiger normale non può assolutamente essere impiegato per tali scopi.

L'analisi accurata di uno spettro di fibra e della distribuzione dell'intensità diffratta nelle singole riflessioni dello spettro può dare la distribuzione tridimensionale dell'ordine di un polimero: cioè quante volte un certo numero di unità monomeriche si ripeta lungo una direzione cristallografica. Analisi di questo genere, fondamentali per la conoscenza delle proprietà di un polimero perchè il loro stato di ordine è responsabile di molte delle sue proprietà macroscopiche, sono senz'altro possibili con adeguate apparecchiature, e alcune sono già state effettuate ((5) p. 259, (11), (12), (13)). Per es. le indagini ai raggi X sulla cellulosa sono risultate di interesse fondamentale pratico per il centro di fibre tessili di Lione.

Lo svolgimento di tali ricerche impone l'uso di radiazione monocromatica e focalizzata puntualmente e di camere adatte per la registrazione degli spettri di diffrazione. L'apparecchiatura che noi proponiamo consente queste ricerche, e per di più la camera di diffrazione che vogliamo realizzare risulta possedere requisiti particolarmente atti allo studio di fibre.

3°) Distorsioni reticolari - Deformazioni :

Esse si possono studiare con le stesse tecniche indicate qui sopra.

4°) Determinazione della parte cristallina e amorfa di un polimero :

L'analisi della distribuzione dell'ordine tridimensionale, indicata al punto 2°), dà un'idea molto più precisa dello stato di ordine-disordine che non una determinazione ordinaria di amorfo e cristallino, la quale non ha un significato preciso. Senonchè questa analisi è lunga, mentre sovente occorre poter rispondere rapidamente, dando un valore indicativo della parte cosiddetta amorfa, rispetto a quella cristallina, in un polimero. Ciò può farsi misurando la diffrazione delle bande amorfa e cristalline in un certo intervallo angolare e raffrontandole. La bibliografia (3) p. 622,625; (5); (7) p. 279) è concorde nell'affermare che queste misure vanno eseguite con radiazione monocromatica e in camere sotto vuoto. Queste precauzioni consentono pure di eliminare col calcolo la radiazione incoerente, che qualche volta disturba i risultati.

Le determinazioni delle percentuali di amorfo e cristallino possono pure farsi con un contatore di Geiger: esse però sono assai più imprecise ed impegnano più a lungo l'operatore.

5°) Determinazione delle dimensioni dei cristalliti :

Pure in questo caso una risposta completa è data soltanto dall'analisi della distribuzione dell'ordine tridimensionale, indicata al punto 2°). Ci si può però, anche qui, limitare ad un metodo rapido che dà la dimensione media dei cristalliti a partire dalle dimensioni radiali degli anelli di diffrazione di un diagramma ai raggi X.

Anche in questo caso tutta la bibliografia è concor-

de nel suggerire l'impiego di radiazione monocromatica ((3), (5), (7)). Si possono tuttavia eseguire le misure di dimensione dei cristalliti con mezzi più semplici (camere ordinarie per polveri, goniometri con contatore di Geiger): in questo caso le dimensioni massime misurabili vanno da 300 a 1000 Å ((3), (5)), e per dimensioni prossime a questo valore l'errore che si compie è assai grande; occorre poi confrontare le misure ottenute con quelle di un campione standard (3,5) (che si ammette avere dimensioni di almeno 1000 Å), onde le misure risultano relative.

Se invece si impiega la radiazione $K\alpha_1$ con camere a focalizzazione, si possono determinare dimensioni fino a 10.000 Å ((5), (4)). Le misure sono assolute, in quanto l'allargamento radiale degli anelli è dovuto, in questo caso, soltanto alle dimensioni dei cristalliti ed a fattori geometrici calcolabili assai facilmente (4) p. 214 e segg.; inoltre l'effetto dell'assorbimento è trascurabile e può eliminarsi con l'impiego di radiazione penetrante, come per es. il $MoK\alpha$, pur di possedere camere di grande diametro.

Il dott. Lanzavecchia ha misurato per es. con questo metodo le dimensioni dei cristalliti di alcuni campioni di teflon che variano fra 750 e 1200 Å; queste misure sono state confermate al microscopio elettronico; inoltre egli ha determinato le dimensioni di cristalli di ferro fra 500 a 3000 Å. Queste dimensioni non potevano dunque essere determinate con i metodi ordinari.

Inoltre con camere a focalizzazione e radiazione monocromativa può determinarsi la curva di distribuzione delle dimensioni dei cristalliti a partire dall'andamento radiale dell'intensità diffratta di un anello di diffrazione (8).

6°) Determinazione del grado di orientamento delle molecole e dei cristalliti in una fibra :

Una determinazione largamente approssimata di questa grandezza si può ottenere facilmente, con mezzi assai semplici. Se però si vogliono risultati più precisi, le difficoltà aumentano assai, e occorre procedere con grande cautela. Innanzi tutto occorre

poter disporre di un portacampione speciale che permetta d'orientare rispetto al fascio diretto di raggi X, come si voglia, la fibra da esaminare.
Si possono così utilizzare le riflessioni ool , se c è l'asse della fibra, che, contrariamente all'opinione espressa da alcuni, ma convalidata dai tecnici dell'argomento ((9), (14), (15)) sono le più adatte per misure del genere. L'impiego di radiazione monocromatica migliora i risultati ed è indispensabile (assieme alla focalizzazione puntuale) se si vogliono ottenere curve di distribuzione delle dimensioni.

Il dott. Lanzavecchia ha compiuto diverse determinazioni di orientamento di fibre tessili.

La camera speciale che noi proponiamo è tra l'altro provvista dell'adatto portacampione e di monocromatore a focalizzazione puntuale.

7°) Fenomeni connessi alla diffusione di raggi X ai piccoli angoli da parte di polimeri :

Questa è una delle tecniche più importanti per lo studio dei polimeri e, benchè qualcuno la utilizzi con radiazione appena filtrata, è però raccomandabile l'impiego di radiazione perfettamente monocromatica che diviene in certi casi assolutamente indispensabile. E' bene poi che il tubo sia notevolmente potente e il fuoco assai fino, cosa questa realizzabile con un tubo aperto o con un tubo a microfuoco, come è quello della Hilger. La camera di diffrazione deve essere assai lunga e deve potersi evacuare.

La tecnica della diffusione ai piccoli angoli permette una notevole serie di ricerche fondamentali sui polimeri, alle quali accenniamo ora brevemente :

) Studio della struttura fine delle fibre e dei polimeri tridimensionali :

Le ricerche più recenti, ai raggi X ed al microscopio elettronico, hanno mostrato che in molti polimeri le zone cristalline si susseguono regolarmente ed hanno forma e dimensioni pressochè identiche in

uno stesso polimero ((10) p. 447, (16), (17), (18), (19)) e sono separate fra loro da zone amorfe. Dimensioni e forma dei cristalliti dipendono da molti fattori. Nelle proteine esse sono solitamente fisse, ma nei polimeri artificiali atti a produrre fibre, dipendono dalle condizioni di formazione della fibra (grado di stiro, tempera, etc.) e influenzano le sue proprietà meccaniche.

Le dimensioni e la forma dei cristalliti variano da polimero a polimero, ma in ogni polimero sono pressochè fisse. Interessante è il caso in cui i cristalliti hanno la forma di un nastro (cellulosa, nailon), perchè allora essi si possono disporre regolarmente uno sull'altro. Nel caso di polimeri tridimensionali si può determinare naturalmente l'ordine tridimensionale a grande distanza.

Queste ricerche, di elevato interesse teorico, hanno pure un alto interesse pratico dato che è questo stato di ordine o disordine a grande distanza che influenza fortemente le proprietà macroscopiche del polimero. Inoltre si ha un modo, non troppo difficile ed elegante, di studiare ove si attaccano i gruppi coloranti in un polimero (una fibra in particolare), se soltanto nelle zone amorfe oppure lungo tutto il polimero, risolvendo così un problema ancora non ben conosciuto. Questo metodo di ricerca viene suggerito dal dott. Lanzavecchia.

b) Nei polimeri esistono spesso regioni prive di materia, vacuoli, che possono influenzare notevolmente le caratteristiche, sia meccaniche che elettriche, dei polimeri. Ciò avviene sicuramente nel teflon sinterizzato, come ha potuto provare il dott. Lanzavecchia, osservando una differenza considerevole fra campioni italiani ed americani. Questi vacuoli, il loro numero, la loro dimensione media e la curva di distribuzione delle dimensioni possono appunto essere messi in evidenza mediante la diffusione ai piccoli angoli.

c) Dall'esame della diffusione ai piccoli angoli di polimeri in soluzione si può risalire alla curva di distribuzione dei pesi molecolari. Non solo, ma l'esame delle soluzioni a diverse concentrazioni permette di risalire a una conoscenza più profonda delle proprietà chimiche delle macromolecole, potendosi studiare le interazioni delle macromolecole tra di loro e di esse col solvente (20).

BIBLIOGRAFIA

(1) N.F.M. Henry, H.Lipson, W.A. Wooster - The interpretation of X-ray diffraction photographs - MacMillan and Co., Ltd., London 1951.

(2) G.L.Clark - Applied X-rays - Mc Graw-Hill Co., Inc., 1955.

(3) H.P. Klug, L.E. Alexander - X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. John Wiley & Sons Inc., New York.

(4) J.Bouman (Editor) - X-ray crystallography - North Holland Publishing Co., Amsterdam.

(5) A.Guinier - X-ray crystallographic technology - Hilger and Watts Ltd - London 1952.

(6) R.W.James - The optical principles of the diffraction of X-rays - G.Bell and Sons Ltd., London 1950.

(7) R.Hill (Editor) - Fibres from synthetic polymers - Elsevier Publishing Co., 1953.

(8) E.F.Bertaut - Acta Cryst 3, 14 (1950).

(9) P.H. Hermans - Physics and Chemistry of cellulose fibres - Elsevier Publishing Co., Inc. 1949.

(10) H.S. Peiser, H.P. Rooksby, A.J.C. Wilson - X-ray diffraction by polycrystalline materials - The Institute of Physics - London 1955.

(11) J.Mering, J.Longuet-Escard - J.de Chim.Phys. 51, 416 (1954).

(12) J.Mering, M.Oberlin - Due articoli su "Comptes Rendues" (1954).

(13) G.L. Simard, B.E. Warren - J.Am.Chem.Soc. 58, 507 (1936)

(14) P.H.Hermans - Koll.Z. 97, 223 (1941)

(15) P.H.Hermans, O.Kratky, R.Treer - Koll.Z. 96, 30 (1941).

(16) K.Hess - Congresso Internazionale di Macromolecole - Torino, sett. 1954.

(17) K.Hess, H.Kiessig - Naturwiss - 31, 17 (1943)

(18) J.Fannkuchen, H.Mark - J.Appl.Phys. 15, 364 (1944)

(19) E.F.H. Meibohm, A.F. Smith - J.Pol.Sci. 7, 449 (1951)

(20) G.Porod - Kolloid Z. 124, 83 (1951) e 125, 51 (1951).

387

11 Ottobre 1955 10 Illust.

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto il campione di cloroprene da Lei gentilmente inviatoci in data 5.10.1955, e La ringrazio sentitamente.

Colgo l'occasione per inviarLe, unito alla presente, il resoconto delle sedute tenute al Politecnico nei giorni 28 e 29 settembre u.s.

La prego di gradire i migliori saluti.

(G. Natta)

N. 1 allegato

375

5 Ottobre 1955

10 Mont.

Egr. Ing. G. Perrillo, Direttore
Istituto di Ricerche "GDonegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto i due campioni di polibutilene da Lei gentilmente inviatici in data 29/9, e La ringrazio vivamente.

La ringrazio anche di aver predisposto l'invio di un campione di cloroprene, come Ci comunica nella Sua lettera del 29/9, ma desidero informarLa che, fino ad ora non abbiamo ricevuto detto campione.

La prego di gradire i miei migliori saluti.

Giulio Natta

P.S. - La ringrazio anche di avermi inviato il resoconto della riunione tenutasi presso SERC il 28/9/1955.

326

27 Settembre 1955

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Domegan
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto per i due campioni di tetraioduro e tetrabromuro di titanio da Lei gentilmente inviatoci, e La prego di gradire i migliori saluti.

Giulio Natta

415 bis

OG/ai

23/9/1955

10 Mont.

SITUAZIONE TRICLORURO DI TITANIO

Impianto esistente

Si allega lo schema dell'impianto.

Condizioni al reattore : p.es. H_2 2,5 mc/h
$TiCl_4$ 0,9 Kg/h
rapp. $H_2/TiCl_3$ 20-25
temp. ca. 900°C
resa di convers. 20-25%

Potenzialità : 3-5 Kg/giorno (con marcia continua di 24 h)

Inconvenienti : durata di una prova max 6 giorni, quindi fermata per ostruzioni al serpentino reattore.
Le ostruzioni sono dovute essenzialmente a Ti (N, C, O) provenienti da :
- idrocarburi contenuti nell'idrogeno
- azoto nello stesso
- CO-CO_2-comp.organici contenuti nel $TiCl_4$
- umidità dall'apparecchiatura (all'avviamento)

Gli inconvenienti aumentano nelle marce successive al lavaggio del reattore.

Impianto futuro

Da costruirsi entro

Potenzialità prevista : 100 Kg/settimana

Varianti rispetto all'impianto attuale :
- Reattore verticale
- Saturatore in colonna

Impurezze dei reagenti

Idrogeno (della fabbrica Azoto) : O_2 = 0,2%
N_2 = 1,2%
CCl_4 e sat. = 0,2%

Idrogeno (elettrolitico) : O_2 = 0,4%
N_2 = 0,5%

Si preferisce l'idrogeno elettrolitico in quanto l'ossigeno viene eliminato su rame. Occasionalmente però occorre impiegare anche idrogeno da metano.

Durante fermate dell'impianto si eseguono lavaggi parziali con azoto : normalmente ci si assicura, alla rimessa in marcia, che il gas sia al titolo voluto : leggere escursioni in azoto in più sono però sempre possibili, specialmente durante i turni di notte.

Tetracloruro : Si impiega il tetracloruro destinato al titanio. Eventualmente anche $TiCl_4$ con leggera impurezza di ferro (0,01 max). Si reimpiega poi sempre il $TiCl_4$ di riciclo.

Impurezze nel prodotto

Impurezze estranee : ruggine, scorie di saldatura, sabbia etd.

Impurezze dalla reazione di tipo metallico - Ti(N, O, C) per le ragioni anzidette.

Impurezze di dicloruro - Riteniamo che la maggior parte dell'insolubile in butanolo sia dovuto al $TiCl_2$ (da accertare la sua insolubilità in butanolo), che può sciogliersi parzialmente in seguito all'ossidazione. In tal caso il saggio con butanolo non sarebbe indicativo delle impurezze.

Impurezze dovute a ossidazione - E' possibile che durante l'imballaggio, il trasporto, la conservazione, il tricloruro prenda aria. In tal caso si forma ossido e tetracloruro (ossicloruri).

Miglioramenti possibili

Per la continuità della produzione : reattore verticale.

Per la regolarità della alimentazione e l'essiccamento : saturatori in colonna.

Per la purezza del prodotto : si tratta soltanto di effettuare la più accurata sorveglianza ai reagenti.
Eventuale sostituzione dei fusti con altri di acciaio inox.

Distinte spedizioni tricloruro

		Res.	Data	gr
2	(A - B - C - D)	0,5%	3/5	1240
3	(A - B)		4/5	1110
4	(A - B - C - D)	0,96%	9/5	2600
5	(A - B)	1,9%	16/5	1775
6	(A - B)	5,8%	18/5	800
5	(C)	1,9%	23/5	800
7	(A - B - C)		23/5	2230
8	(A - B - C)	0,8%	24/5	1920
9	(B - C - E - F)	3,13%	27/5	2195
10	(A - B - C - D)		6/6	2780
11	(A - B)	2,5%	7/6	930
12	A	1,2%	13/6	7000 (*)
12	B (al Politecnico)	1,2%	13/6	3700 (*)
18	(A - B - C - D)	2,7%	21/6	5000 (*) 4500 (*) 800 800
19	(A - B)	2,34%	5/7	4300 (*) 4900 (*)
20	(A - B - D)	1,6%	25/7	5800 (*) 5000 (*) 4100 (*)

Le preparazioni de 2 e 5 sono state eseguite con idrogeno in ciclo aperto.

Le spedizioni contrassegnate con (*) sono state effettuate in fusti di ferro.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

410
10 Mont.

Nucleo SERE
ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 22/9/1955

ESPRESSO

Oggetto:

Egregio Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico Vs. Ns. LC/ml

MILANO

e p.c. SERE

Come d'accordo, Le comunichiamo i primi risultati ottenuti nella polimerizzazione del butilene in presenza di idrogeno.
Sono state fatte due prove parallele nelle seguenti condizioni :

Solvente : 750 cc di benzolo
Catalizzatore : $Al(Et)_3$ 0,2 Mole - $TiCl_3$ 0,1 Mole
Temperatura : 70°
Durata : 12 ore
Butileni totali : gr 750 al 60% circa di butene-1.

Una di queste prove (B 72) è stata eseguita in presenza di 10 atm di idrogeno: si sono ottenuti gr 136 di polimero avente un P.M. 28.500 ($[\eta]$ = 0,93) con una conversione del 18% circa.

L'altra prova (B 73), eseguita in assenza di idrogeno, ha fornito 404 gr di polimero a P.M. 59.000 ($[\eta]$ = 1,49) con una conversione del 54% circa.

Appare evidente che la presenza di idrogeno, a parità di altre condizioni, causa un sensibile abbassamento del P.M., mentre anche la conversione, o almeno la velocità di reazione, diminuisce notevolmente.

Le estrazioni sui polimeri ottenuti sono tuttora in corso.

Nei primi giorni della prossima settimana potremo comunicare anche i risultati definitivi delle prove con idrogeno e isobutilene.

La preghiamo di gradire i ns. più distinti saluti.

233

9 Settembre 1955

Marullo

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Sono veramente spiacente di disturbarLa ancora una volta, ma per lavori in corso, avremmo urgente bisogno di circa 200 g di pentacloruro di molibdeno.

Le sarei molto grato se potesse gentilmente procurarcelo, come ha già fatto precedentemente.

Mi scusi per il disturbo e voglia gradire, insieme ad infiniti ringraziamenti, i migliori saluti.

Giulio Natta

7 Settembre 1955

Egr. Ihg. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto il campione di vinilfurano da Lei gentilmente inviatoci e La ringrazio sentitamente.

Approfitto ancora della Sua gentilezza chiedendoLe se potesse farmi inviare 200 gr di polibutilene da cui sia possibilmente già stato asportato l'estratto etereo. Se non ne disponesse, potrebbe servirci anche ½ Kg di polibutilene greggio, dato che abbiamo una certa urgenza di finire alcune prove.

Grazie ancora e mi scusi per il disturbo. La prego di gradire i migliori saluti.

Giulio Natta

Inviati anche [illegible]
[illegible]

145

30 Luglio 1955

Egr. Ing. G. Merullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto il campione di silicagel + 5% V_2O_5 e La ringrazio molto.

I migliori saluti.

Prof. Natta

(2)

18 Luglio 1955

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani
N O V A R A

EgregioIIngegnere,

Per alcune prove che abbiamo in programma, ci occorrono circa gr 100 di molibdeno tricloruro. Le sarei infinitamente grato se volesse cortesemente procurarceli, come ha già fatto per gli altri sali che ci ha inviato recentemente.

Se la preparazione dovesse richiedere molto tempo, potrebbe inviarci il prodotto anche a piccoli quantitativi (10-15 gr per volta) man mano che viene preparato senza attendere che siano pronti tutti i cento grammi richiesti. In tal modo saremmo in grado di cominciare prima il nostro lavoro.

RingraziandoLa anticipatamente, La prego di gradire i miglior saluti.

Giulio Natta

14 Luglio 1955

Egr. Ing. G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le unisco copia di una lettera che ho inviato all'Ing. Giustiniani, riguardo alla nota del Dr.Lanzavecchia sull'apparecchiatura per raggi X.

I migliori saluti.

Giulio Natta

N.1 allegato

2 Luglio 195

Egr. Ing. G. Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G. Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Abbiamo provveduto a preparare la bombolina contenente il monobromuro di alluminio dietile per il Dott. Longiave, che Vi spediremo con il corriere che ci indicherete.

Poichè vorremmo estendere lo studio dei nuovi metodi di polimerizzazione a composti vinilici eterociclici, Le sarei grato se potesse fornirci anche piccole quantità di tali composti nel caso che Lei ne avesse a disposizione. In particolare ci interesserebbero:

vinil pirrolo
vinil furano
vinil carbazolo
vinil pirrolidone

Grazie e cordiali saluti.

Giulio Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 30 Aprile 1955

Oggetto:

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Vs. Ns. TiCl3

Egregio Professore,

Mi pregio inviarLe n° 3 campioni provenienti dalla preparazione che indichiamo col numero 1.

Il primo di questi campioni presenta una lieve ossidazione, inconveniente che non si è verificato nel caso degli altri due. Questa preparazione è stata effettuata con idrogeno in ciclo aperto con l'impianto quale fu allestito dopo alcune modifiche al reattore, e pertanto abbiamo riscontrato poche impurezze estranee, non dovute però a composti di titanio (azoturo, carburo).

Continueremo la lavorazione nelle stesse condizioni di marcia nei prossimi giorni : i prodotti che successivamente Le campioneremo da queste preparazioni non dovranno quindi presentare gli inconvenienti lamentati nella prima marcia di avviamento.

Per quanto concerne le prove di sublimazione del tricloruro inquinato per azoturo, di cui Le avevo fatto cenno in precedenza, desidererei sapere se la presenza di bicloruro di titanio, formatosi per disproporzionamento, presenta inconvenienti per la catalisi.

Gradisca distinti saluti.

(G. Marullo)

13.5.1955

Egr. Ing. G.Marullo
Direttore Istitute di Ricerche "G.Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Nell'ultima riunione dei capi settore della Società Montecatini, Lei accennò al fatto che nel Suo Istituto era preparato l'acido tereftalico puro per ossidazione diretta (senza impiego di acido nitrico).

Per alcune prove effettuate nel nostro Istituto, sulla perossidazione del cumene e di altri idrocarburi aromatici, avevamo osservato che l'acido tereftalico purissimo presenta sorprendenti proprietà di inibire la rottura della reazione a catena di ossidazione. Le prime prove, riuscite molto bene, furono effettuate con un acido purissimo di provenienza americana e svizzera, mentre ultimamente gli acidi tereftalici datici dal SEPI e dal SEID non erano sufficientemente puri per essere usati come catalizzatori, ed erano difficilmente purificabili.

Le sarei molto grato se Lei potesse inviarmi un centinaio di grammi del Suo acido tereftalico, per provare se è adatto per le nostre prove. Se non ha l'acido tereftalico ma solo l'estere metilico, possiamo saponificarlo noi. Ci interessa esclusivamente il composto "para" perchè i miei assistenti sono del parere che la presenza di isomeri orto o meta siano nocive.

RingraziandoLa anticipatamente, Le invio i migliori saluti.

G.NATTA

13 Maggio 1955

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se Lei potesse farci inviare uno o due Kg di metilviniletere. Con quello inviatoci in precedenza, avevamo preparato dei polimeri cristallini che vorremmo preparare in quantità maggiori.

Le rimandiamo la bomboletta che è di Vostra proprietà ma La pregherei di far verificare la tenuta, perchè abbiamo l'impressione che la valvola perda leggermente.

Grazie e molti cordiali saluti.

G.Natta

18 maggio 1955

Egr.Ing. G.Marullo
Direttore Istituto Ricerche Donegani
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La prego di scusarmi se mi permetto di sollecitarLe l'invio del tricloruro di titanio che già ebbi occasione di chiederLe con la mia lettera del 22 aprile 1955. Si tratta del campione che dovrebbe essere di tipo ben definito della massima purezza possibile perchè occorre per una serie di prove sistematiche comparative di carattere cinetico.

RingraziandoLa Le invio cordiali saluti

(G.Natta)

27 Maggio 1955

Egr. Ing. G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto le Sue due lettere del 18 e del 21 c.m. e Le ringrazio dell'invio del tetraisopropiltitanato.

Per quello che riguarda l'acido tereftalico, appena saranno finite alcune prove in corso, e cioè la settimana prossima, inizieremo le prove con l'acido tereftalico che abbiamo ottenuto dall'estere dimetilico inviatoci dal Suo Istituto. Sarà nostra premura di comunicarLe l'esito di tali prove e chiederLe eventualmente di far preparare dell'estere partendo dal para-xilolo puro.

Le sarei inoltre molto grato se potesse farmi inviare un centinaio di grammi dei seguenti prodotti: $MoCl_3$, $MoCl_5$, $ZrCl_3$, $CrCl_3$ e VCl_3.

Mi scusi se approfitto sempre della Sua gentilezza. Ringraziandola vivamente, La prego di gradire i miei migliori saluti.

G.Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 21/5/1955

Oggetto:

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Vs. Ns.

Egregio Professore,

riferendomi a quanto mi ha precisato nella Sua del 13 u.s. circa l'uso di acido tereftalico quale catalizzatore nella perossidazione del cumene, Le comunico che il dimetiltereftalato da noi preparato proviene dall'ossidazione di p-xilolo commerciale (Oronite) e quindi non è da escludere la presenza di isomeri.

Se le Sue prove non dovessero dare i risultati sperati si potrebbe preparare dell'estere partendo da p-xilolo puro che dovrà essere approvvigionato, non disponendone attualmente il nostro Istituto.

In attesa di Sue precisazioni, La prego gradire i miei migliori saluti.

(G. Marullo)

22 aprile 1955

Egr. Ing. G. Marullo
Direttore Istituto di Ricerche Donegan
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Facendo seguito al colloquio di ieri La informo che ci occorrerebbe una certa quantità di tricloruro di titanio di tipo ben definito (possibilmente almeno 1 Kg) per poter fare tutta una serie di prove sistematiche con lo stesso prodotto e Le sarei grato se potesse farmelo avere con una certa sollecitudine.

Come Le ho già accennato preferiremmo di poter disporre di un prodotto il più possibile esente di altri composti del titanio.

RingraziandoLa, Le invio i miei più cordiali saluti.

G. Natta

14 aprile 1955

Egr. Ing. Gerlando Marullo
Direttore Istituto di Ricerche "Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se mi potesse far avere un po' di esacloruro di tungsteno, se ne dispone. Me ne basterebbe anche una piccola quantità: 30-40 g.

Ringraziando Le in anticipo, Le invio i migliori saluti

(G.Natta)

4 Aprile 1955

Egr. Ing.G.Marullo
Direttore
Istituto Ricerche "G.Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto il campione di 850 gr di cloruro di vanadio e La ringrazio sentitamente.

Le sarei molto grato se potesse inviarmi 200 gr per ciascuno dei seguenti prodotti :

2 - clorobutadiene, monovinilacetilene e divinilacetilene.

Ringraziandola anticipatamente, La prego di gradire i miei migliori saluti.

G.Natta

2 aprile 1955

Spett. Istituto Donegani
all'attenzione della Dr.a Nebbia
N O V A R A

A mezzo del nostro Dr. Gambera Vi abbiamo inviato N. 6 campioni sui quali Vi preghiamo di eseguire le analisi per ciascuno di essi indicate.

Con i migliori saluti

p.il Direttore dell'Istituto

16 Marzo 1955

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La informo che ho ricevuto sia il tetrabromuro che il tetraioduro di titanio e La ringrazio infinitamente. La prego di scusarmi per il disturbo che sempre Le dò, ma avrei bisogno ancora di un pò di VCl_4 e Le sarei molto grato se Lei potesse inviarmelo appena possibile.

RingraziandoLa anticipatamente, Le invio i miei migliori saluti.

G.Natta

14 Marzo 1955

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse inviarmi, con la massima sollecitudine possibile, g 500 di tricloruro di titanio. Se però ne avesse pronta una piccola quantità potrebbe intanto mandarmi quello che ha e far seguire poi l'invio del rimanente quantitativo.

Misscusi se continuo ad approfittare della Sua gentilezza, ma siamo rimasti con pochissimo tricloruro di titanio e temo di dover interrompere dei lavori piuttosto importanti ed urgenti.

Con i migliori saluti e vivi ringraziamenti.

G.NATTA

28 Febbraio 1955

Egr. Ing. G.Marullo - Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sono molto grato di avermi inviato con tanta premura la spugna di titanio che Le avevo richiesto, e La ringrazio anche per quanto potrà fare per il tetrabromuro ed il tetraioduto di titanio.

Molti cordiali saluti.

G.Natta

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 22/2/1955

Oggetto:

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Vs. No. NL/ai

Egregio Professore,

Le inviamo gli ultimi due prodotti, preparati per Lei dai nostri laboratori : l'allilpentene-2 preparato da acroleina e l'allilcicloesene-2 da cicloesanolo.

Dei due prodotti, non descritti in letteratura, Le inviamo le caratteristiche :

1) Allilpentene-2 : p.eb. 117,4
$D_{16°} = 0,7450$
$n_D^{20} = 1,4268$

2) Allilcicloesene-2 : p.eb. 65-66°/40 mm (148-149°)
$D_{16°} = 0,8350$
$n_D^{20} = 1,4675$

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

286
Mercalli

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 31/8/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

Le invio, come da Sua richiesta del 2/7/55, il vinilfurano da noi preparato.

Il prodotto, ottenuto da distillazione in corrente di vapore, è stato posto su Na_2SO_4 ed è stato stabilizzato con idrochinone.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

196

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 22/7/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

come d'accordo, mi pregio inviarLe cc 300 di Silicagel + 5% V_2O_5.

A giorni Le invierò il campione di silice-allumina.

Distinti saluti.

(G.Marullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

212
/Iranullo

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 28/7/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Molibdeno cloruro

Comé da Sua richiesta del 18 corrente, Le inviamo un campione di cloruro di molibdeno della seguente analisi: Mo 54% - Cl 29%.

Poichè si tratta di ossicloruro, abbiamo iniziato una nuova preparazione per $MoCl_3$ puro.

Distinti saluti.

p il Direttore

ÒG/ml

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2000 - 5-55

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

135

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 14/7/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

come da accordo mi pregio inviarLe cc 300 di catalizzatore al molibdato di ferro.

A fine settimana Le invierò gli altri due campioni: silice-V205 e silice-allumina 10%.

Distinti saluti.

(G.Marullo)

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
. MILANO

186

Novara, 20/7/1955

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,
Nucleo SERE

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

ci pregiamo inviarLe il rapporto n° 3 su : "Polverizzazione dell'alluminio per reazioni alluminorganiche".

Distinti saluti.

1 all/

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

(140)

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 4/7/1955

Nucleo SERE

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di

Milano

Egregio Professore,

ci pregiamo inviarLe il rapporto sulla missione svolta dal dott. Longiave presso il Politecnico di Milano e il Laboratorio SEID di Ferrara.

Le alleghiamo pure un breve rapporto sul lavoro eseguito dal Nucleo Polimeri Isotattici nella settimana 27/6 - 2/7/55.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

159

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 16/7/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

il sig. ing. Giustiniani mi ha comunicato ieri sera che egli consente all'acquisto dell'apparecchiatura a raggi X per indagini microstrutturali.

Stamani ricevo, poi, la gradita Sua del 14 u.s. di cui La ringrazio.

Le sarei quindi grato se Ella volesse concedere al dott. Lanzavecchia l'autorizzazione a venire a Novara per definire con me la richiesta di approvvigionamento del materiale, richiesta che lo stesso dott. Lanzavecchia, al suo ritorno a Novara, sottoporrà alla Sua approvazione.

Con ringraziamenti anticipati voglia gradire, Egregio Professore, i miei migliori saluti.

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(AS) - 2000 - 5-55

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

(149)

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 4/7/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

Egregio Professore,

nel ringraziarLa per aver fatto riempire la nostra bomboletta con il cloruro di alluminio dietile, La prego di farLa spedire a Novara a mezzo Corriere Chiesa con recapito in Via Cernaglia, n° 7, telefono 632.678.

Distinti saluti.

(G. Marullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

81

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 15/6/1955

Chier.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

Vanadio tricloruro

Mi pregio inviarLe un campione di gr.140 di vanadio tricloruro ottenuto da tetra e ossitricloruro mediante riduzione con solfo.

Gradisca distinti saluti.

G. Morullo

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 1°/7/1955.

60 Marullo impressione

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di

Milano

Egregio Professore,

Mi pregio inviarLe un campione di Kg 1,400 di etere metilvinilico.

Gradisca i più distinti saluti.

G. Marullo

Camera di Commercio 46160 - Casella postale 189 - Telefoni 37-05 - 37-06 - 37-07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2008 - 9-54

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 8/6/1955

19

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Generale del Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

il dott. Longiave Le presenterà i ns. Dott/ri Lanzavecchia e Ceselli.

Il dott. Lanzavecchia è il nostro tecnico addetto ai raggi X che, secondo il desiderio dell'Ing. Giustiniani, viene a Milano per essere messo a contatto con i tecnici del Suo Laboratorio.

Distinti saluti.

(G.Marullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 7/6/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

Mi pregio inviarLe un campione di gr.100 circa di pentacloruro di molibdeno.

Gli altri cloruri richiesti sono in corso di preparazione.

Gradisca distinti saluti.

(G. Merullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 29/4/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

Le invio un campione di gr. 100 di cloruro di tungsteno preparato per clorurazione di W ridotto da acido tungstico. Si tratta di un grezzo di clorurazione che potrà eventualmente essere ottenuto puro per distillazione.

Gradisca distinti saluti.

WCl_6

WCl_4 ?

(G. Morullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 21/5/1955

Marullo

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

in risposta alla pregiata Sua del 18 corr. Le assicuriamo per la entrante settimana un campione di tricloruro di titanio alla massima purezza consentitaci.

La prego gradire distintissimi saluti.

(G. Marullo)

Camera di Commercio 48160 - Casella postale 189 - Telefoni 37-05 - 37-06 - 37-07
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2000 9-54

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 4/5/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

in data odierna abbiamo inviato direttamente al SEID n° 2 campioni (contrassegnati 3a-3b), per complessivi gr 1100, di titanio tricloruro identico, se non migliore, a quello speditoLe ieri.

Distinti saluti.

(G. Marullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 3/5/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di

Milano

Egregio Professore :

Titanio tricloruro

mi pregio inviarLe n° 4 campioni contrassegnati coi numeri 2a - 2b - 2c - 2d per complessivi 1240 gr, provenienti da preparazione di $TiCl_3$ effettuata con idrogeno in ciclo aperto.

Gradisca distinti saluti.

(G. Marullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara 24/3/1955

Spett.
Istituto Chimica Industriale
Sez. "Z" Politecnico di

Milano

all'attenzione del Sig. Dott. Mazzanti

TITANIO TETRACLORURO

Vi inviamo un campione di titanio tetracloruro t.p., come da richiesta dell'Ing. Racagni.

Distinti saluti.

il Direttore

OG/ml

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 18/5/1955

Chior.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimico
Industriale del Politecnico di

Milano

Chiarissimo Professore,

come da Sua richiesta, mi pregio inviarLe Kg. 1 di tetraisopropiltitanato.

Seguirà al più presto l'invio del tetrapropiltitanato.

Distinti saluti.

(G. Morullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara 28/3/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

Le invio un campione di 850 grammi di cloruro di vanadio al titolo di circa 95%.

Gradisca distinti saluti.

(G. Morullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara 22/3/1955

Chia/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Tricloruro di Titanio

Le invio a mezzo del dott. Orsenigo gr 300 di tricloruro di titanio.

Lo stesso dott. Orsenigo si accorderà con Lei circa l'invio di cloruro di vanadio.

Distinti saluti.

(G.Marullo)

23 Marzo 1955

Egr.Ing.G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La riggrazio dei 300 g di tricloruro di titanio che mi ha gentilmente inviato a mezzo del Dott.Orsenigo.

Molti cordiali saluti.

(G.Natta)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara 11/3/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Chiarissimo Professore,

Le invio un campione di titanio tetrabromuro (gr. 40) purificato per distillazione.

Gradisca distinti saluti.

(G. Marullo)

P.S. In assenza dell'Ing. Marullo la lettera Le viene spedita in data 18/3/1955.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 23/2/1955

Chia/mo Signor
Prof. G.Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Come da Sua richiesta in data 18 Febbraio, Le invio (a mezzo campione senza valore) gr 100 circa di spugna di titanio.

Per quel che riguarda il tetrabromuro ed il tetraioduro, mi riservo di esserLe preciso tra qualche giorno.

Cordiali saluti.

(G.Marullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 2/2/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Chiarissimo Professore,

come da Sua richiesta, Le invio un campione di 120 gr di 2-vinilfurano stabilizzato con idrochinone.

Seguirà, entro qualche giorno, l'1-4 esadiene.

Gradisca distinti saluti.

(D. Costabello)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 1/2/1955

Chia/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di

Milano

Chiarissimo Professore,

Le invio altri 5,3 kg di pentandiolo 2,4.

Abbiamo pertanto provveduto a preparare tutto il quantitativo da Lei richiestoci.

Distinti saluti.

(D.Costabello)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 28/1/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di

Milano

Egregio Professore,

Le invio altri Kg. 3,100 di pentandiolo-2,4 distillato.

Gradisca i migliori saluti.

(G. Marullo)

1 Febbraio 1955

Egr. Ing. G.MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N o v a r a

Egregio Ingegnere,

Con riferimento alla Sua lettera del 28.1, Le confermo di aver ricevuto Kg 3,100 di pentanolo-2,4 distillato e La ringrazio vivamente della Sua gentilezza.

Molti cordiali saluti.

G.Natta

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 27/1/1955

Chia/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di

Milano

Come da Sua richiesta del 17 corr., Le inviamo in data odierna kg 2 di cloruro di allile.

Distinti saluti.

LC/ml

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 27/1/1955

Chia/mo Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

Le inviamo 250 gr di 2-metil-5-vinilpiridina stabilizzata con circa 0,1% di idrochinone.

Distinti saluti.

CG/ml

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara 25/1/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

Le invio i primi 2 Kg e mezzo della partita di 10 Kg di pentandiolo da Lei richiestimi con la pregiata Sua del 7 corrente.

Successivamente, al più presto, Le invierò il rimanente, attualmente in distillazione.

Le ricambio cordiali saluti.

(G. Marullo)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/1/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto Chimico
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

In data 13 corrente Le abbiamo rimesso un campione di 250 gr di cloruro di molibdeno (tri- e pentacloruro di molibdeno).

Ci riserviamo di inviarLe al più presto ulteriori quantitativi di cloruri di molibdeno e di vanadio.

Con i migliori saluti.

Il Direttore

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 18/1/1955

Chia/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

rispondo alla pregiata Sua del 13 corr. per comunicarLe che ho consegnato ieri al Suo indirizzo kg 0,5 di esametilendiammina, da Lei richiestami.

Cordiali saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 4/2/1955

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di

Milano

Chiarissimo Professore,

come da accordi telefonici Le invio i primi 40 gr di 1,4-esadiene. Mercoledì prossimo, 9 corrente, spero di poterLe inviare un altro piccolo quantitativo dello stesso prodotto.

Provvedo inoltre a farLe inviare un campione di Kg 3,65 di ossitricloruro di vanadio $VOCl_3$ puro (titolo 99,9%).

Gradisca distinti saluti.

(D. Costabello)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara 30/12/1954

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto Chimico
Industriale del Politecnico di

Milano

Egregio Professore,

Le facciamo avere, a mezzo del ns. Prof. Baroni, gr. 750 di pentandiolo ottenuto per idrogenazione dell' acetilacetone.

Distinti saluti.

il Direttore

BA/ml

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara 21/12/1954

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto Chimico
Industriale del Politecnico di

Milano

Le facciamo avere, a mezzo del ns. prof. Baroni, gr. 400 circa di 4-metilpentandiene ottenuto per separazione mediante anidride maleica dalla miscela dei dieni quale si ottiene per disidratazione del glicole corrispondente.

Distinti saluti.

Il Direttore

18 Febbraio 1955

Egr. Ing. G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se potesse inviarmi g 100 di titanio metallico e, se fosse possibile, anche 10-20 g di titanio tetrabromuro e titanio tetraioduro.

Mi scusi se approfitto ancora della Sua gentilezza. RingraziandoLa anticipatamente, Le invio molti cordiali saluti.

G.Natta

3 Febbraio 1955

Egr. Dott. D. Costabello
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
N O V A R A

Egregio Dottore,

Ho ricevuto la Sue lettere del 1 e del 2 Febbraio e La ringrazio di avermi inviato il 2-vinilfurano e l'altro quantitativo di pentandiolo 2,4.

La sarei molto grato se potesse accelerare la preparazione e l'invio dell'1-4 esadiene, che ci interessa in questo momento più di ogni altra cosa.

RingraziandoLa ancora, Le invio i migliori saluti.

G.Natta

3 Febbraio 1955

Egr. Ing. G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ricevo appena oggi la Sua lettera del 27.1.1955, di cui La ringrazio. La causa del titardo è dovuta all'indirizzo incompleto. Per evitare questi inconvenienti, La pregherei di completare l'indirizzo del Politecnico con l'indicazione della piązza.

I migliori saluti.

G.NATTA

25 Gennaio 1955

Egr. Ing? G.Marzillo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Le sarei molto grato se Lei potesse inviarmi con sollecitudine, un campione di 500 g di vinilpiridina (oppure di metilvinilpiridina in mancanza di vinilpiridina)

Grazie infinite e molti cordiali saluti,

G.NATTA

17 Gennaio 1955

Egr. Ing. G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N O V A R A

Caro Ingegnere,

non oserei disturbarLa ancora se non fosse l'ingegner Giustiniani a incoraggiarmi.

Per la continuazione di alcune nostre ricerche ci occorrerebbe una certa quantità di cloruro di allile. Poichè tale prodotto è in vendita presso Carlo Erba, ad un prezzo molto alto (L. 11.000.= al Kg), Le sarei grato se ce ne potesse fornire 2-3 Kg qualora lei ne disponesse.

Colgo l'occasione per ringraziarLa sentitamente del cloruro di molibdeno e dell'esametilendiammina che Lei mi ha gentilmente inviato.

Molti cordiali saluti.

G.Natta

7 Gennaio 1955

Egr. Ing. G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

La ringrazio molto del campione di g 750 di pentandiolo che Lei gentilmente mi ha inviato e che abbiamo già trasformato in pentadiene. Poichè i risultati ottenuti sono soddisfacenti, Le saremmo molto grati se Lei potesse provvedere a far preparare circa Kg 10 dippentandiolo. La pregherei di inviarci il prodotto man mano che è disponibile anche se è in piccoli quantitativi per volta.

Ringraziamenti vivissimi e cordiali saluti.

G.NATTA

20 Dicembre 1954

Egr. Ing. G.Marullo, Direttor
Istituto di Ricerche "Donegar
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Facendo seguito al colloquio odierno con l'Ing. Giustiniani, La ringrazio per il Suo gentile interessamento per la preparazione del 2-4-pentandiolo.

Il metodo di preparazione che riteniamo più conveniente è quello della idrogenazione dell'acetilacetone, prodotto che si trova in commercio (Erba, Merck, ecc.). Poichè si tratta di un prodotto che è venduto ad un prezzo assai alto (circa 15.000.= Lire al Kg) veda Lei se non convenga preparare a Novara anche l'acetilacetone con i metodi noti da acetone e anidride acetica in presenza di cloruro di alluminio e fluoruro di boro.

Siccome si tratta di un problema che riveste per noi carattere di urgenza, forse può convenirLe limitare l'acquisto ad un piccolo quantitativo corrispondente alla prima operazione di idrogenazione.

Colgo l'occasione per inviarLe i più cordiali auguri per le prossime feste.

(G.Natta)

15 Dicembre 1954

Egr. Ing. G.Marullo, Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Ho ricevuto la Sua gentile lettera del 10 u.s. nella quale Ella mi comunica tutte le preparazioni che sono in corso nel Suo Istituto per i prodotti che ci interessano. Le sono veramente grato per tutto il lavoro che sta svolgendo per me e La pregherei, se possibile, di accelerare soprattutto la preparazione dei cloruri di molibdeno che ci occorrono per il completamento di un brevetto che stiamo varando.

RingraziandoLa ancora sentitamente, La prego di gradire i miei migliori saluti.

G.NATTA

P.S. - Lo Stabilimento di Ferrara ha urgente bisogno di tricloruro di titanio. La prego perciò di mandare subito a Ferrara tutto il tricloruro di titanio di cui Lei dispone. Noi ne abbiamo in quantità sufficiente per le nostre prove di laboratorio a Milano per ancora almeno un mese.

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 10 Dicembre 1954

Oggetto:

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Vs. Ns.

Egregio Professore,

il dott. Lazzari sta cominciando a preparare isobutene da alcole isobutilico, in vista della produzione di alluminio triisobutile sotto pressione di idrogeno. Pertanto, non disponendo che di un'unica apparecchiatura, non sono ora in grado di poterLe fare preparare la miscela di 1- e di 2-buteni da butanolo normale, come da Lei richiestomi nel proscritto della gradita Sua del 6 corrente.

La dott.ssa Nebbia ha iniziato la preparazione dell'allilpentene-2 partendo da acroleina : successivamente preparerà l'allilcicloesene-3 partendo da aldeide cinnamica.

Il prof. Baroni sta preparando il 4-metil-1,3-pentandiene dall'alcole diacetonico attraverso il metilpentandiolo, disidratazione di quest'ultimo, e separazione finale dall'isomero 2-metil-1,3-pentandiene.

Il dott. Chiusoli ha in corso la preparazione dell'esadiene-1,4 a partire dal diidropirano già prodotto attraverso l'alcole furfurilico. Sta inoltre preparando il 2-vinilfurano.

L'etere metilvinilico verrà preparato al più presto dal dott. Dakli.

Il dott. Orsenigo ha già pronto il cloruro di zirconio grezzo, per cui è in corso la raffinazione. Ha pure in corso la preparazione dei cloruri di molibdeno. Quanto al cloruro di lantanio esamineremo l'estrazione dalla monazite.

Per i prezzi relativi ai cloruri di vanadio e di titanio invierò al più presto una nota al Settore Idrocarburi. Le farò preparare un maggiore quantitativo di cloruro di vanadio rispetto a quello già da Lei avuto.

Gradisca i miei migliori saluti.

(G. Marullo)

6 Dicembre 1954

Egr. Ing. G.MAMULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
N O V A R A

Caro Ingegnere,

Tra i sali che Lei mi ha inviato, il tetracloruro di vanadio è uno di quelli che ha fornito i migliori risultati. La pregherei di inviarmene un altro campione, in quantità possibilmente maggiore del precedente.

Gradirei inoltre che Lei esaminasse, per poi comunicarle al Settore Idrocarburi, il prezzo di costo orientativo del VCl_4 e VCl_3 in confronto al $TiCl_4$ e $TiCl_3$.

Grazie e cordiali saluti.

(G.Natta)

P.S. - Sarebbe possibile avere da Novara del butilene (miscela di 1- e 2-buteni) ottenuto per disidratazione di alcool butilico?

1 Dicembre 1954

Egr. Ing. G.MARULLO, Direttore
Istituto di Ricerche "Donegani"
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Per completare la serie di catalizzatori, da noi provati a scopo di ampliare la protezione dei brevetti, ci interesserebbe di poter avere una piccola quantità di cloruro di lantanio anidro (o, di altro metallo delle terrerrare diverso dal cerio). Sarebbe un eccessivo disturbo per Lei farmene preparare qualche decina o meglio un centinaio di grammi?

Grazie e molti cordiali saluti.

(G.NATTA)

25 Ottobre 1954

Egr.Ing.Gerlando Marullo
Istituto Donegani
N O V A R A

Egregio Ingegnere,

Con riferimento al colloquio avuto venerdì scorso Le sarei molto grato se potesse inviarci:

Kg 1 di tetracloruro di titanio puro

kg 0.5 di tricloruro di titanio

kg 0.5 di dicloruro di titanio

kg 0.5 di miscela di tetracloruro di titanio e di tricloruro di ferro quale viene ottenuta dall'attacco dell'ilmenite

Il tricloruro di titanio che abbiamo impiegato finora e che, si è rivelato attivo come catalizzatore era stato preparato secondo il procedimento descritto da: O.Ruff e F.Neumann in Zeitschrift fuer anorganische Chemie, 128, 81 (1923)

La ringrazio anticipatamente e Le invio i miei migliori saluti

(Prof.G.Natta)

14 Aprile 1954

Egr. Ing. G. Marullo
Direttore Istituto "Donegani"
Società Montecatini
Novara

Caro Ingegnere,

Confermando quanto già Le espressi a voce nell'ultimo incontro, Le sarei molto grato se Lei potesse inviarmi un certo quantitativo di butadiene (possibilmente 2 Kg.) della maggior purezza di cui Lei dispone.

Nel caso che avesse disponibile anche dell'isoprene, La pregherei vivamente di inviarmene qualche centinaia di grammi.

Colgo l'occasione per inviarLe , insieme ai migliori saluti, i miei auguri per la prossima Pasqua.

(Prof. G. Natta)

22 Marzo 1954

Dr. Ing. G. Marullo
Direttore Istituto "Donegani"
Società Montecatini
Novara

Egregio Ingegnere,

La ringrazio vivamente per il campione di isoprene da Lei gentilmente inviatoci con tanta premura. Tale prodotto ci serve per alcune prove orientative. In seguito noi probabilmente avremo bisogno di quantità maggiori di isoprene e Le saremo molto grati se Lei, che ha già messo a punto la preparazione di laboratorio, potrà fornircelo.

Molti cordiali saluti.

(Prof. G. Natta)

MONTECATINI
SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 18/3/1954

Oggetto:

Chiar.mo Prof.
Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

No.

Chiarissimo Professore,

come da disposizioni avute dall'ing. Giustiniani, Le invio una bottiglietta contenente 100 gr. di isoprene.

Cordiali saluti.

(ing.G. Morullo)

ISMO 3 (A4) - 500 - 1-54

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara 11/11/1954

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

Milano

Egregio Professore,

domani il ns. dr. Orsenigo Le porterà un campione da 500 gr di tricloruro di titanio. Per il dicloruro provvederemo al più presto a preparargliele dopo che avrà precisato il minimo quantitativo da Lei desiderato, dato che si tratta di prodotto di delicata preparazione.

Circa gli altri cloruri anidri da Lei richiesti Le potrò far preparare al più presto quelli relativi allo zirconio, al cromo, al vanadio, al molibdeno e al cerio.

Con tutta probabilità il tetracloruro e l'esafluoruro di uranio potranno essere forniti dal CISE.

Le contraccambio cordiali saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara 28/10/1954

Chiar.mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto Chimico
Industriale del Politecnico di

Milano

Le inviamo, a mezzo dott. Porri, n° 2 campioni di circa 1 Kg ciascuno di tetracloruro di titanio puro e tetracloruro di titanio grezzo contenente cloruro ferrico quale si ottiene da clorurazione dell'ilmenite.

Successivamente Le invieremo i quantitativi richiesti di titanio tricloruro e dicloruro che prepareremo nei prossimi giorni.

Distinti saluti.

Il Direttore

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 56.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 18/5/1954

Chiar.mo Prof.
Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

A mezzo del sig. dott. Satta Le inviamo, come d'accordo, Kg. 2 di acrilato di metile.

Distinti saluti.

il Direttore

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 56.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 10.5.1954

Egr. Signor
Prof. G.Natta
Istituto di Chimica Industriale
Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

abbiamo spedito oggi una bombola di butadiene americana, contenente 6,5 kg. di butadiene al 99%, e La preghiamo di restituirci la bombola appena vuota.

Al momento non abbiamo disponibile l'isoprene, però pensiamo di preparare qualche centinaia di grammi nei prossimi giorni.

Coi migliori saluti.

Ing. ... Marullo

Il Direttore

Tel. Egregio Ingegnere

Ricevo la Sua ~~[illegible]~~ quella lettera del 10.6.54 e l'ringrazio vivamente per la Sua cortesia. Cordiali saluti

Cam. di Commercio 48164 - Casella postale 189 - Telefono 3705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

11 Febbraio 1954

Dott. Ing. G. Marullo
Istituto di Ricerche
G. Donegani
NOVARA

Egregio Ingegnere,

La ringrazio sentitamente dei 2 Kg. di acrilato di metile da Lei gentilmente inviatomi tramite il Dr. Mazzanti.

Gradisca cordiali saluti.

(Prof. G. Natta)

POLITECNICO MILANO

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE

Milano, 4 gennaio 1954

Piazza Leonardo da Vinci - Telef. 292-125 - 292-126

Istituto di Ricerche "G.Donegani"

Novara

Vi ringrazio per ~~il compimento di~~ l'invio la V/ lettera del 24 Dic. nonché per il compimento di

~~Ho ricevuto~~ gr.500 di 1,4 dicloro-2-butene ~~e vi ringrazio sentitamente.~~ da voi gentilmente inviatoci.

Vi Ricambi~~ando~~ i ~~vostri~~ migliori auguri, ~~vi invio cordiali saluti.~~ e saluti

(Prof.G.Natta)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 56.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 9/2/1954

Chia.mo Prof.
Giulio Natta
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico di
Milano

Charissimo Professore,

A mezzo del Vs. dott. Mazzanti, Le ho inviato ieri i 2 Kg. di acrilato di metile che tempo fa mi aveva richiesto.

Gradisca cordiali saluti.

Cam. di Commercio 48164 - Casella postale 189 - Telefono 3705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 24/12/1953

Egregio Signor
Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di

Milano

Come da Sua richiesta, Le inviamo gr. 500 di 1,4 dicloro-2-butene.

Approfittiamo dell'occasione per porgerLe i ns. migliori auguri per le prossime feste.

Cordiali saluti.

Il Direttore

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 56.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 26/6/1953

XXVIII

Ch.mo Prof. Giulio NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

Le comunico che abbiamo oggi provveduto ad inviarLe, a mezzo corriere Chiesa, una bombolette contenente circa gr 500 di butadiene.

Gradisca i miei migliori saluti.

Cam. di Comm. 48164 - Casella postale 189 - Telefoni 3526 - 3527 - 3528 - 1854
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 48.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 26/3/1952

Chia/mo
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

La ringrazio molto della gradita Sua del 18 u.s. relativa alla preparazione dell'alcole allilico da propilene.

Vado a raccogliere i dati della letteratura tecnica per potere inquadrare il problema.

Gradisca distintissimi saluti.

*

Mar/ml

PROGRAMMA DI ATTIVITA' PER IL 1954

In questo capitolo tracciamo a linee orientative il programma di attività che l'Istituto si propone di sviluppare durante il 1954 nei vari settori di ricerca.

-- --

DERIVATI DEL METANO E PARAFFINE INFERIORI

1°) Acido cianidrico -

a) A completamento di quanto già studiato negli anni precedenti rimane da verificare le migliorie realizzabili, effettuando la sintesi con processo esotermico a mezzo di un bruciatore sotto pressione.

b) Continuare lo studio del processo endotermico per realizzare un forno pilota termoelettrico, non appena sarà reperito un materiale ceramico che offra una adatta porosità per permetterne il ricoprimento con un velo di platino - catalizzatore - e buone aderenze durante l'esercizio.

2°) Percloroetilene -

Verrà studiata, nell'impianto pilota di clorurazione del metano opportunamente modificato, la produzione di tetracloroetilene da metano e cloro, già messa a punto nel 1953 in prove di laboratorio.

Lo studio è richiesto dalla Scientific Design Co., per una applicazione industriale negli U.S.A.

3°) Nitroparaffine -

Oltre alla ripresa dello studio sul nitrometano, iniziato nel 1952 e quindi interrotto, si affronterà il problema in senso più generale, per verificare p.es. le possibilità di nitrazione degli idrocarburi paraffi

nici C_3 e C_4 e successive idrolisi per preparare i relativi acidi grassi e solfato di idrossilammina solido come sottoprodotto.

4°) Ossidazione paraffine -

Verrà intrapreso uno studio per l'ossidazione delle paraffine inferiori (metano, propano, butano), principalmente allo scopo di ottenerne aldeidi. Lo studio verrà integrato da altro per l'utilizzazione delle aldeidi così ottenute nella produzione, su nuove basi, della pentaeritrite, interessante sostituto della glicerina nelle resine alchidiche, e di suoi esteri per plastificanti.

--- ---

DERIVATI DEL CO

1°) Acrilato di metile -

Il nuovo processo catalitico di produzione economica dell'acrilato di metile da acetilene, CO e metanolo, già ampiamente studiato su piccola scala nel 1953, sarà sottoposto a notevole impulso trasferendone al più presto l'attività in impianto pilota.

--- ---

DERIVATI DELL'ACETILENE

1°) Nitrile acrilico -

Lo studio in sede di laboratorio proseguirà nell'intento di apportare migliorie al sistema di catalisi impiegato nella sintesi.

2°) Condizionatori del terreno -

Questo argomento continuerà ad essere l'oggetto di nostra attenzione per cercare di ridurre ad un prezzo conveniente i condizionatori già sperimentati con buone prospettive; ciò appare realizzabile partendo dall'acrilato di metile ottenuto col nuovo processo.

3°) Vinilpiridine -

Con l'impianto pilota, attualmente in fase di costruzione e montaggio, verrà completato lo studio in semiscala relativo alla sintesi della 2-metil-5-etilpiridina da acetaldeide ed ammoniaca ed alla sua successiva deidrogenazione a 2-metil-5-vinilpiridina.

Frattanto in sede di laboratorio si approfondirà lo studio comparativo di preparazione di un altro prodotto similare, la 2-vinilpiridina ottenuta a partire da α-picolina : questo lavoro parrebbe di interesse della Scientific Design Co.

4°) Cicloottatetraene -

Nel quadro di un logico sviluppo della chimica dell'acetilene, derivantegli dal basso costo del suo ottenimento da cracking speciale del metano, risulta interessante avviare uno studio sistematico per preparare il cicloottatetraene, da cui potranno prodursi utili derivati (l'acido suberico per nailon, ed il caprilolattame per perlon).

--- ---

DERIVATI DELLE OLEFINE

1°) Intermedi per nailon da butadiene -

Entro il 1954 l'intero ciclo di lavorazione per giungere ad esametilendiammina verrà realizzato in impianto pilota, di cui ora è già stato avviato quello relativo alla fase di clorurazione del butadiene.

2°) Butadiene da buteni -

Lo studio verrà limitato all'estrazione del butadiene ad alto titolo dalle sue miscele gassose con olefine C_4: si darà un impulso alla ricerca per superare le difficoltà di realizzazione tecnologica di un interessante metodo che impiega il cloruro rameoso solido.

--- ---

INDUSTRIA DELL'AZOTO

Per questo capitolo le direttive vengono date dal sig. ing. Fauser.

--- ---

TRATTAMENTO MINERALI

1°) Minerali potassici -

Al più presto verrà avviato all'impianto pilota, già pronto, lo studio in semiscala relativo al trattamento del minerale kainitico della miniera Bosco di Serradifalco per produrre solfato potassico e kalimagnesia per concimi.

2°) Minerali di zinco -

Verrà sviluppato un piano organico di lavoro per l'arricchimento mediante flottazione di minerali poveri di zinco a natura mista.

--- ---

V A R I E

Prodotti inorganici

1°) Titanio -

Questo complesso studio verrà potenziato in personale e mezzi per mettere a profitto la preziosa esperienza fin qui acquisita, e cercare di risolvere le notevoli difficoltà di realizzazione di un processo diverso da quello discontinuo di Kroll.

2°) Potassio metallico -

Potrà essere opportuno sviluppare uno studio a questo proposito, da inserire nell'attività di utilizzazione chimica dei minerali potassici; infatti il netto miglioramento di resa nella preparazione del piombotetraetile con lega Pb-Na-K impone una ricerca per avere questo interessante metallo alcalino ad un prezzo non molto differente da quello del sodio.

3°) Concime fosfonitrammonio -

Verrà ripreso lo studio, richiesto da SEAZ, per la preparazione di un concime misto a base di fosfato mono e bicalcico e di nitrato ammonico, per attacco nitrico delle fosforite e precipitazione contemporanea con NH_3 e CO_2.

4°) Concimi tripli -

Basandoci sulle possibilità di disporre in avvenire dei sali potassici delle miniere Bosco e su saggi di laboratorio già effettuati, si intraprenderà uno studio per la preparazione industriale di concimi tripli.

5°) Sali potassici per uso tecnico -

Si esaminerà la nuova situazione per sali potassici per uso tecnico, che verrà a crearsi in base alle nuove disponibilità.

Prodotti organici

1°) Etilendiammina -

Verrà, entro il 1° trimestre del 1954, concluso il lavoro in semiscala relativo alla sintesi di questo intermedio, e successivamente si collaborerà per la progettazione di un impianto industriale col settore di produzione interessato.

2°) Etilenbisditiocarbammato di zinco -

Sarà data la nostra collaborazione a SEPI per l'avviamento dell'impianto del nuovo anticrittogamico "tiezene", per cui abbiamo già collaborato nella progettazione.

3°) Acido tereftalico -

Al più presto verranno presentati i dati raccolti in una serie di prove sistematiche, in sede di laboratorio, per la produzione di acido tereftalico partendo da essenza di trementina. Verrà quindi deciso, per superiore direttiva, la convenienza di passare ad uno studio in semiscala.

4°) Piombotetraetile -

Lo studio, già ben avviato nel 1953, verrà in pochi mesi completato sopratutto in vista di raccolte di dati occorrenti per la progettazione di una nuova installazione industriale.

5°) Anidride maleica -

Lo studio relativo all'ossidazione catalitica del benzolo verrà affrontato in senso generale per un esame sistematico dell'influenza del supporto e delle forme dei veri catalizzatori. Si applicherà poi anche la catalisi con letto fluido, processo che attualmente è già in studio per risolvere dapprima le difficoltà di ordine meccanico.

6°) Alchilstiroli -

Pare interessante lo sviluppo di uno studio di alchilazione con acetilene od acetaldeide del toluolo e degli xiloli per la preparazione di metilstirolo o dimetilstiroli, i cui polimeri presentano un punto di rammollimento più elevato di quello del polistirolo.

Nel caso dello xilolo grezzo è poi possibile, attraverso queste alchilazione, separare il p-xilolo con un nuovo metodo : infatti quest'ultimo prodotto, a differenze dei suoi isomeri, si alchila con difficoltà e si concentra quindi nel residuo.

--- ---

CATALIZZATORI

1°) Catalizzatore per oleum -

Ottenuto un nuovo tipo di catalizzatore, che come finitore, si è dimostrato ad alta efficacia, superiore allo stesso "Monsanto", si insisterà su questa nuova produzione, che verrà esperimentata in impianto industriale.

2°) Silicagel -

Dato l'interesse che presenta attualmente la produzione di silicagel come massa assorbente dell'umidità di gas (tipo metano) e la forte richiesta da parte delle ditte che gestiscono i metanodotti, verrà intensificato lo studio del silicagel per renderne la produzione più semplice ed economica in vista di una realizzazione industriale.

--- ---

5 Giugno 1953

Egr. Dr.Ing. G.Marullo
Direttore Istituto Donegani
Novara

Caro Ingegnere,

Per delle prove in corso avremmo bisogno di poter disporre di una piccola quantità di butadiene di purezza superiore al 95 %.

Vorrei pregarLa, qualora Le fosse possibile, di inviarci circa 250-500 g di tale prodotto. Eventualmente potremmo inviare noi stessi il recipiente necessario.

La ringrazio anticipatamente e Le invio molti cordiali saluti.

(Prof.G.Natta)

16.IV.53

gNe/hm ISTITUTO RICERCHE "G. DONEGANI" - NOVARA.

c.p.c. Settore Azoto - Novara.

In relazione alla produzione di acetilene da gas naturale, Vi preghiamo di volerci informare in merito alla questione : riconoscimento e dosaggio analitico degli acetileni superiori nelle miscele gassose ottenute da cracking speciale del metano con ossigeno e loro eventuale separazione nell'impianto di frazionamento delle miscele suddette.

Poichè la letteratura americana accenna quasi costantemente alla presenza di tali composti ed alle modifiche che si rendono necessarie all'impianto di concentrazione dell'acetilene per realizzarne la separazione, interessa conoscere i risultati acquisiti dalla Vostra esperienza in proposito.

Evidentemente, soltanto in base a dati sicuri sul tenore di acetileni superiori nei gas di cracking e sulle loro caratteristiche di solubilità sarà possibile valutare la necessità o meno, e le modalità più opportune, di particolari accorgimenti per la loro separazione su scala industriale; di qui l'importanza pregiudiziale, a nostro avviso, della messa a punto di un sicuro metodo di analisi che, da Vostre precedenti comunicazioni, risultava in corso di elaborazione.

In attesa di Vostra risposta, distintamente Vi salutiamo.

"SETTORE PROGETTI E STUDI"

18 marzo 1952

GN/mr

Egr.Ing. Gerlando Marullo
Direttore Istituto Donegani
Soc. Montecatini
N O V A R A

Caro Ingegnere,

Si era parlato nei giorni scorsi con il dr. Saccenti e con l'ing. Orsoni della produzione di alcool allilico da propilene attraverso il cloroprene e l'ing. Orsoni proponeva che si facessero degli studi in laboratorio.

Le unisco copia di una lettera che avevo inviato all'ing. Orsoni sull'argomento e penso che Lei sia dello stesso parere.

Ieri pomeriggio ho avuto occasione di vedere l'ing. Giustinieni che desidera parlare della cosa con Lei e perciò La informo sin d'ora, affinchè Lei possa prepararsi per un eventuale colloquio con l'ing. Giustinieni sull'argomento.

Cordiali saluti

(Prof.G.Natta)

allegata: copia di una lettera

9 gennaio 1952

GN/mr

Egr.Ing. Gerlando Marullo
Direttore Istituto Donegani
Soc.Montecatini
N O V A R A

Caro Ingegnere,

La ringrazio per gli auguri che Le ricambio vivissimi. Ho ancora un debito con Lei di 5000 Fr. che mi riprometto di saldare appena avrò occasione di incontrarLa. Vorrei ora pregarLa di un piacere.

Per delle prove di polimerizzazione in soluzione mi occorrerebbe del cloruro di metilene come solvente.

Le sarei grato se Lei potesse farmene avere un campione di un paio di litri.

Grazie e cordiali saluti

(Prof.G.Natta)

15 Novembre 1951

Spett.Istituto di Ricerche Donegani
Soc.Montecatini
N O V A R A

mr.

Abbiamo ricevuto i campioni di divinilacetilene e di monovinil-acetilene da Voi gentilmente inviatici e Vi ringraziamo sentitamente.

Distinti saluti

il Direttore dell'Istituto

20 Dicembre 1950

Egregio Signor Ing. Marullo
Istituto Ricerche Donegani
Soc.Montecatini
Novara

GN/mz

Egregio Ingegnere,

Le invio copia di alcuni diagrammi che Lei può allegare alla nostra relazione precedentemente inviatale relativa alla estrazione dell'acido cianidrico dai gas prodotti dall'ossidazione di miscele di metano ed ammoniaca con il processo studiato a Novara .

Cordiali saluti

(Prof.G.Natta)

N. 1 Allegato

13 Dicembre 1950

GN/mr

Egr. Ing. Barullo
Istituto di Ricerche Donegani
Soc. Montecatini
Novara

Egregio Ingegnere,

La ringrazio per le delucidazioni ed i dati che Lei mi ha comunicato durante la visita all'impiantino per l'acido cianidrico di Novara.

Unisco una breve relazione dalla quale risulta conveniente effettuare l'assorbimento a temperatura di circa — 5° con soluzione al 68 % di acido acetico e che congelano solo a — 20°.

Riterrei opportuno che venissero effettuate a Novara delle misure di solubilità dell'acido cianidrico in soluzioni acquose di acido acetico al 30=70 % e sulla stabilità di tali soluzioni. Se bene ricordo tali determinazioni erano già nei Vostri programmi. Proporrei di estenderle a temperature più basse dell'ordinaria e con pressione di HCN del 5=6 % nella fase gassosa.

I migliori saluti

(Prof. G. Natta)

allegata una relazione

27 marzo 1950

Egr.Prof.A.Baroni

Spett/Soc.Montecatini
Istituto di Ricerche "G.Donegani"
Novara

Egregio Professore,

Ricevo la Sua lettera del 21 c.m. - Ci dev'essere un errore nelle citazioni perchè io non mi sono mai occupato di deidrogenazione dell'etano, ma soltanto di quella del butilene e butadiene.

Spiacente di non poterLe essere utile Le invio distinti saluti.

(Prof.G.Natta)

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 48.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 8/11/1951

Chia/mo
Prof. Giulio Natta
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico di

Milano

Le abbiamo spedito in data odierna, come da Sua richiesta orale :

n° 1 campione di 400 gr circa di soluzione al 30% di Monovinilacetilene in xilolo - stabilizzante idrochinone.

n° 1 campione di 20 gr circa di divinilacetilene puro - stabilizzante idrochinone.

Non garantiamo la stabilità del Divinilacetilene che normalmente ridistilliamo al momento dell'uso, data la sua alterabilità, a pressione ridotta e in corrente di azoto ($E_{40\ mm}$ 10,0°C E_{100} 29,5).

Distinti saluti.

Il Direttore

DM/ml

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 48.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
" G. DONEGANI ,,

Novara, 9.X.1951

Chiarissimo Professore

soltanto oggi mi é stato possibile soddisfare la Sua richiesta del 26.9 inviandoLe a mezzo corriere Chiesa un Kg. di cobalto Raney.

Per la restituzione del cobalto ricuperato puó disporre con lo stesso corriere(Milano, via Cornalia 7 - telef. 632-678).
Cordiali saluti

(ing.G.Marullo)

Ch.mo Signor
prof.Giulio Natta
Istituto di Cgim.Ind.
Politecnico di
Milano

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 30.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 27/12/1950

Egregio Signor
Prof. Giulio Natta
Istituto di Chimica Generale
del Politecnico di
Milano

Egregio Professore,

abbiamo eseguito alcune misure di solubilità di HCN in soluzioni di ac.acetico a temperature di 0°C.

I valori sperimentali corrispondono a quelli teorici e pertanto non abbiamo ritenuto opportuno compilare le curve sperimentali.

Per quanto riguarda la stabilità riteniamo che soluzioni al 10-15% di HCN in CH_3COOH al 65% siano stabili per almeno 100 ore a 0°C circa.

Cogliamo l'occasione per porgerLe i nostri migliori saluti.

MU/ml

Il Direttore

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 30.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 22/12/1950

Chia/mo
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico di
Milano

Chiarissimo Professore,

ho esaminato insieme ai miei collaboratori la Sua relazione del 13/12/50 sull'acido cianidrico, e mi pregio inviarLe la risposta relativa in appoggio al nostro punto di vista.

Il dott. Maffezzoni ha già iniziato le misure di solubilità da Lei richieste e conto nel più breve tempo di comunicarLe i dati.

Spero poterLa rivedere presto per arrivare a delle conclusioni sull'argomento che ci interessa.

Colgo l'occasione per inviare alla Sua Signora ed a Lei i miei più vivi e cordiali auguri.

1 all.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 30.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 30/10/1950

Chio/mo
Prof.Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica Industriale
Politecnico

Milano

Egregio Professore,

Le invieremo entro la settimana a mezzo corriere il cobalto Raney richiestoci.

Distinti saluti.

il Direttore

DI/ml

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 48.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
" G. DONEGANI ,,

Novara, 9/10/1951

Spett.
Direzione Tecnica
Idrocarburi
Sede

Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico di
Milano

Abbiamo inviato in data odierna kg 1 di Micrasil all'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico.

Distinti saluti.

Il Direttore

GbC/mi

508

10

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 10/10/1955

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
Milano

Egregio Professore,

mi pregio inviarLe una nota relativa all'apparecchiatura dei raggi X per il laboratorio da istituirsi presso l'Istituto Donegani.

Distinti saluti.

1 all.

MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 4.000.000.000

MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE "G. Donegani"

Novara, 21 marzo 1950

Egregio Sig.

Prof. Giulio Natta

Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico

MILANO

Oggetto:

Vs. Ns.

Egregio Professore,

nel fascicolo del luglio 1949 (Vol. 41) della rivista "Industrial and Engineering Chemistry" ho trovato citati a pag. 1459 due Suoi lavori riguardanti la deidrogenazione dell'etano, e precisamente:

Natta Giulio - Alien Property Custodian, Serial n. 289711 (20 aprile 1943)

Natta Giulio - Alien Property Custodian, Serial n. 340228 (20 aprile 1943)

Le sarei molto grato se volesse farmi avere una copia dei suddetti lavori, eventualmente in visione.

Nel ringraziarLa mi è gradito porgerLe distinti saluti

suo Attmo

prof. Alessandro Baroni

Prof. G. Donegani

Egregio Professore

Ricevo la Sua lettera del 21 c.m. Ci dev'essere un errore nella citazione perché io non mi sono mai occupato di deidrogenazione dell'~~etilene~~ etano, ma soltanto di quella del ~~butano~~ butilene e butadiene. Spiacente di non poterle essere utile Le invio distinti saluti.

26 Ottobre 1950

CN/mr

Egr. Ing. Marullo
Direttore Istituto Donegani
Soc. Montecatini
NOVARA

Egregio Ingegnere,

In alcune prove che abbiamo in corso in questo Istituto sulla sintesi diretta di esteri da olefine CO ed alcoli abbiamo osservato che uno dei migliori catalizzatori è il CO Raney, di cui ci avete in passato inviato un campione.

Le sarei grato se Lei ci potesse inviare un ulteriore campione (possibilmente 500 gr.) di tale catalizzatore, oppure un corrispondente peso di lega per la sua preparazione.

Grazie anticipate e cordiali saluti

(Prof. G. Natta)

Varia Nott.

25 Novembre 1954

Egr. Dott. Umberto COLOMBO
Via [illegible]
N O V A R A

Egregio Dottore,

Le invio per incarico del professor Natta, la foto= (Fig.2)
cop a di un figura ocusegnatami da Mazzanti, e il riferimento bibliografico richiesto:

FIAT Final Report N°888 (1 Agosto 1946) = "Methanol Synthesis at I.G.Farbenindustrie Plant et Oppau" by John Robell and William L.E.Dewling.

Cordiali saluti.

n. 1 allegato

5 Maggio 1954

Egr. Dott. Umberto Colombo
Laboratorio di Ricerche "G.Doneg
Società Montecatini
N O V A R A

Egregio Dottore,

Sono molto lieto che sia l'Ing. Giustiniani che l'Ing. Marullo abbiano consentito che Lei mi aiuti a terminare il mio lavoro sul metanodo e penso che, per poterlo portare a termine più alacremente, sarebbe utile che Lei venisse a Milano per un certo periodo. Le sarei quindi molto grato se Lei potesse venire a Milano per 15-20 giorni a partire possibilmente da lunedì prossimo.

In attesa di Sue notizie, Le invio i migliori saluti.

(Prof.G.Natta)

25 Febbraio 1954

Egr.Dr. Umberto Colombo
Laboratorio di Ricerche "G.Donegani"
Soc.Montecatini
N O V A R A

Egregio Dottore,

Il Prof. Emasett mi scrisse già dal Dicembre scorso che voleva affidare a Lei la traduzione in inglese di un capitolo da me scritto per il nuovo trattato sulla catalisi, e che Lei si sarebbe messo in contatto con me.

Non avendo avuto nessuna notizia in proposito penso che le Sue attuali occupazioni non Le consentano tale lavoro. La prego però di confermarmelo perchè in tal caso dovrei incaricare altri di effettuare tale traduzione.

Le sarei grato se Lei volesse rispondere al più presto in proposito.

Distinti saluti

(Prof.G.Natta)

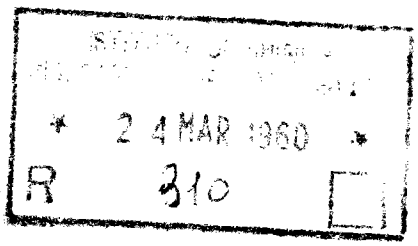
MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

Donegani

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 23/3/1960



Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe copia del rapporto :

nº 80 - Alluminio trietile da Al, H2 e C_2H_4 -
Azione di alcuni promotori.

Distinti saluti.

Camera di Commercio 48164 - Casella postale 149 - Telefoni 24701 - 24705
Telegrammi GABBROCHIMICA - NOVARA

(A5) - 2000 - 6.59

RISERVATO

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,
NOVARA

RAPPORTO N. 80

Copia per il Sig. Prof. Natta

Novara, 15 Marzo 1960

Dott. F.ALOIGI-LUZZI
P.Ch. A. SOVERINI

/ef

ALLUMINIO TRIETILE DA Al, H_2 E C_2H_4

AZIONE DI ALCUNI PROMOTORI

Si riferisce sulla sintesi di alluminio trietile a partire da alluminio, idrogeno ed etilene. La reazione è stata studiata in presenza di sostanze che, attivando l'alluminio, ne favorissero una rapida dissoluzione.

Si espongono i risultati ottenuti con l'impiego di varî promotori e ci si sofferma, in particolare, sull'impiego di sodio metallico, che ha fornito i risultati più interessanti.

1 - Generalità e scopo del lavoro

I procedimenti di fabbricazione di $AlEt_3$ che presentano un interesse applicativo pratico sono essenzialmente tre:

a) Sintesi indiretta attraverso alluminio triisobutile. E' stato il primo procedimento messo a punto e anche realizzato su scala industriale. Esso è effettuato in due fasi distinte:

I) sintesi diretta di $Al(IC_4)_3$ da Al, H_2 e isobutene sotto pressione ed a temperatura elevata:

$$Al + 3C_4H_8 + 1,5\ H_2 = Al(C_4H_9)_3$$

II) trasformazione, a pressione e temperature moderate, dell'$Al(IC_4)_3$ ottenuto in $AlEt_3$ per reazione di scambio con etilene in presenza di Ni colloidale quale catalizzatore:

$$Al(C_4H_9)_3 + 3\ C_2H_4 = Al(C_2H_5)_3 + 3\ C_4H_8$$

L'isobutene ottenuto è reimpiegato nella prima reazione, mentre l'$AlEt_3$ è separato dal Ni mediante distillazione.

La primitiva realizzazione industriale di questo procedimento richiedeva l'impiego di alluminio di tipo particolare ottenuto mediante spruzzamento del metallo fuso, attraverso un'atmosfera inerte, in un liquido protettivo. Tale operazione era particolarmente difficoltosa e onerosa.

Successivamente fu reso possibile l'impiego di alluminio di tipo reperibile in commercio (Al Thyler: prezzo da £ 555 a £ 705 a seconda della qualità). Deve, però essere tenuto presente che una parte dell'isobutene viene idrogenata a isobutano e quindi si presenta la necessità di eliminare quest'ultimo onde evitarne l'accumulo.

L'$AlEt_3$ ottenuto è qualitativamente ottimo. Il suo costo, piuttosto elevato, ne permette un impiego e-

economicamente conveniente nelle reazioni di polimerizzazione e, in genere, in tutte quelle operazioni in cui necessitano solo quantità catalitiche di questo prodotto. Non ne è, invece, pensabile l'impiego in reazioni in cui esso deve essere usato quale materia prima, come ad esempio nella fabbricazione di alcoli lineari primari. Il costo che ne deriva supera quello dei prodotti attualmente in commercio.

b) Allo scopo di ridurre il costo dell'$AlEt_3$ fu studiato e messo a punto nel nostro Istituto un altro procedimento (processo ECLAM) che conduce alla produzione di Al alchili, o di loro miscele con idruri di Al alchile. Come materie prime si impiegano Al, $AlCl_3$, etilene e un solvente idrocarburico che, fatti reagire, in opportune condizioni, dànno luogo a una miscela di Al $alch_2Cl$, costituita in prevalenza da $AlEt_2Cl$. Questo prodotto è, successivamente, trasformato in Al $alch_2H$ mediante dealogenazione con NaH opportunamente complessato con $AlEt_3$ (o, in generale con Al $alch_3$). L'impiego di questo complesso, che è liquido a circa 50°C, permette lo svolgimento della reazione in modo facile, rapido e con elevati rendimenti. (La reazione diretta tra NaH e Al $alch_2Cl$ oltre ad avere un andamento incerto, avviene con difficoltà e con rendimenti non superiori al 75% del teorico). Successivamente il prodotto è trasformato in Al $alch_3$ per reazione con etilene.
L'insieme delle reazioni che intervengono nella varie fasi può essere così esemplificate:

$$2\ Al + AlCl_3 + 6C_2H_4 + n\ C_nH_{2n+2} = 3Al(C_2H_5)_2Cl + \frac{n}{2}(C_nH_{2n+1})_2$$

$$3\ Na + 1{,}5\ H_2 = 3\ NaH$$

$$3\ NaH + 3\ Al(C_2H_5)_2 = 3NaAlH(C_2H_5)_3$$

$$3\ AlCl(C_2H_5)_2 + 3NaAlH(C_2H_5)_3 = 3\ Al(C_2H_5)_2H + 3\ Al(C_2H_5)_3 + 3NaCl$$

$$3\ AlH(C_2H_5)_2 + 3Al(C_2H_5)_3 + 3C_2H_4 = 6\ Al(C_2H_5)_3$$

Il procedimento ha il vantaggio, nei confronti di quello precedentemente descritto, di non richiedere un tipo particolare di Al, potendosi impiegare i tipi di polvere o laminari del commercio, e di svolgere l'intero ciclo di produzione in soluzioni Al alchiliche di bassa concentrazione (20-30%). Il costo del prodotto per una potenzialità di 1000 kg/giorno è stato a suo tempo valutato in £ 543/kg espresso come $AlEt_3$ 100%.

L'impiego di questo prodotto nella polimerizzazione dell'etilene e del propilene non presenta differenze dall'$AlEt_3$. Difficoltà si incontrano invece in altri impieghi particolari, quale ad esempio la fabbricazione di alcoli lineari primari, perchè oltre all'$AlEt_3$, che è il costituente fondamentale, e ad altri Al alchili superiori e di natura più complessa, sono presenti idrocarburi di vario tipo difficilmente separabili sia dagli Al alchili che dagli alcoli successivamente formati.

In definitiva per l'impiego di questo prodotto nel campo degli alcoli lineari è necessario sottoporlo a distillazione per separare l'$AlEt_3$ sufficientemente puro. Questa operazione avvenendo con una resa di circa l'80% fa salire il costo dell'$AlEt_3$ 100% a £ 678/kg.

e) Sintesi diretta - Contrariamente a quanto avviene per l'Al triisobutile, che è sintetizzabile direttamente da Al, H_2 ed isobutilene in un'unica fase, la analoga sintesi dell'$AlEt_3$ non è stata finora realizzata a causa dell'instaurarsi, alle condizioni operative, di reazioni di altra natura, che divengono prevalenti.

Infatti l'$AlEt_3$ che mano a mano si forma viene a trovarsi, in presenza di etilene, in condizioni di temperatura e pressione tali da fare avvenire la reazione di somma:

$$Al(C_2H_5)_3 + 3nC_2H_4 = Al\left[(C_2H_4)_n \cdot C_2H_5\right]_3$$

con formazione di Al alchili superiori.
Concomitantemente a questa reazione, che è predominante, avvengono anche reazioni di spostamento con liberazione di α-olefine e reazioni di scissione termica degli Al alchili con formazione di α-olefine e idruri Al alchilici. Infine parte non trascurabile dell'etilene è, alle condizioni di reazione, idrogenata ad etano.

Tutte queste difficoltà però scompaiono se si ricorre ad un artifizio e si fa avvenire la reazione in due fasi separate di idrogenazione e di etilazione. In pratica, per iniziare la reazione, è necessario poter disporre di una certa quantità di $AlEt_3$ preparate in precedenza. Esso viene messo a reagire con Al in polvere e H_2 in un'autoclave sotto pressione ed a temperature sopra i 100°C. Si ottiene così la trasformazione dell'$AlEt_3$ in $AlHEt_2$ con dissoluzione di 0,5 Al per ogni $AlEt_3$ impiegati:

$$2\ AlEt_3 + Al + 1{,}5\ H_2 = 3\ AlHEt_2 \qquad (1)$$

L'idrure così ottenuto è poi fatto reagire con etilene a bassa pressione e temperatura non superiore a 80° trasformandolo in $AlEt_3$

$$3\ AlHEt_2 + 3C_2H_4 = 3\ AlEt_3 \qquad (2)$$

Queste sintesi, partendo dalle materie prime che costituiscono la molecola dell'$AlEt_3$, è senz'altro la reazione economicamente più conveniente a condizione che la (1) si compia con velocità sufficientemente elevata.

All'atto pratico la reazione (1) avviene con una velocità piuttosto bassa, in dipendenza sia dello stato di suddivisione fisica dell'alluminio impiegato, che dello stato di attivazione di quest'ultimo.

E' noto, infatti, che l'alluminio è, normalmente, ricoperto, alla superficie, di uno strato, sottilissimo e tenacemente aderente, di ossido. Questo strato inibisce la dissoluzione del metallo e, quin

di, per poter effettuare la reazione (1) entro termini di convenienza economica, è necessario disporre di alluminio particolarmente attivo (quale ad esempio quello ottenuto per spruzzamento di Al fuso attraverso un'atmosfera inerte in un liquido protettore che può essere lo stesso Al alchile della reazione) oppure di rendere attivo l'Al in polvere del commercio in altra maniera.

Scopo del nostro lavoro è stato appunto la ricerca di sostanze, che chiameremo "promotori", le quali, attivando l'alluminio, catalizzassero la reazione (1) rendendola effettuabile entro limiti economici convenienti.

Oltre a ciò abbiamo abbinato a questa ricerca il concetto di eseguire la reazione sopraddetta in condizioni più favorevoli sottoponendo l'alluminio ad una azione continua di macinatura nello stesso reattore per tutta la durata della reazione, in modo da sommare all'azione chimica quella meccanica.
Ciò è stato realizzato, come sarà illustrato più dettagliatamente in seguito, applicando al reattore i concetti di un mulino a palle.

2 - Parte Sperimentale

a) Apparecchiatura

Per l'esecuzione delle nostre prove si è impiegata una autoclave Hofer di tipo orizzontale, della capacità di 1 l, provvista di agitatore, presa di temperatura e di due valvole per l'ingresso e l'uscita dei gas.

Per favorire la rimozione meccanica dello strato di ossido superficiale dai granuli di alluminio, abbiamo introdotto nell'autoclave delle sfere in ferro del diametro di mm 12. Il loro numero fu stabilito in modo da costituire, messe l'una accanto all'altra, una fila ininterrotta lungo l'asse dell'autoclave. Esse venivano rimosse dall'agitatore alternativamente dal basso verso l'alto e fatte cadere dall'alto in basso in modo da esercitare con questo movimento una azione abrasiva sull'alluminio.

L'autoclave prima della introduzione dei prodotti era accuratamente asciugata e lavata con azoto. Il carico delle sostanze solide (alluminio, sfere, ed eventuale promotore) era compiuto sotto atmosfera di azoto. Si procedeva quindi alla chiusura della testata ed alla prova di tenuta che era fatta con azoto o idrogeno. L'autoclave era quindi messa sotto atmosfera di H2 e, successivamente sotto vuoto. L'$AlEt_3$ nella quantità necessaria era quindi introdotto prelevandolo da una bomboletta tarata e sotto atmosfera di H2. A carico ultimato si neutralizzava il vuoto residuo in autoclave con H_2.

Il riscaldamento era effettuato con resistenza elettrica; la temperatura era autoregolata.

b) Reattivi

$AlEt_3$ - Proveniva da Ferrara IRI in soluzione al 10% circa in eptano. Era concentrato fino a totale eliminazione del solvente. Presentava all'analisi

le seguenti caratteristiche:

Al	22,6%
Cl	ass.
OH	0,3%

Esso era costituito da:

$AlEt_3$	85,3%
$Al(C_4)_3$	12,7%
> $Al(C_4)_3$	2,0%

Alluminio - Si sono impiegati i seguenti tipi:

1 - Polvere per vernici. Aveva titolo oscillante tra il 95% e il 96%, contenendo dal 4 al 5% di acido stearico. Prima dell'impiego era ripetutamente lavata con eptano a caldo per eliminare l'acido ed essiccata sotto N_2. Il titolo finale era in genere superiore al 99%.

2 - Alluminio Thyler tipo 200/100 - Aveva titolo dal 100% e presentava la seguente ripartizione granulometrica:

fino a	4600	maglie/cm^2		-
da	4.600 a	6.400	"	2,65%
"	6.400 "	10.000	"	22,42%
"	10.000 "	12.000	"	8,69%
"	12.000 "	16.900	"	3,35%
oltre		16.900	"	62,89%

Etilene - Proveniva dallo stabilimento di Ferrara Idrocarburi ed aveva un titolo del 98-99%.

Idrogeno - Proveniva dallo stabilimento Azoto di Novara ed era a titolo del 99%.

a) Condizioni di reazione

L'idrogenazione era effettuata, normalmente, a temperatura di 110-115°C e ad una pressione di

idrogeno di 160 atm.

Il rapporto in peso tra $AlEt_3$ ed Al impiegati non fu inferiore, in nessuna prova a 0,95, rappresentando questo valore il limite per l'ottenimento di una sospensione sufficientemente agitabile.

L'autoclave era portata rapidamente in temperatura sotto agitazione e con i reattivi in atmosfera di idrogeno. La pressione di H_2 era data solo al raggiungimento della temperatura di reazione. La pressione era, di norma, reintegrata dopo una caduta di 10 atm.

Generalmente l'assorbimento dell'H_2 non avveniva immediatamente, ma vi era, a seconda delle condizioni e del promotore impiegati, un periodo più o meno lungo di inerzia, durante il quale la pressione rimaneva costante e non si notava nessun assorbimento.

Terminata la reazione con H_2 l'autoclave era raffreddata a temperatura ambiente; l'idrogeno era scaricato e si procedeva alla trasformazione dell'idruro di alluminio etile in $AlEt_3$ mediante reazione con etilene a 15 atm e 70-80°C.

Di norma una prova consisteva in tre successive reazioni di idrogenazione ed etilazione. L'alluminio era impiegato in largo eccesso sulla quantità teoricamente solubilizzabile nei tre cicli. Il prodotto era scaricato dopo averlo diluito con benzolo nell'autoclave stessa e separato dall'alluminio non reagito per filtrazione.

Nel corso delle nostre prove abbiamo esaminato i seguenti punti:

4 - Influenza del tipo di alluminio

2 - Influenza di vari tipi di promotori

3 - Impiego di sodio a concentrazioni, temperature e pressioni variabili.

d) Tipo di alluminio

Come abbiamo già accennato in precedenza fu provato l'impiego di due tipi di alluminio di cui disponevamo: l'alluminio Thyler 200/100 e l'alluminio per vernici. Quest'ultimo conteneva una certa percentuale di acido stearico, che era allontanato, prima dell'impiego, mediante lavaggio con eptano a caldo. Tra i due tipi non furono rilevate, all'atto pratico, differenze sostanziali. Il Thyler 200-100 si dimostrò, però, superiore, a parità di condizioni, per i seguenti motivi:

1) velocità di solubilizzazione, espressa in g/.Al/h/kg $AlEt_3$ impiegato, di 15 contro 11,7 dell'alluminio per vernici;

2) nessuna necessità di manipolazioni preliminari non contenendo sostanze estranee oltre all'Al;

3) minore costo: £ 555/kg contro £ 747 dell'Al per vernici (titolo 95%);

4) struttura granulare anzichè laminare come l'Al per vernici, con conseguente rapida sedimentazione dell'Al non reagito, ottimo comportamento alla filtrazione e maggiore esposizione all'abrasione meccanica esercitata dalle sfere in ferro durante la reazione.

e) Esame dei vari tipi di promotori

Fu studiata l'azione esercitata sulla velocità di solubilizzazione dell'alluminio dall'impiego delle seguenti sostanze: idruro di sodio, iodio, sodio, litio, potassio, boroidrure di potassio, boroidruro di potassio e sodio metallico, diborano, jodio e mercurio. I risultati ottenuti sono riassunti in tabella 1. In testa alla tabella è riportata una prova eseguita senza promotore che è presa come termine di confronto, assumendo per essa un indice di solubilizzazione uguale ad uno.

Tabella N° 1

Prova	Tipo di Al	$\frac{AlEt_3}{Al}$	Promotore		Idrogenazione		Veloc. solub. g.h.kg $AlEt_3$	Indic solub lizz.
			Tipo	% su $AlEt_3$	Atm.	°C		
2/39	Thyler	1,30	-	-	160	110	15,0	1
3/4	Vernici	2,44	NaH	1,51	"	"	16,9	1,1
4/5	Thyler	1,17	J_2	0,77	"	"	21,8	1,4
5/23	"	1,32	Na	1,51	"	"	26,0	1,7
6/26	"	1,30	Li	0,52	"	"	21,3	1,4
7/28	"	1,30	K	1,49	"	"	20,8	1,3
8/32	"	1,43	KBH_4	2,70	"	"	17,6	1,1
9/33	"	1,30	KBH_4 Na	1,49 0,36	"	"	16,7	1,1
10/34	"	1,30	B_2H_6	3,73	"	"	7,7	0,5

Dall'esame dei promotori considerati si osserva che i migliori risultati furono ottenuti con l'impiego di sodio metallico. Buoni risultati, per quanto nettamente inferiori, diedero anche gli altri metalli del gruppo alcalino e l'iodio.

Di scarsa efficacia si rivelarono invece i restanti promotori, alcuni dei quali, come il diborano ed il mercurio, presentarono addirittura una azione negativa. Su quest'ultimo dobbiamo, però, premettere che fu impiegato in associazione con iodio e non da solo. Tuttavia il risultato fu un avvelenamento dell'autoclave che richiede l'espletamento di una accurata pulizia e di varie prove prima che la sua azione fosse completamente eliminata.

Di nessuna o scarsissima influenza sulla reazione si dimostrarono il sodio idruro e il boroidruro di potassio, anche in associazione con sodio.

f) Reazione con sodio - Meccanismo di reazione e influenza di alcune variabili

L'azione del sodio come promotore nella reazione di idrogenazione non è ben chiara. Può darsi che, accanto all'azione di pulitura delle particelle di alluminio dallo strato di ossido superficiale, si esplichi una vera e propria reazione chimica che, a nostro avviso, potrebbe svolgersi attraverso il seguente meccanismo:

$$4\ AlEt_3 + 3Na = 3NaAlEt_4 + Al \qquad (I)$$

$$Al + 1,5\ H_2 = AlH_3 \qquad (II)$$

$$AlH_3 + 2Al + 1,5H_2 + 3NaAlEt_4 = 6AlHEt_2 + 3Na \qquad (III)$$

Cioè si formerebbe dapprima sodio alluminio tetraetile con separazione di alluminio che allo stato nascente, è particolarmente attivo, e, in presenza di idrogeno, sarebbe trasformato in idruro di alluminio. Questo come è noto, non esiste allo stato libero e reagirebbe con l'alluminio (probabilmente attivato dall'azione meccanica delle sfere in ferro e dall'azione chimica di pulitura esercitata dall'$AlEt_3$ e dal sodio) ed il sodioalluminio tetraetile liberando sodio e formando $AlHEt_2$. Il sodio rientrerebbe così in ciclo per esplicare la sua azione e, in definitiva, ne risulterebbe la seguente reazione complessiva:

$$4\ AlEt_3 + 3Na + 3H_2 + 2Al = 6\ AlHEt_2 + 3\ Na.$$

Concomitantemente a questa, si svolgerebbe la reazione di idrogenazione che avviene, in assenza di promotori, tra H_2, Al e $AlEt_3$ e che, verosimilmente, consiste nella trasformazione dell'alluminio attivato in AlH_3 e nella dismutazione di quest'ultimo, in presenza di $AlEt_3$, in $AlHEt_2$:

$$Al + 1,5\ H_2 = AlH_3$$

$$AlH_3 + 2AlEt_3 = 3AlHEt_2$$

Secondo l'ipotesi da noi avanzata, l'azione del sodio, in linea teorica, dovrebbe esplicarsi indefinitamente; in pratica ciò non avviene perchè, alle condizioni di reazione, esso è lentamente, idrogenato a NaH, che è bloccato in forma stabile come complesso dell'$AlEt_3$.

La concentrazione del sodio fu esaminata nel campo compreso tra lo 0,74 ed il 5,2% rispetto all'$AlEt_3$ impiegato. I risultati migliori si ottennero a concentrazioni intorno all'1,5%, cui corrispose una velocità di solubilizzazione dell'alluminio pari a 26 g/h/kg $AlEt_3$ impiegato.

Questa velocità è di circa 1,7 volte superiore a quella ottenibile, a parità di condizioni, senza impiego di sodio (Tabella 1 prova 2/39). Un aumento o una diminuzione della concentrazione del sodio al di là dell'1,5% si riflette negativamente sull'indice di solubilizzazione.

In tabella 2 sono riportati i risultati di alcune prove che esemplificano quanto sopra esposto.

Tabella N° 2

Prova	Tipo di Al	$\frac{AlEt_3}{Al}$	Promotore		Idrogenazione		Veloc. solub. g/h/kg $AlEt_3$
			Tipo	% su $AlEt_3$	Atm	°C	
13/25	Thyler	2,92	Na	0,74	160	110	17,1
14/35	"	1,26	"	1,49	"	"	25,3
5/23	"	1,32	"	1,51	"	"	26,0
15/21	"	1,34	"	2,90	"	"	24,1
16/24	"	1,35	"	5,24	"	"	9,3

La velocità di solubilizzazione dell'Al è, a parità di ogni altra condizione, strettamente dipendente dalla pressione e dalla temperatura alle quali si opera. Nel corso del nostro lavoro fu studiata l'azione di queste due variabili nel campo di 100-200 atm di H_2 e di 110-130°C. Non furono considerate temperature superiori perchè, già a 130°C, avvengono reazioni secondarie che alterano le caratteristiche del prodotto finale.

Dalle prove eseguite rispettivamente a 110 e 130°C, facendo variare la pressione di H_2 da 100 a 200 atm risultò che la velocità di solubilizzazione era direttamente proporzionale alla pressione alla quale si operava. Così ad es., a parità di condizioni, a 110°C la velocità di solubilizzazione a 100 atm era di 15,9 g/h/kg $AlEt_3$ e saliva a 200 atm a 31,6, raddoppiandosi quasi esattamente.

Nella tabella 3 sono raggruppati i risultati delle prove eseguite, a pressioni variabili, a 110 e a 130°C. Sono riportati, inoltre, per un confronto, anche i risultati ottenuti a 110° e 130° e 160 atm in assenza di sodio.

Gli indici di solubilizzazione, di cui all'ultima colonna, sono stati ricavati assumendo come indice 1 il valore di solubilizzazione dell'alluminio ottenuto a 110° e 160 atm in assenza di sodio.

Tabella N° 3

Prova N°	Tipo di Al	$\frac{AlEt_3}{Al}$	Promotore		Idrogenazione		Velec. solub. g/h/kg $AlEt_3$	Indic solub
			Tipo	% su $AlEt_3$	Atm	°C		
2/39	Thyler	1,3	-	-	160	110	15,0	1
22/43	"	1,26	-	-	160	130	25,7	1,7
20/37	"	1,29	Na	1,55	100	110	15,9	1,0
14/35	"	1,26	"	1,49	160	110	25,3	1,6
18/41	"	1,34	"	1,50	200	110	31,6	2,1
21/40	"	1,25	"	1,55	100	130	22,6	1,5
23/36	"	1,30	"	1,41	160	130	36,0	2,4
19/42	"	1,24	"	1,61	200	130	45,5	3,0

L'aumento della temperatura di reazione a 130°C, se da un lato esalta la velocità di solubilizzazione dell'alluminio, provoca, d'altro canto, reazioni secondarie che hanno come risultato un appesantimento del prodotto finale.

Ciò è dovuto, probabilmente, alla minore stabilità, a temperatura elevata, dell'$AlEt_3$ e Al alchili superiori presenti, di guisa che si provoca una parziale decomposizione di questi composti in idruri alluminio alchilici e olefine. Queste ultime, alle condizioni di reazione si addizionerebbero alle catene alluminio alchiliche provocandone l'allungamento.

In tabella 4 è riportata la composizione dei prodotti ottenuti, a varie pressioni, a 110 e 130°C. Il confronto tra essi mette in rilievo quanto sopra esposto.

Tabella N° 4

Prova N°	Promo-tore	Idrogenazione		Composizione %		
		Atm	°C	$AlEt_3$	$Al(C_4)_3$	$>Al(C_4)$
20/37	Na	100	110	87,5	4,7	7,8
14/35	"	160	"	89,5	2	8,5
18/41	"	200	"	89,1	2,7	8,2
21/40	"	100	130	83,1	2,9	14
23/36	"	160	"	85	3,5	11,5
19/42	"	200	"	81,5	4,5	14

Conclusioni

Da quanto abbiamo sopra riferito si possono trarre le seguenti conclusioni:

1) La reazione tra Al, H_2 ed etilene, senza promotori, eseguita a 110° e 160 atm avviene con una velocità di solubilizzazione dell'alluminio di 15,0 g/h/kg $AlEt_3$ impiegato.

2) La velocità è elevata operando in presenza di promotori quali i metalli alcalini. Tra questi il sodio si è mostrato particolarmente efficace. Il suo impiego, a concentrazione di circa 1,5% sull'$AlEt_3$, eleva la velocità sopra citata di 1,7 volte circa.

3) La velocità di solubilizzazione è strettamente dipendente in funzione diretta dalla pressione alla quale si opera.
Le caratteristiche del prodotto finale non sono alterate dalla pressione alla quale si è effettuata la reazione.

4) Anche la temperatura agisce, in maniera proporzionale, sulla velocità di solubilizzazione ma provoca, al di sopra di un certo limite reazioni secondarie che alterano la qualità dell'$AlEt_3$ prodotto.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 15/3/1960

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

ci pregiamo inviarLe copia del rapporto : n° 79 - Alluminio alchili ed alcoli primari.

Distinti saluti.

RISERVATO

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,
NOVARA

RAPPORTO N. 7

Copia per il Sig. Prof. Natta

Dott. UMBERTO MAFFEZZONI Novara, 13/2/1960

ALLUMINIO ALCHILI ED ALCOLI PRIMARI

Come abbiamo precisato in precedenti rapporti, la convenienza economica della produzione di alcoli primari da etilene ed alluminio trietile è strettamente dipendente dal costo di questo ultimo prodotto.

Secondo dati forniti da SEID (1), il costo dell'$AlEt_3$ (via $Al(iBu)_3$) è di 2.800 Lit/Kg per una produzione di 200 Kg/g. Il costo, determinato per calcolo e riferito ad una produzione di 1000 Kg/g, sarebbe compreso tra le 1.000 e le 1.500 Lit/Kg (2). Da questo presupposto gli alcoli primari C_6-C_{20}, con massimo in C_{12}, costerebbero l'uno per l'altro da 385 a 502 Lit/Kg.

Le valutazioni degli alcoli primari sul mercato americano sono (3) :

Alcool	n-Butilico	Lit/Kg	227	(senza indicazione di titolo)
"	n-Esilico	"	467	" "
"	n-Ottilico (caprilico)	"	278	(al 95%)
"	n-Decilico	"	532	(prodotto tecnico)
"	n-Decilico	"	2.200	(al 97%)
"	n-Dodecilico(laurilico)	"	532	(senza indicazione di titolo)
"	n-Esadecilico(cetilico)	"	660	" "
"	n-Ottodecilico (stearilico)	"	527	" "

L'èsame dei dati surriferiti rende quindi evidente che un costo di produzione medio di circa 450 Lit/Kg non può ragionevolmente far pensare di ottenere alcun utile da questa produzione.

Da questo stato di cose è derivato che la soluzione della questione veniva ad investire non solo la tecnologia vera e propria del processo per la produzione degli alcoli, ma anche e soprattutto la ricerca di una via più economica per la produzione della materia prima, cioè dell'alluminio trietile.

Il nostro Istituto ha quindi condotto da tempo le ricerche sulle due direttrici, quella della messa a punto del processo di trasformazione in alcoli primari dell'Alluminio trietile e collateralmente quella per ottenere l'Alluminio trietile ad un costo economicamente valido.

Un primo passo in tal senso è stato fatto con la messa a punto del procedimento ECLAN, basato sulle seguenti reazioni :

(1) $2Al + AlCl_3 + 6C_2H_4 + 3H_2 = 3AlCl(C_2H_5)_2$

(2) $3Na + 1{,}5\ H_2 = 3NaH$

(3) $3NaH + 3Al(C_2H_5)_3 = 3NaAlH(C_2H_5)_3$

(4) $3AlCl(C_2H_5)_2 + 3NaAlH(C_2H_5)_3 =$

$= 3AlH(C_2H_5)_2 + 3Al(C_2H_5)_3 + 3NaCl$

(5) $3AlH(C_2H_5)_2 + 3Al(C_2H_5)_3 + 3C_2H_4 = 6Al(C_2H_5)_3$.

Questo procedimento è stato dettagliatamente descritto in rapporti precedenti (4) ed i confronti economici con il processo seguito a Ferrara SEID risultarono ad esso vantaggiosi (5).

Il costo degli Alluminio trialchili così ottenuti può essere, in sede di preventivo, calcolato, per una potenzialità di 1.000 Kg/g, in 543 Lit/Kg. Vi sono da fare alcune osservazioni :

a) Il processo ECLAN conduce alla formazione di una miscela di Al trialchili nei quali l'Al trietile rappresenta l'80÷85% circa; il resto essendo Al tributile ed Al trialchili di struttura complesso.

b) Gli Al trialchili si ottengono in soluzione di idrocarburi al 20÷25% (espressi come Al trietile).

c) Prove di laboratorio per la produzione di alcoli eseguite con il prodotto grezzo portano ad alcune complicazioni nella separazione degli alcoli gli uni dagli altri. Si può evitare ciò sottoponendo a distillazione l'Al trietile grezzo e ricavando, con una resa dell'80%, un prodotto sufficientemente puro.

Come risultato finale il processo ECLAN conduce ad un costo dell'Al trietile 100% di 678 Lit/Kg (6) per una produzione di 1.000 Kg/g.

Da quanto sopra esposto è risultato che la produzione di alcoli primari della seguente composizione :

Alcool	n-esilico	8,36 %
"	n-ottilico	13,94 "
"	n-decilico	18,01 "
"	n-dodecilico (laurilico)	16,28 "
"	n-tetradecilico (miristico)	15,79 "
"	n-esadecilico (cetilico)	11,03 "
"	n-ottodecilico	5,43 "
"	superiori a C_{18}	11,16 "

può variare, a seconda della valutazione data all'Al trietile, da un minimo di 280 ad un massimo di 310 Lit/Kg (7) raggiungendo così un livello ragionevole.

Successivamente, mediante un perfezionamento al più recente procedimento di sintesi diretta dell'alluminio trietile secondo Ziegler, si è messo a punto la preparazione di questo prodotto con prove di laboratorio (8).

Attualmente, dopo le opportune modifiche dell'impiantino pilota ECLAN, il procedimento è allo studio anche per la parte tecnologica.

I dati non sono ancora definitivi, ma, in via di prima approssimazione, il costo dell'alluminio trietile sarà di 475 Lit/Kg per una potenzialità di almeno 1000 Kg/g, come risulta dal preventivo allegato.

Con questa materia prima il costo degli alcoli, sempre della composizione surriferita, sarà di 260 Lit/Kg circa l'uno per l'altro e la loro produzione potrà considerarsi ancor più rimunerativa.

Poste in tal modo le basi per una concreta risoluzione dei lati economici del problema, vengono a cadere tutte le riserve che avevano bloccato lo studio circa la trasformazione in alcoli primari dell'alluminio trietile alla fase delle esperienze di laboratorio.

E' però opportuno dire che questo argomento non è stato mai trascurato e che taluni aspetti tecnologici sono stati esaminati.

Nel campo dei materiali da impiegarsi nella reazione di addizione la letteratura (9) riporta che è necessario condurre tale reazione in apparecchi di alluminio, in quanto i metalli pesanti (ferro - acciaio inox) inducono reazioni seconderie che abbassano sensibilmente il rendimento rispetto all'etilene e determinano l'inquinamento dei prodotti finiti.

Con una accurata serie di prove (10) abbiamo potuto stabilire che l'influenza negativa dei metalli pesanti può essere completamente evitata qualora le superfici di essi siano state portate ad un buon grado di levigatezza. Questo perfezionamento consente una costruzione dei reattori molto semplificata e realizza un miglior scambio termico particolarmente importante in una reazione, come la nostra, dove la temperatura ha da essere mantenuta entro oscillazioni molto piccole.

Altre prove di laboratorio hanno studiato la cinetica di reazione e la variazione dei rendimenti in funzione della temperatura, acquisendo così gli elementi basilari per la progettazione dei reattori pilota. Uno studio analogo è in via di completamento sulla seconda fase del processo (ossidazione degli Al-alchili ad alcolati).

Siamo così giunti alla raccolta dei dati che ci consentiranno di fare l'ultimo passo di questa ricerca, cioè lo studio in scala pilota del processo. Talune fasi di esso dovranno essere studiate con maggiore approfondimento, e precisamente la prima fase (addizione) e la seconda (ossidazione), poichè sarà opportuno passare sin d'ora

a procedimenti continui, mentre per la terza (idrolisi) e per la quarta (separazione per rettifica degli alcoli) gli elementi che sono già in nostro possesso sono sufficienti alla progettazione.

L'impiantino pilota della potenzialità di 20 Kg/g dovrebbe realizzare lo schema allegato, che prevede appunto le due prime fasi con procedimento continuo.

In allegato è pure riportato l'elenco delle apparecchiature necessarie ed un preventivo di spesa per la costruzione dell'impianto pilota.

- BIBLIOGRAFIA -

(1) Rapporto n° 27

(2) " " 20

(3) Chem. News 30 marzo 1959

(4) Rapporto n° 13 e n° 26

(5) " " 27 " 34

(6) " " 32

(7) " " 63

(8) Rapporto in corso di elaborazione

(9) Natta e coll. - Cinetica della polimerizzazione dell'etilene catalizzata da composti Al organici - Atti del Simposio di Chimica Macromolecolare - Milano - Torino, sett. 1954

(10) Rapporto n° 73.

MONTECATINI Istituto "G.Donegani" (SETTORE) (FABBRICA) Data 8/1/1960

PREVENTIVO DI COSTO DI 1.000 kg. di AlEt3 (sintesi diretta)

Capacità nominale dell'impianto 325 t/anno — Produzione considerata 325 t/anno

Costo dell'impianto 250 M. Lit. — Interesse e ammortamento sul costo impianto 16,27 %

Capitale circolante M. Lit. — Interesse sul capitale circolante %

MATERIE PRIME	Unità di misura	QUANTITÀ	COSTI UNITARI Lit.	IMPORTI Lit.
Alluminio Thyler 200/100	Kg	243,5	555	135.140
Idrogeno	Nmc	329	20	6.580
Etilene	Kg	865	70	60.550
Sodio	"	5	260	1.300
1) Totale costi Materie Prime				203.570
COSTI DI TRASFORMAZIONE				
Mano d'opera per lavorazione 2 op/turno	h	54	500	27.000
Stipendi 1 perito/turno + 1/3 lavorato				26.000
Manutenzione e scorte - 6% costo Imp.				46.100
Analisi controllo				5.000
Energia Elettrica	kWh	1000	6,3	6.300
Vapore	Kg	2000	1,5	3.000
Acqua	mc	500	2,3	1.150
Combustibili				
Azoto	Nmc	200	4,2	840
Spese generali di fabbrica 25% costo trasf.				28.800
2) Totale costi di trasformazione				114.190
da dedurre - **RECUPERI**				
3) Totale Recuperi				
4) **COSTO INDUSTRIALE (1+2—3)**				347.380
INTERESSE E AMMORTAMENTO SUL COSTO IMPIANTO				124.850
INTERESSE SUL CAPITALE CIRCOLANTE				
SPESE GENERALI DI SEDE				
REDEVANCES				
5) Totale				
COSTO COMPLESSIVO (4 + 5)				472.230

Note:

altre note a tergo

DISTINTA COSTO APPARECCHIATURE E MOTORI ELETTRICI

1) Gruppo di Etilazione

- Motore elettrico trifase, tipo antideflagrante (A.T.D.) per compressore C_2H_4.....	Lit.	170.000
- Motore elettrico trifase, tipo A.T.D. per pompa circolazione C_2H_4.....	"	60.000
- Modifica pompa iniezione $AlEt_3$ - PA1.....	"	100.000
- Motore elettrico trifase tipo A.T.D., per detta.....	"	40.000
- Serbatoi di saturazione SR2-1; SR2-2, p = 40 ate; in Aq	"	350.000
- Pompa iniezione $AlEt_3$ - PA2.....	"	300.000
- Motore elettrico trifase; tipo A.T.D., per detta.....	"	40.000
- Reattori A1 - A2 - A3 - per p = 100 ate Ø 44,5/37,5 - H = 2000 mm, in acciaio di qualità, provvisti di gruppo termostatizzante	"	500.000
- Separatore gas-liquido, SD1, in Aq.....	"	200.000
- Degasatori, C_1 - C_2, in acc. al carbonio....	"	200.000
- Serbatoio di stoccaggio, SR4, in acc. al C	"	70.000
- Pompa rotativa ad anello liquido PR1, provvista di motore elettrico A.T.D.	"	170.000
	Lit.	2.200.000

2) Gruppo di ossidazione

- Pompa per alimentazione prodotto etilato PA4	Lit.	300.000
- Motore elettrico trifase, A.T.D., per detta	"	40.000
- Reattore di ossidazione A4, SD2, in acc. inox.....	"	200.000
- Pompa per circolazione gas, provvista di motore elettrico, A.T.D., PA5	"	1.000.000
- Serbatoio di raccolta SR5, in acc. inox....	"	150.000
- Finitore, A5, in acc. inox.....	"	300.000
- Serbatoio di raccolta alcoolati, SR6.....	"	150.000
- Motore elettrico trifase, tipo A.T.D., per pompa circolazione fluido termostatizzante	"	60.000
	Lit.	2.200.000

PREVENTIVO IMPIANTO PILOTA DA 20 Kg/D DI ALCOLI PRIMARI

- Apparecchiature e motori elettrici.....	Lit.	4.400.000
- Installazione apparecchiature.....	"	800.000
- Valvole e tubazioni.....	"	1.000.000
- Strumenti di controllo, misura e sicurezza	"	800.000
- Montaggio.....	"	1.600.000
- Impianti elettrici.....	"	900.000
- Opere edili, carpenteria metallica, servizi vari, coibentazione.....	"	1.000.000
- Studio tecnico.....	"	500.000
- Modifiche, imprevisti e varie.....	"	1.000.000
	Lit.	12.000.000

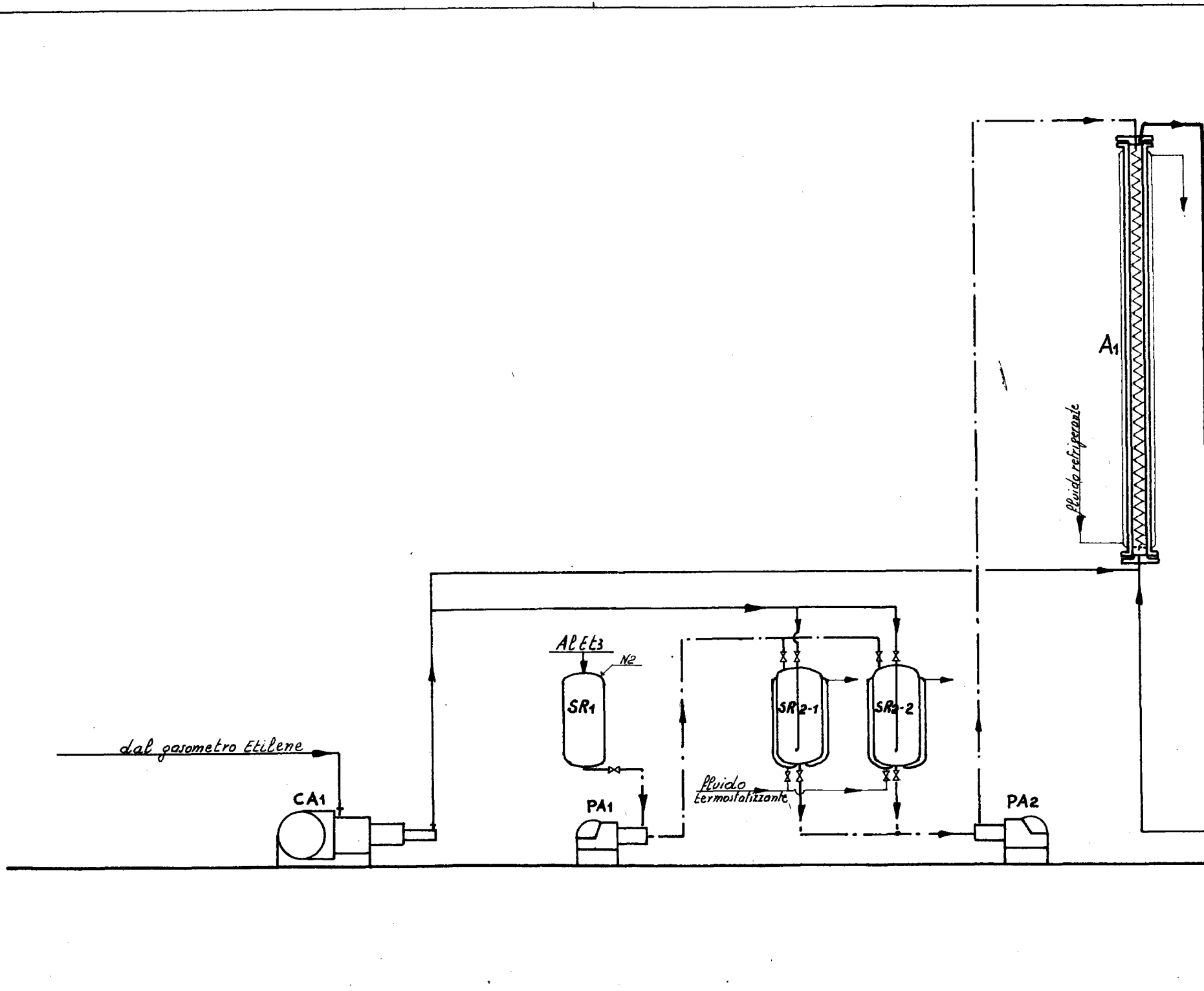
bola

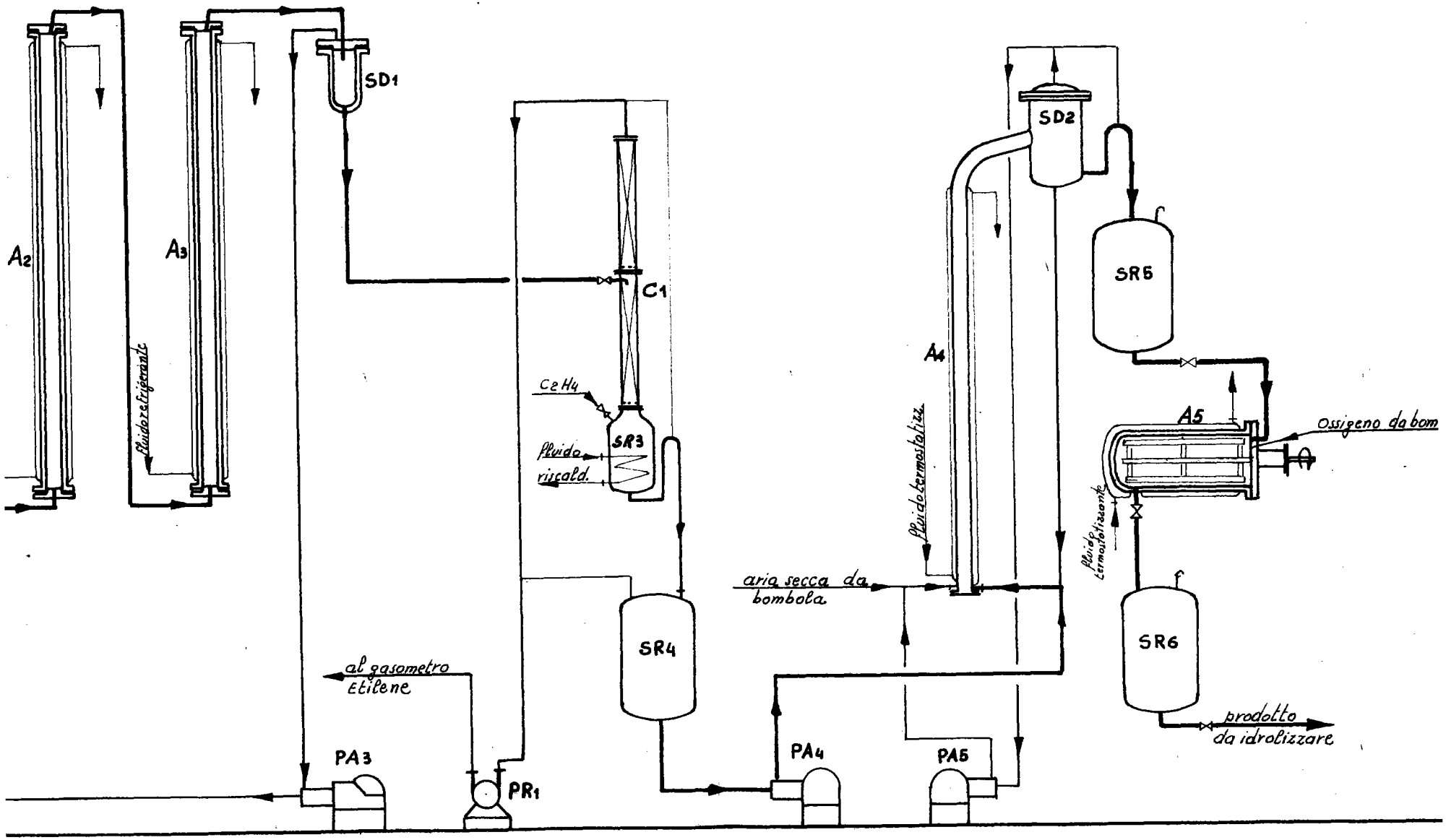
"MONTECATINI,, SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ISTITUTO RICERCHE - NOVARA

DESCRIZIONE
Schema di massima impianto pilota

8.

DISEGN	DATA 24-2-1960	SCALA	DIS. N. 16837
VERIF.	MODIF.		


A1
fluido refrigerante
AlEt3
N2
SR1
SR2-1
SR2-2
dal gasometro Etilene
CA1
PA1
fluido
termostatizzante
PA2


A2
A3
SD1
fluido refrigerante
C1
C2H4
SR3
fluido riscald.
SD2
A4
fluido termostatizz.
SR5
A5
ossigeno da bom
fluido termostatizzante
aria secca da bombola
SR4
SR6
al gasometro etilene
prodotto da idrolizzare
PA3
PR1
PA4
PA5

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Donegani

Novara, 24/6/1959

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
26 GIU. 1959
R

Chiar/mo Signor
Prof. GIULIO NATTA
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi riferisco alla Sua pregiata dell'11/6.

Solo oggi ho potuto disporre di una piccola quantità di Zr metallo. Provvederò quindi a farLe avere entro breve tempo il tetrabromuro ed il tetraioduro di zirconio nei quantitativi da Lei richiesti.

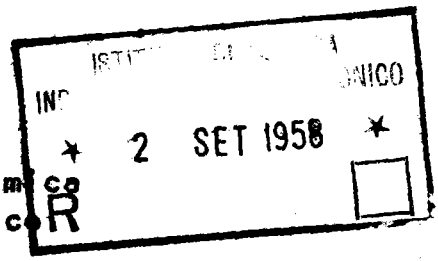
Con i migliori saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 29/8/1958



Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe il rapporto n° 48 : "Polimerizzazione del butadiene con catalizzatori solubili".

Distinti saluti.

(A 6) - 2000 - 11.57

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI,,

Novara, 28/8/1958

28 AGO 1958
952

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe copia del rapporto nº 47 : al Prof
"Moplen a basso peso molecolare".

Distinti saluti.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara 31/7/1958

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
4 AGO 1958
R 927

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico
- Milano -

Chiarissimo Professore,

mi pregio inviarLe i rapporti :

044 - Depurazione e possibilità di impiego della frazione C_4 di Ferrara.

045 - Sulla depurazione del butadiene di Ferrara.

Distinti saluti.

MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 100.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 30/7/1958

ISTITUTO DI CHIMICA
INDUSTRIALE DEL POLITECNICO
4 AGO 1958
R 929

Chiar/mo Signor
Prof. Giulio Natta
Direttore Istituto di Chimica
Industriale del Politecnico

- Milano -

Chiarissimo Professore,

al Prof

mi pregio inviarLe il rapporto 043 :
"Sulla preparazione di polibutadiene 1-4 cis".

Distinti saluti.

RISERVATO

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI„ NOVARA

RAPPORTO N. 1043

Copia per il Sig. Ing. Giustiniani

Novara, 14 Luglio 1958

Dott. Carlo LONGIAVE
Dott. Renato CASTELLI
Dott. Gianfrancesco CROCE
P.Ch. Angelo GARBERI
P.Ch. Francesco CORRADO

/er

SULLA PREPARAZIONE DI POLIBUTADIENE 1-4 CIS

Nel novembre 1957 abbiamo potuto scoprire una nuova famiglia di catalizzatori, dotata di eccezionali proprietà stereospecifiche, specie per quanto riguarda la polimerizzazione del butadiene. Per mezzo di questi nuovi catalizzatori è possibile ottenere polibutadiene con una altissima percentuale di legami 1-4-cis, aventa un peso molecolare , regolabile a volontà, compreso tra valori da poche decine di migliaia a circa un milione. Il grande interesse scientifico ed applicativo di questo fatto ci ha indotto ad approfondire lo studio per cercar di chiarire la natura di questa polimerizzazione, i fattori che la influenzano, le condizioni necessarie per ottenere con buona riproducibilità polimeri delle migliori caratteristiche. Sulla parte di questo lavoro che è stata svolta fino ad oggi, nel ns. reparto, riferiamo nella presente relazione.

Allo studio e alla messa a punto di questo argomento hanno partecipato anche altri reparti del ns. Istituto: sul lavoro da loro svolto sarà riferito a parte.

Giova avvertire che la ricerca è tuttora in corso e non è da escludersi che nel futuro nuovi risultati possano parzialmente modificare talune delle conclusioni riportate nella presente relazione.

I - Apparecchiatura, reagenti, controlli

Prima di passare a descrivere le prove eseguite ed i risultati ottenuti gioverà far precedere alcuni brevi cenni sui materiali impiegati nel ns. lavoro e sui principali metodi chimico-fisici usati per la caratterizzazione dei polimeri.

Apparecchiatura

Per le prove di laboratorio si sono impiegate autoclavi in acciaio inossidabile da due o da tre l di volume, munite di agitatore e di camicia per la circolazione del fluido di raffreddamento (di solito metanolo raffreddato leggermente a mezzo di anidride carbonica e fatto circolare mediante una piccola pompa). Per le prove da eseguirsi a temperature elevate il metanolo è stato sostituito con olio riscaldato a mezzo di una resistenza immersa regolata attraverso un sistema termostatico.

L'agitatore è stato fatto funzionare a ca 100 giri /min.

Le autoclavi erano munite di due entrate, di cui una pescante, fornite di rubinetti tipo Hofer.

Le prove su scala più grande sono state eseguite in un'autoclave da 50 l, sempre in acciaio inossidabile, fornita di agitatore ad ancora (70-170 giri/minuto) e di camicia per la circolazione del fluido refrigerante.

Trattamento della soluzione di polibutadiene

Nelle prove di laboratorio ed anche in quelle su scala di 50 l il polimero veniva recuperato dalla soluzione di polimerizzazione mediante trattamento con metanolo addizionato di antiossidante (generalmente 1% di Xantowhite Cristal o di fenil β naftilammina). Dopo un primo sommario trattamento con metanolo il polibutadiene semiprecipitato veniva passato attra-

verso un comune tritacarne azionato da un motore: in tal modo si otteneva una rapida penetrazione del metanolo nelle parti più interne della massa di polimero: si realizzava così velocemente una completa precipitazione del prodotto. Il polibutadiene veniva poi mantenuto per qualche ora ancora in metanolo (sempre con antiossidante) e infine seccato in stufa sotto vuoto a 40°-45°.

Reagenti

a) Solventi - Grande cura è stata posta nella preparazione dei solventi perchè la presenza di impurezze è la causa principale di irriproducibilità dei risultati.

I solventi da noi impiegati venivano sottoposti a due trattamenti successivi di distillazione, il primo con accurata rettifica per eliminare le teste e le code, il secondo in presenza di una piccola quantità (1%) di alluminio trialchile per eliminare le tracce di umidità, ossigeno, ecc.

b) Butadiene - Si è sempre impiegato butadiene Phillips, "rubber grade" senza particolari trattamenti se si esclude una rapida distillazione per separare lo stabilizzante contenutovi.
Generalmente questo butadiene si è comportato alla polimerizzazione in maniera del tutto soddisfacente. E' però accaduto recentemente che una partita di esso è risultata anormale dando luogo a polimerizzazioni più lente e a pesi molecolari inattesi (assai più alti di quelli prevedibili teoricamente in base alla formula cui accenneremo più tardi). Sono in corso esami per identificare l'impurezza responsabile di tale comportamento.

c) Composti di cobalto, di nichel e di altri metalli dell'8° gruppo - Si sono usati prodotti puri per analisi. In particolare per il cloruro di cobalto, che è stato il composto più impiegato nel corso delle nostre prove si sono impiegati

prodotti Erba: si è provato anche il cloruro di cobalto assolutamente esente da nichel senza conseguirne alcun vantaggio.

Per disidratare il cloruro di cobalto si è dapprima applicato il trattamento con cloruro di tionile che porta ad una disidratazione completa: in seguito ci si è limitati a essicarlo in stufa a 130° per 24 h, senza trovarvi nessuna sostanziale differenza.

Le soluzioni del complesso cloruro di cobalto-piridina erano preparate nella seguente maniera:

in un pallone si introducono g 5,2 di cloruro di cobalto anidro e vi si aggiungono l 1,8 di benzolo contenente cm3 6,45 di piridina (rapporto molare piridina/cobalto = 2). Si agita per ca 1/4 d'ora, si lascia decantare e si separa la soluzione azzurra, poi si aggiungono al residuo altri l 1,8 di benzolo. Si ripete in tal modo l'operazione per 5 o 6 volte. Al termine tutta la soluzione viene riunita, filtrata e impiegata dopo averne fatto il titolo in cobalto con il metodo colorimetrico al solfocianuro.

d) Alluminio alchile - Il monocloruro di alluminio - dietile impiegato nelle nostre prove ci è stato fornito da Ferrara-Seid. Esso veniva analizzato prima di essere impiegato. In particolare veniva dosato il rapporto Cl/Al. Se questo risulta inferiore ad 1, cioè se è presente dell'alluminio trialchile, esso non è adatto all'impiego in quanto il catalizzatore ne resta inattivato. Non nuoce al contrario la presenza di moderate quantità di dicloruro di alluminio monoetile, cioè se il rapporto Cl/Al è leggermente superiore ad 1.

Nessuna sostanziale importanza riveste anche la presenza di una certa quantità di alcoolati.

e) Metanolo - Per la precipitazione del polibutadiene dalla soluzioni di reazione si è usato metanolo industriale denaturato con formaldeide: un inconveniente è costituito dal fatto che il polime-

ro così trattato, anche accuratamente essiccato, conserva sempre un certo odore di formaldeide.

Controlli

Sui polibutadieni ottenuti venivano eseguite varie determinazioni allo scopo di caratterizzarli il più completamente possibile. Alcune di queste erano effettuate su quasi tutti i campioni, altre solo di tanto in tanto su campioni di particolare interesse.

Le prime comprendono:

L'analisi allo spettrografo infrarosso che ha lo scopo di determinare la percentuale di ciascuna delle varie forme stereoisomere presenti: essa viene effettuata da parte del ns. laboratorio di spettrografia infrarosso direttamente sul polimero solido in lamina. Le densità ottiche sono misurate con il metodo della linea base, a micron 10,36 per l'insaturazione trans, a micron 11,00 per l'insaturazione vinilica, a micron 13,60 per l'insaturazione cis. I coefficienti di estinzione molecolare apparente usati sono 10, 6 e 12 rispettivamente per il legame 1-4 trans, 1-4 cis, e 1-2.

La determinazione della viscosità intrinseca e del numero di gelo. Queste due determinazioni vengono eseguite con il seguente metodo. Dopo aver tagliato il campione di polimero in pezzetti molto piccoli se ne pesa ca 0,1 g (p) che vengono introdotti in 40 cm^3 di toluolo e ivi mantenuti, sotto azoto e senza agitazione, per 48 h, al buio. Al termine di tale periodo, la soluzione viene filtrata su una rete di acciaio inossidabile da 6000 maglie/cm^2. Si lava l'eventuale residuo con toluolo che si aggiunge alla soluzione in modo da portare il suo volume totale a 50 cm^3. Il residuo viene pesato rigonfiato (rr) e dopo essere stato essiccato a 110° (rs). Il numero di gelo è costituito dal rapporto $100 \cdot \frac{r_s}{p}$ e rappresenta la parte di polimero insolubile in toluolo

nelle condizioni citate. Il rapporto rr/rs ci dà invece il valore dell'indice di rigonfiamento.

Sulla soluzione, che contiene una quantità di polimero uguale a p-rs., si determina la viscosità intrinseca a 25,9C.

Per il calcolo del peso molecolare della viscosità intrinseca si è adottata la formula:

$$[\eta] = 1,53 \times 10^{-4} \; M^{0,8} \qquad (\alpha)$$

fornita da Johnson e Wolfangel (1). Come sarà dimostrato in seguito questa formula coincide sensibilmente con quella da noi ricavata sperimentalmente.

\+ \+
\+

Le altre determinazioni eseguite sui ns. polibutadieni sono consistite soprattutto in esami röntgenografici a temperatura inferiore agli 0°C o a temperatura ambiente sotto stiro, in determinazioni dilatometriche che hanno permesso di chiarire ed interpretare alcune interessanti caratteristiche di questi prodotti, in prove di ossidabilità sui polimeri, in esami della distribuzione dei pesi molecolari eseguiti a mezzo di un sistema di frazionamento. E' attualmente in corso la messa a punto dell'apparecchiatura per misure osmotiche.

Sui particolari di queste determinazioni sarà riferito a parte a cura dei tecnici che le hanno eseguite.

Occorre ancora indicare che le misure di viscosità sulle soluzioni di reazione sono state eseguite con un viscosimetro di Brookfield.

II - Polimerizzazioni eseguite impiegando composti di metalli dell'8° gruppo insolubili nei solventi di reazione.

Nel corso di un lavoro sistematico di ricerca sulla polimerizzazione del butadiene con catalizzatori metallorganici di svariata natura scoprimmo che un catalizzatore costituito dall'unione di cloruro di cobalto anidro sospeso in benzolo e di monocloruro di alluminio dietile è capace di attivare una vivace polimerizzazione del butadiene con formazione di un polimero costituito in grande prevalenza dalla struttura 1-4 cis. Assodato e confermato questo fatto iniziammo immediatamente il lavoro su questo argomento: primo obiettivo fu quello di identificare e delimitare l'intera famiglia di catalizzatori capaci di una polimerizzazione stereospecifica a polibutadiene 1-4 cis.

Impiego di alogenuri dei metalli dell'8° gruppo

Avendo ottenuto il primo successo con il cloruro di cobalto volgemmo la ns. attenzione agli alogenuri degli altri metalli dell'8° gruppo. Furono così provati numerosi cloruri, bromuri, ioduri e fluoruri di cobalto, nichel, ferro, platino, palladio. Le prove relative sono riportate nella tabella N° 1.

Esaminandola si osserva:

1) I risultati migliori dal punto di vista del titolo in 1-4 cis si ottengono con i sali di cobalto.

2) Con i sali di nichel il titolo in cis è abbastanza buono (tra il 75 e il 90%) ma i polibutadieni ottenuti sono molto molli ed a peso molecolare basso.

3) Con i sali di ferro non si ha polimero solido in quantità apprezzabile: si nota la formazione di una certa quantità di prodotti oleosi, costituiti probabilmente da bassi polimeri ciclici.

Prova			Catalizzatore					Solvente		Condizioni di polimerizzazione			Polimero ottenuto								
N.°	Data		M(ALCH)2Alog		MeXn		M(Alch)2Alog / MeXn	Tipo	cm³	T °C media	Durata in h.	gr. di Butadiene	Produz. in gr.	g.Polim. / g.Butad. x100	Gelo %	[η]	P. M.	Esame I.R. 1.4 cis %	1.4 trans %	1.2 %	
			Tipo	Moli	Tipo	Moli															
												TABELLA	N° 1								
S_{135}	19/11/57	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,08	$CoCl_2$ anidro	0,01	8	benzolo	1000	20°	18	250	175	70	60,5	6,90	645.000	90,8	4,7	4,4	
S_{136}	20/11/57	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,08	$CoCl_2$ anidro	0,01	8	benzolo	1000	20°	21	155	125	72,8	58	7,45	738.000	92,8	3,4	3,8	
S_{139}	21/11/57	65	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,16	$CoCl_2$ anidro	0,02	8	benzolo	1000	10°	10h30'	200	195	97,5	79	3,35	272.000	95,5	2,5	2,0	
Z_{112}	2/12/57	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,06	$CoCl_2$	0,01	6	n-eptano	1000	15°	11h30'	200	54	27	0	2,20	160.000	92,1	4,1	3,8	Il ca za so
S_{153}	28/11/57	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,12	$NiCl_2$ anidro	0,015	8	benzolo	1000	20°	13	180	70	38,9	n.d.	n.d.	n.d.	77	10,9	12,1	
Z_{98}	21/11/57	16	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,07	$NiCl_2$	0,06	1,16	benzolo	1000	19°	11	200	150	75	0	0,69	37.500	78,7	12,6	8,7	
S_{127}	14/4/57	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,2	$NiCl_2$ 6 H_2O	0,02	10	benzolo	1000	60°	6	195	120	61,8	0	0,67	36.000	62,3	27	10,7	
Z_{102}	25/11/57	oscill.	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,04	$PtCl_2$	0,005	8	benzolo	200	15°	19	45	25	55,7	3,30	3,30	241.000	73,7	22,1	4,2	
S_{144}	23/11/57	oscill.	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,03	$PdCl_2$	0,0028	10,7	benzolo	200	20°	44	40	32	80	0	0,43	20.500	79	14,8	6,2	
S_{246}	31/1/58	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,1	$CoBr_2$	0,01	10	benzolo	1000	25°	21	215	205	95,3	n.d.	n.d.	n.d.	91	4,3	4,7	
Z_{257}	16/4/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,075	CoI_2 .2 H_2O	0,003	25	benzolo	1000	15°	7	65	77	90,8	1,77	4,30	370.000	94	2,4	3,6	
S_{161}	3/12/57	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	NiI_2	0,01	5	benzolo	1000	25°	10	200	90	45	0	0,44	21.000	87,4	4,2	8,5	
Z_{293}	14/5/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,07	$NiBr_2$ .2 H_2O	0,01	7	benzolo	1000	15°	9	100	80	80	0	0,54	27.000	79,2	11	9,2	
Z_{275}	3/5/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,1	NiF_2 4 H_2O	0,01	10	benzolo	1000	15°	12	100	0	0	-	-	-	-	-	-	
Z_{273}	2/5/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,1	$FeCl_2$ 4 H_2O	0,02	5	benzolo	1000	15°	7h30'	110	32	29	-	-	-	Composti ciclici			
S_{119}	9/11/58	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,1	$FeCl_3$	0,02	5	benzolo	1000	70	10h30'	70	2	2,86	-	-	-	Composti ciclici			

4) Con alogenuri di platino e palladio si sono ottenuti titoli in 1-4 cis prossimi all'80%: approfondendo lo studio di questi elementi sarebbe probabilmente possibile raggiungere titoli più elevati; non l'abbiamo fatto dato il loro scarso interesse pratico.

5) Non si notano sensibili differenze nell'impiego di cloruri, bromuri e ioduri di uno stesso elemento.

6) I fluoruri non sembrano esercitare alcuna attività catalitica.

7) Si possono usare anche sali idrati anzichè anidri: in tal caso naturalmente la disidratazione viene effettuata a spese del monocloruro di alluminiodietile. Con sali idrati la polimerizzazione ha un andamento più veloce.

I risultati ora esposti hanno costituito l'oggetto di una prima domanda di brevetto (2).

Impiego di altri composti di metalli dell'8° gruppo

Subito dopo siamo passati ad esaminare l'impiego di composti di metalli di transizione diversi dagli alogenuri: abbiamo limitato l'esame ai composti del cobalto e del nichel e particolarmente del primo che si era già dimostrato il più interessante tra i metalli provati.

I risultati delle prove effettuate con ossidi, idrati, sali inorganici ed organici di vario genere sono riportati nella tabella N° 2.

Esaminandola possiamo osservare quanto segue:

1) Con tutti i composti inorganici del cobalto, escluso il nitrato, i risultati dal punto di vista del

Prova N.°	Data	Autoclave	Catalizzatore: M(ALCH)2Alog Tipo	M(ALCH)2Alog Moli	Me Xn Tipo	Me Xn Moli	M(Alch)2Alog / Me Xn	Solvente Tipo	Solvente cm³	Condizioni di polimerizzazione: T °C media	Durata in h.	gr. di Butadiene	Polimero ottenuto: Produz. in gr.	g.Polim. / g.Butad. x100	Gelo %	[η]	P. M.	Esame I.R. 1.4 cis %	1.4 trans %	1.2 %
TABELLA N° 2																				
S_{188}	17/12/57	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,10	$Co_3(PO_4)_2$	0,005	20	benzolo	1000	6°	18	200	175	87,5	87	7,50	745.000	91,2	4,4	4,3
S_{170}	7/12/57	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,15	$CoSO_4$	0,015	10	benzolo	1000	25°	45	195	195	100	65	2,80	220.000	90,2	5,3	4,5
S_{183}	13/12/57	64	$Al(C_2H_5)Cl$	0,2	$Co(NO_3)_2 . 6 H_2O$	0,01	20	benzolo	1000	20°	20	235	110	46,9	58	4,30	344.000	73,7	18,5	7,8
S_{184}	14/12/57	65	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,15	$CoCO_3$	0,015	10	benzolo	1000	20°	46	220	215	97,8	88,13	n.d.	n.d.	89,5	5,9	4,6
S_{185}	16/12/57	65	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,1	CoO(OH)	0,01	10	benzolo	1000	20°	11	200	185	92,5	67,6	3,6	243.000	90,7	4,8	4,5
S_{189}	18/12/57	64	$Al(C_2H_5)Cl$	0,12	CoO	0,015	8	benzolo	1000	20°	15	220	70	31,7	n.d.	n.d.	n.d.	86,6	9,2	4,2
S_{196}	21/12/57	65	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,15	CoS	0,02	7,5	benzolo	1000	20°	10	205	200	97,8	n.d.	n.d.	n.d.	89,6	4,8	5,6
S_{175}	10/12/57	64	$Al(C_2H_5)Cl$	0,05	$(CH_3COO)_2Co$	0,01	5	benzolo	1000	20°	17	215	210	98	59	1,05	62.000	81	12,5	6,5
Z_{229}	18/3/58	47	$Al(C_2H_5)Cl$	0,05	Co Ftalato	0,002	25	benzolo	500	15°	5	50	48	96	0	4,82	430.000	92	3,8	4,2
S_{157}	2/12/57	64	$Al(C_2H_5)Cl$	0,09	(Acetilacet)$_2$ Co	0,009	10	benzolo	1000	23°	2	130	130	100	0	1,5	100.000	58,3	25,5	16,2
S_{148}	3/1/58	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,025	(Acetilacet)$_2$ Co	0,0168	1,43	benzolo	850	20°	10	155	15	97	n.d.	n.d.	n.d.	2,0	12,8	85,2
S_{162}	4/12/57	65	$Al(C_2H_5)Cl$	0,05	(Acetilacet)$_3$ Co	0,005	10	benzolo	1000	30°	2,5	210	110	52,4	n.d.	n.d.	n.d.	43,1	25	31,9
S_{192}	19/12/57	65	$Al(C_2H_5)Cl$	0,02	(Acetilacet)$_3$ Co	0,0155	1,29	benzolo	500	18°	10	65	25	38,5	n.d.	n.d.	n.d.	0	6	94
S_{151}	27/11/57	65	$Al(C_2H_5)Cl$	0,16	$NiSO_4$	0,02	8	benzolo	1000	20°	17	200	85	42,5	n.d.	n.d.	n.d.	84,3	8,7	8
S_{182}	13/12/57	65	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,10	$Ni_3(PO_4)_2$	0,005	6,65	benzolo	1000	20°	10	215	172	80	0	0,66	35.000	71,6	14,1	14,3

titolo in cis sono stati molto buoni; con il nitrato si sono avuti valori sensibilmente più bassi.

2) Dei composti organici sperimentati lo ftalato di cobalto si è dimostrato molto buono mentre con l'acetato si sono avuti titoli in cis meno elevati. Con l'acetilacetonato di cobalto sia bivalente che trivalente si hanno risultati diversi a seconda del rapporto Al/Co impiegato; con rapporto elevato (p.es. ca 10) si hanno miscele dei vari isomeri con prevalenza di cis: con rapporto basso (1÷2) si ottiene, con basse conversioni, un polibutadiene ricchissimo di forma 1-2 fortemente cristallino (fino al 50%) nella struttura sindiotattica.

   E' da ritenersi assai probabile che, ricercando le condizioni opportune, anche con i composti (nitrato, acetato, acetilacetanato) con i quali non si sono avuti titoli in cis troppo elevati sia possibile raggiungere risultati assai migliori.

3) Con i sali inorganici di nichel provati (solfato e fosfato) i risultati sono stati molto simili a quelli ottenuti con gli alogenuri dello stesso metallo sia dal punto di vista del titolo che del peso molecolare.

\+ \+
\+

L'impiego nella polimerizzazione del butadiene di composti di metalli dell'8° gruppo diversi dagli alogenuri ha costituito l'oggetto del deposito di una seconda domanda di brevetto (3).

Impiego di cobalto e nichel metallici

Per completare il campo d'indagine sui metalli dell'8° gruppo decidemmo di provare, pur senza molte speranze, il cobalto e il nichel allo stato metallico,

accoppiati con monocloruro di alluminio dietile. Usammo cobalto e nichel Raney di fresca preparazione. Con nostra sorpresa (tabella N° 3 prove S247-S239) avemmo la formazione di notevoli quantità di polibutadiene con titolo in cis assai elevato: anche usando limature di cobalto (prova S 250) si ebbe polimero, sia pure con conversione più bassa.

Avemmo però il sospetto che la polimerizzazione fosse provocata non dal metallo ma da piccole quantità di ossido presenti alla superficie. Eseguimmo perciò altre prove con cobalto Raney appena preparato (prova S 249) ottenendo molto polimero ad ottimo titolo e con cobalto Raney lavato con soluzione di nitrato ammonico ammoniacale per sciogliere l'eventuale ossido presente (prova S 254). In quest'ultimo caso si è ottenuto solo poco polimero.

Il problema se la polimerizzazione sia provocata dal metallo o dall'ossido presente non può dirsi risolto con queste poche prove per quanto noi propendiamo per la seconda ipotesi: in ogni modo per coprirci dal punto di vista brevettuale abbiamo provveduto a depositare domanda di brevetto anche su questo argomento (4).

Impiego di metallo-alchili diversi

Tutte le prove di cui abbiamo riferito sino ad ora sono state eseguite impiegando monocloruro di alluminio dietile: anche usando altri alogenuri di alluminio dialchile i risultati non cambiano sostanzialmente.

Notevoli differenze si hanno invece usando allumi - nio alchili diversi.

Ad es. impiegando bicloruro di alluminiomonoetile si è avuto poco polimero prevalentemente 1-4 trans e 1-2.

Se si impiega alluminio trietile (tabella N° 4) le cose cambiano sostanzialmente a secondo del rapporto Al/Co usato: con rapporto > 1 (Prove S 128-S131-Z 333) si ha conversione bassa e il poco polimero

Prova N.°	Prova Data	Autoclave	Catalizzatore M(ALCH)2Alog Tipo	Catalizzatore M(ALCH)2Alog Moli	Catalizzatore Me Xn Tipo	Catalizzatore Me Xn Moli	Catalizzatore M(Alch)2Alog / Me Xn	Solvente Tipo	Solvente cm³	Condizioni di polimerizzazione T °C media	Condizioni di polimerizzazione Durata in h.	Condizioni di polimerizzazione gr. di Butadiene	Polimero ottenuto Produz. in gr.	Polimero ottenuto g.Polim. / g.Butad. x100	Polimero ottenuto Esame I. R. 1.4 cis %	Polimero ottenuto Esame I. R. 1.4 trans %	Polimero ottenuto Esame I. R. 1.2 %	Note
TABELLA N° 3																		
S_{247}	1/2/58	65	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,2	Co-Raney	0,03	6,67	benzolo	1000	25°	9	185	185	100	84,8	7,3	7,9	
S_{249}	4/2/58	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,15	Co-Raney	0,05	3	benzolo	1000	20°	18	180	145	80,6	95,1	2,6	2,3	
S_{250}	4/2/58	65	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,2	Cobalto limatura	0,068	2,94	benzolo	1000	20°	21	180	25	13,9	83,6	11,5	4,9	
S_{254}	6/2/58	64	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,1	Co-Raney lavato con NH_4NO_3	0,051	2	benzolo	1000	20°	18	205	5	2,44	87,2	6,9	5,9	
S_{239}	27/1/58	65	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,1	Ni-Raney	0,03	3,33	benzolo	1000	20°	18	150	16	10,7	81,8	10,4	7,8	
TABELLA N° 4																		
S_{128}	15/11/57	64	$Al(C_2H_5)_3$	0,1	$CoCl_2$	0,02	5	benzolo	1000	60°	11	195	17	8,7	28,2	20,3	51,5	
S_{231}	16/11/57	64	$Al(C_2H_5)_3$	0,1	$CoCl_2$	0,015	6,67	benzolo	1000	60°	8	205	10	4,9	31,7	23,7	44,6	
S_{142}	22/11/57	64	$Al(C_2H_5)_3$	0,05	$CoCl_2$	0,166	0,33	benzolo	500	25°	18	270	270	100	79,3	11	9,7	
Z_{333}	10/6/58	47	$Al(C_2H_5)_3$	0,05	$CoCl_2$	0,01	5	benzolo	500	20°	10	100	30	30	11,4	14,9	73,7	
Z_{136}	10/12/57	76	LiC_4H_9	0,15	$CoCl_2$	0,01	15	benzolo	1000	15°	7	200	150	75	0	49,2	50,8	
Z_{144}	23/12/57	47	LiC_4H_9	0,08	$CoCl_2$	0,02	4	benzolo	750	15°	12	145	80	55	26,1	38,7	35,2	

le stesse diolefine. Ben presto apparve però chiaramente che in questo caso siamo di fronte a una reazione di un tipo ben diverso, da ascrivere alla categoria delle catalisi in fase omogenea: solo una minima parte del cobalto impiegato sotto forma di un composto insolubile prende infatti parte alla polimerizzazione dopo essere passato in soluzione in seguito alla reazione con il monocloruro di alluminio dietile. Ciò è chiaramente dimostrato dalle esperienze che ora riportiamo. In un pallone sono stati messi ad agitare 500 cm^3 di benzolo contenenti g 6,0 (0,05 moli) di monocloruro di alluminio dietile e g 1,3 (0,01 moli) di cloruro di cobalto. La sospensione è stata tenuta in agitazione per 12 ore; al termine è stata filtrata su setto poroso G4 (sempre in corrente di azoto). La soluzione perfettamente limpida e leggermente colorata in giallo così ottenuta è stata quindi introdotta in autoclave mentre su un campione veniva determinato il titolo in cobalto. Si sono aggiunti 45 g di butadiene e si è lasciato polimerizzare per 17 h. Al termine si sono ottenuti 7 g di polibutadiene di ottime caratteristiche. All'analisi la soluzione filtrata impiegata per polimerizzare ha mostrato un contenuto in cobalto di 4,1 mg/l. La lentezza della reazione va attribuita appunto alla piccola quantità di cobalto passato in soluzione.

Diverse altre prove sono state eseguite variando leggermente le condizioni e impiegando $Co_3(PO_4)_2$ in luogo di $CoCl_2$. Si è sempre ottenuto un polibutadiene di ottime caratteristiche con conversioni anche del 70%.

Le prove effettuate sono riportate nella tabella N° 6.

Dai risultati ora esposti appare chiaramente che l'azione catalitica di polimerizzazione è esercitata da una piccola quantità di un composto solubile che si forma per reazione tra il sale di cobalto e l'alluminio alchile mentre la grande maggioranza del composto di cobalto impiegato nelle prove sin qui descritte resta inattivo allo stato di sospensione.

Prova		Autoclave	Catalizzatore					Solvente		Condizioni di polimerizzazione			Polimero ottenuto							
N.°	Data		M(ALCH)2Alog		Me Xn		M(Alch)2Alog / MeXn	Tipo	cm^3	T °C media	Durata in h.	gr. di Butadiene	Produz. in gr.	g.Polim. / g.Butad. X100	Gelo %	[η]	P. M.	Esame I. R.		
			Tipo	Moli	Tipo	Moli												1.4 cis %	1.4 trans %	1.2 %
TABELLA N° 5																				
Z_{159}	9/1/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	$CoCl_2$	0,01	5	benzolo	1000	70°	$5^h45'$	105	95	90,2	47	0,97	59.000	60,5	28,6	10,9
Z_{158}	9/1/58	76	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	$CoCl_2$	0,01	5	benzolo	1000	55°	$7^h30'$	110	92,5	84	9,4	3,4	241.000	78,5	11,4	10,1
Z_{157}	8/1/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	$CoCl_2$	0,01	5	benzolo	1000	40°	$4^h45'$	110	105	95,5	24	4,35	380.000	88,8	5,0	6,2
Z_{161}	10/1/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	$CoCl_2$	0,01	5	benzolo	1000	30°	$10^h20'$	105	94	89,5	35	6,6	570.000	91,2	3,5	5,3
Z_{164}	13/1/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	$CoCl_2$	0,01	5	benzolo	1000	15°	21	105	93	88,6	56	5,32	486.000	94,5	2,7	2,8

ottenuto è costituito da tutte le forme stereoisomere del polibutadiene con prevalenza di struttura 1-2.

Con rapporto Al/Co molto basso (prova S 142) si ha conversione elevata e polimero prevalentemente costituito dalla forma 1-4 cis pur senza raggiungere i valori ottenuti impiegando il monocloruro di alluminio dietile.

Altre prove sono state fatte per studiare l'influenza di una certa quantità di alcoolato negli alluminio alchili usati. Nelle polimerizzazioni con monocloruro la presenza di monocloruro di alluminio-monoetilmonoetossi $(Al\begin{smallmatrix}C_2H_5\\OC_2H_5\\Cl\end{smallmatrix})$ non modifica l'andamento della reazione nè le caratteristiche del polimero. Impiegando solo $Al\begin{smallmatrix}C_2H_5\\OC_2H_5\\Cl\end{smallmatrix}$ non si ha reazione o si forma solo pochissimo polimero.

Usando alluminiodietilmonoetossi si ha pochissimo polimero in prevalenza 1-2.

Sono state effettuate anche alcune prove impiegando un catalizzatore costituito da cloruro di cobalto e litiobutile. Si sono ottenute quantità notevoli di polibutadiene in cui però la struttura 1-4 cis era molto scarsa o del tutto assente (tabella N° 4) prove Z136 e Z144).

Si è provato ad usare come metallo alchile anche il piombotetraetile ma non si è avuta polimerizzazione.

In conclusione possiamo affermare che per questa reazione solo i monoalogenuri di alluminio dialchili (e in particolare i monocloruri di alluminio dietile e di alluminio diisobutile) danno risultati veramente soddisfacenti.

Influenza della temperatura

Nella tabella N° 5 è riportata una serie di prove effettuate con cloruro di cobalto anidro e monocloruro di alluminiodietile tutte nelle stesse condizioni salvo per quanto riguarda la temperatura che viene fatta variare da 15° a 70°: in tutte le prove il catalizzatore è stato preparato a freddo e la temperatura è stata portata al livello fissato dopo la introduzione del butadiene.

La temperatura influisce sensibilmente su questa polimerizzazione: l'effetto più evidente e più importante è sul titolo in 1-4 cis che è tanto più basso quanto più elevata è la temperatura di reazione: specie al di sopra dei 40° essa decresce rapidamente. Non si notano invece differenze sensibili tra i 5° e i 20°. A temperatura più elevata è più rapido l'innescarsi e il procedere della reazione; ciò a causa del più pronto formarsi del catalizzatore; in prove di questo genere i pesi molecolari non sono confrontabili in quanto in tutte le polimerizzazioni con cloruro di cobalto allo stato solido la regolazione del peso molecolare non è possibile: esso infatti dipende dalla quantità di catalizzatore che si attiva e dalla rapidità con cui si attiva. In ogni modo alle temperature più elevate si ha un peso molecolare più basso dovuto appunto alla presenza di una maggior quantità di catalizzatore attivo. I rapporti che legano il peso molecolare al catalizzatore saranno del resto meglio chiariti nella seconda parte di questa relazione.

Catalisi in fase omogenea

Da quanto descritto fino ad ora e dalla maniera sin qui adottata per preparare il catalizzatore potrebbe sembrare che ci troviamo di fronte ad un altro esempio di catalizzatore eterogeneo, da affiancarsi, pur con caratteri diversi, a quelli scoperti e studiati da Natta e da Ziegler e già largamente impiegati nella polimerizzazione delle α-olefine e del-

Prova		Catalizzatore							Condizioni di polimerizzazione			Polimero ottenuto							
N.°	Data	Moli $Al Et_2Cl$	MeX_2 Tipo	MeX_2 Moli	Solvente Tipo	Solvente cm^3	Tempo contatto MeX_2 $Al Et_2Cl$ in h.	gr. Co / 100 cc. soluz.	Durata in h.	T. °C polim.	gr. di Butadiene	Produz. in gr.	g. Polim. / g. Butad. x100	Gelo %	$[\eta]$	P. M.	Esame I.R. 1.4 cis %	Esame I.R. 1.4 trans %	Esame I.R. 1.2 %
TABELLA N° 6																			
Z_{224}	14/3/58	0,05	$CoCl_2$	0,01	benzolo	500	12	0,00041	17	15	45	7	15,5	0	4,23	366.000	94,1	2,9	3,0
Z_{227}	17/3/58	0,05	$CoCl_2$	0,01	benzolo	500	11	n.d.	31	15	47	17,5	37,4	1,80	4,23	366.000	94,5	2,8	2,7
Z_{231}	21/3/58	0,05	$CoCl_2$	0,01	benzolo	500	12	n.d.	46	15	46	19,0	41,5	0	3,26	266.000	91	5,2	3,8
Z_{240}	28/3/58	0,05	$Co_3(PO_4)_2$	0,01	benzolo	500	12	n.d.	64	15	45	13	29	1	3,95	335.000	93,8	2,9	3,3
Z_{248}	5/4/58	0,05	$Co_3(PO_4)_2$	0,01	benzolo	500	8	0,00052	68	15	45	31	69	1	6,47	625.000	94,4	2,2	3,4

III - Polimerizzazioni eseguite impiegando composti di metalli dell'8° gruppo solubili nei solventi di reazione.

Nelle polimerizzazioni sino a ora descritte mentre il titolo in cis era elevato e facilmente riproducibile, non era assolutamente possibile prevedere o regolare la velocità di polimerizzazione e il peso molecolare del polibutadiene prodotto; queste caratteristiche dipendano infatti, tra l'altro, dalla quantità di catalizzatore che entra in gioco; impiegando un composto di cobalto allo stato solido la parte di esso che reagisce e si trasforma in catalizzatore non può essere preveduta in quanto dipende da molti fattori non facilmente controllabili. Inoltre il processo di attivazione del catalizzatore continua anche a polimerizzazione già iniziata; ne deriva che, verso la fine della reazione, è presente un numero di centri attivi assai maggiore che all'inizio con conseguente maggiore dispersione dei pesi molecolari.

Il mezzo di controllare efficacemente l'andamento della reazione fu messo a nostra disposizione dall'idea, concepita in un altro laboratorio di questo Istituto, di impiegare per fare il catalizzatore un composto o complesso del metallo dell'8° gruppo che fosse solubile nel solvente di reazione.

Con questo accorgimento, infatti, il cobalto che si trova in soluzione reagisce immediatamente e completamente con il monocloruro di alluminiodietile formando quantitativamente il composto catalitico, solubile. E' così possibile dosare a volontà la quantità di catalizzatore che si vuole impiegare ed averlo inoltre tutto pronto ed attivo sin dall'inizio della reazione.

Il primo composto solubile del cobalto ad essere sperimentato fu un complesso cloruro di cobalto-piridina il cui impiego fu oggetto di una domanda di brevetto (5).

Questo complesso è debolmente solubile in benzolo (ca 0,1÷0,12 g/l di $CoCl_2$ a temperatura ambiente). Soluzioni di questa concentrazione sono del resto perfettamente idonee all'impiego date le minime quantità di cobalto richieste per la preparazione del catalizzatore.

In un secondo tempo furono sperimentati numerosissimi altri composti e complessi di cobalto e di nichel solubili nei solventi impiegati nella polimerizzazione. Questo lavoro che impegnò diversi reparti dell'Istituto per un tempo abbastanza lungo portò al deposito di una nuova più completa domanda di brevetto (6) che comprende genericamente l'impiego come catalizzatori dei composti solubili dei metalli dell'8° gruppo.

Riportiamo, a titolo di es. nella tabella N° 7 alcune prove effettuate con composti di cobalto solubilizzato in varie maniere.

Come risulta da tali esempi e dalle numerose altre prove eseguite in altri laboratori, praticamente qualunque composto di cobalto che possa essere portato in soluzione esercita regolarmente la sua azione catalitica: in qualche caso si è avuto un titolo in cis un po' inferiore al normale ma è da ritenere che, con un'accurata messa a punto, anche con questi composti sarebbe stato possibile ottenere titoli superiori al 90-92%.

La preparazione del catalizzatore viene fatta di solito aggiungendo la soluzione del composto di cobalto al monocloruro di alluminio dietile e non viceversa: in seguito a diversi esperimenti si è infatti constatato che la soluzione di catalizzatore così formata è più stabile ed i risultati più riproducibili.

Prova N.°	Prova Data	Autoclave	Catalizzatore M(ALCH)2Alog Tipo	Catalizzatore M(ALCH)2Alog Moli	Catalizzatore Me Xn Tipo	Catalizzatore Me Xn Moli	Solvente Tipo	Solvente cm³	Condizioni di polimerizzazione Temper. prepar. cataliz. °C	Condizioni di polimerizzazione Temper. media reazione °C	Condizioni di polimerizzazione Durata reazione h	Condizioni di polimerizzazione gr. di Buladiene	Polimero ottenuto Produz. in gr.	Polimero ottenuto g.Polim./g.Bulad. x100	Polimero ottenuto Gelo %	Polimero ottenuto [η]	Polimero ottenuto P. M.	Polimero ottenuto Esame I. 1.4 cis %	Polimero ottenuto Esame I. 1.4 trans %
TABELLA N°7																			
Z_{219}	10/3/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	Complesso $CoCl_2$ + alcool isopropilico	0,000092	benzolo	500		15°	3h45'	50	49	98	0	5,72	532.000	93,9	2,5
Z_{220}	10/3/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	Complesso $CoCl_2$ + Alcool etilico	0,000091	benzolo	500		15°	4	48	48	100	n.d.	n.d.	n.d.	90,2	4,5
Z_{221}	12/3/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	Complesso $CoCl_2$ + alcool isopropilico	0,000093	n-eptano	500		15°	7h40'	50	38	76	n.d.	n.d.	n.d.	88,5	4,6
Z_{222}	13/3/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,07	Complesso $CoCl_2$ + alcool etilico	0,00011	n-eptano	500		15°	9	47	35	74,2	n.d.	n.d.	n.d.	90,2	5,1
Z_{344}	16/6/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,04	Complesso stearato cobalto-piridina	0,000042	n-eptano	1000		15°	16h30'	255	179	70,2	6	2,64	204.000	91,1	4,0
Z_{357}	24/6/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,04	Complesso $CoCl_2$ + piridina	0,00008	clorobenzolo	1000		15°	7	51,0	49,4	97	0	3,52	290.000	93,2	1,9
TABELLA N° 8																			
Z_{263}	22/4/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,0001	benzolo	1000	50°	15°	20	110	19	17,3	1,5	4,66	410.000	95,5	2,2
Z_{265}	23/4/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,0001	benzolo	1000	30°	15°	21	108	96	88,9	38	6,03	570.000	94,8	2,3
Z_{266}	24/4/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,0001	benzolo	1000	20°	15°	23	112	100	89,2	41	6,28	598.000	95,11	1,8
Z_{268}	28/4/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,0001	benzolo	1000	5°	15°	21	105	99,5	94,6	44	6,13	580.000	94,5	2,2

Influenza della temperatura nella preparazione del catalizzatore.

Una delle prime questioni di cui si affrontò l'esame non appena fu introdotto l'impiego, nella preparazione del catalizzatore, di composti di cobalto solubili fu l'influenza della temperatura di preparazione del catalizzatore: fu preso in esame l'intervallo tra 5° e 50°C. Il catalizzatore era preparato in pallone, alla temperatura fissata, poi la soluzione catalitica era introdotta in autoclave, portata rapidamente a 15° e vi si introduceva il butadiene. Salvo per quanto riguarda la temperatura di preparazione del catalizzatore tutte le altre condizioni di reazione sono state mantenute eguali in tutte le prove. I risultati sono riportati nella tabella N° 8.

Dal loro esame si deduce:

a 50° il catalizzatore si decompone quasi immediatamente: infatti è nettamente visibile una sospensione finissima scura: la reazione è lentissima e la conversione molto bassa ma il prodotto ha un titolo elevato.

La soluzione di catalizzatore preparata a 30° è ancora leggermente torbida ma attiva in maniera del tutto normale, quella preparata a 20° e a 5° sono limpide ed attive. Tra 5° e 30° non si notano differenze nè nel titolo nè nel peso molecolare nè nella velocità di reazione.

Dal confronto di questi risultati con quelli, riportati nella tabella N° 5, di prove effettuate a temperature diverse ma con catalizzatore preparato a freddo si può desumere:

1) La temperatura di preparazione del catalizzatore agisca sull'attività dello stesso ma non sul titolo.

2) la temperatura di reazione agisca invece sul titolo in cis del prodotto; inoltre, una volta ini -

ziata la polimerizzazione, il catalizzatore non è più così sensibile alla temperatura e si mantiene attivo anche a 70°.

Rapporti tra il peso molecolare, la concentrazione del catalizzatore e la quantità di butadiene polimerizzata.

Sin dalle prime prove con catalizzatori a base di composti di cobalto solubili apparve chiaro che c'era una dipendenza tra il peso molecolare del polibutadiene ottenuto e la quantità di composto di cobalto impiegata, come pure tra il peso molecolare e la quantità di monomero convertita: la concentrazione del monocloruro di alluminio dietile sembrava invece del tutto priva di influenza sul peso molecolare.

Iniziammo perciò una serie di esperimenti intesi a chiarire definitivamente la relazione intercorrente tra questi fattori ed il peso molecolare. Per prima cosa prendemmo in esame l'influenza della concentrazione del monocloruro di alluminio dietile.

Nella tabella N° 9 è riportata una serie di prove condotte tutte nelle stesse condizioni salvo per quanto riguarda la quantità di $Al(C_2H_5)_2Cl$ che è stata fatta variare da 0,2 a 0,012 moli/l di solvente.

Fino a 0,015 moli/l di solvente la polimerizzazione è avvenuta regolarmente, al di sotto di tale concentrazione non ha più avuto luogo. Pertanto si deve ritenere che, nelle condizioni da noi adottate, sia questo il limite minimo di concentrazione di $Al(C_2H_5)Cl$ consentito: naturalmente non è escluso che operando con reagenti più puri questo livello possa essere ancora leggermente ridotto.

Da 0,015 a 0,2 moli/l di solvente non si riscontra invece nessuna variazione nè nell'andamento della polimerizzazione, nè nel titolo o nel peso molecolare del polibutadiene. Si deve perciò concludere che le caratteristiche del polimero sono del tutto indipendenti dalla concentrazione del monocloruro di alluminio dietile.

TABELLA N° 9

Prova N.°	Prova Data	Autoclave	Catalizzatore M(ALCH)2Alog Tipo	Catalizzatore M(ALCH)2Alog Moli	Catalizzatore Me Xn Tipo	Catalizzatore Me Xn Moli	Solvente Tipo	Solvente cm³	Condizioni di polimerizzazione T. °C media	Condizioni di polimerizzazione Durata in h.	Condizioni di polimerizzazione gr. di Butadiene	Polimero ottenuto Produz. in gr.	Polimero ottenuto g.Pdim. / g.Butad. x100	Polimero ottenuto Gelo %	Polimero ottenuto [η]	Polimero ottenuto P.M.	Polimero ottenuto Esame I.R. 1.4 cis %	Polimero ottenuto Esame I.R. 1.4 trans %	Polimero ottenuto Esame I.R. 1.2 %	N
Z_{181}	26/1/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,1	Complesso-$CoCl_2$ piridina	0,000089	benzolo	500	15°	$1^h55'$	55	55	100	2,6	4,25	365.000	94,8	2,6	2,6	
Z_{182}	23/1/58	47	$Al(C_2H_5)Cl$	0,05	Complesso-$CoCl_2$ -piridina	0,000089	benzolo	500	15°	2	54	54	100	5	4,0	340.000	93,6	3,2	3,2	
Z_{183}	24/1/58	47	$Al(C_2H_5)Cl$	0,03	Complesso $CoCl_2$ -piridina	0,000089	benzolo	500	15°	2	54	49	98	0	3,6	244.000	94,4	3	2,6	
Z_{184}	24/1/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,02	Complesso $CoCl_2$ -piridina	0,000089	benzolo	500	15°	$2^h45'$	56	55	98	0	3,9	245.000	95,3	2,4	2,3	
Z_{186}	27/1/58	47	$Al(C_2H_5)Cl$	0,01	Complesso $CoCl_2$ -piridina	0,000089	benzolo	500	15°	3	52	52	100	0	4,10	350.000	94,9	2,1	3,0	
Z_{188}	28/1/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,0075	Complesso $CoCl_2$ -piridina	0,000089	benzolo	500	15°	$5^h55'$	55	55	100	0	4,6	348.000	94,5	2,4	3,1	
Z_{196}	31/1/58	47	$Al(C_2H_5)Cl$	0,0060	Complesso $CoCl_2$ -piridina	0,000089	benzolo	500	15°	17	54	0	-	-	-	-	-	-	-	

Ben diversa è invece l'influenza esercitata sul peso molecolare dalla quantità di cobalto impiegata e dalla quantità di monomero polimerizzato.

Alcune polimerizzazioni furono seguite prelevando campioni di tempo in tempo ed esaminandone le caratteristiche: una di queste è riportata nella tabella N° 10. Appare evidente il regolare aumento del peso molecolare man mano che cresce la quantità di monomero trasformato.

Altre prove eseguite con quantità diverse di composto di cobalto dimostrarono che il peso molecolare cresceva regolarmente man mano che si impiegavano minori quantità di questo catalizzatore. Si osservò anche l'indipendenza del peso molecolare dalle temperature di polimerizzazione, almeno per quanto riguarda l'intervallo tra i 5° e i 40°.

Questo comportamento ci fece immediatamente ritenere di trovarci di fronte a un vero "polimero vivente" del tipo di quelli scoperti e studiati da Szwarc e collab. (7)(8)(9)(10)(11).

Szwarc ha appunto scoperto un tipo di catalisi omogenea di tipo anionico in cui il peso molecolare dei polimeri dipende esclusivamente dalla concentrazione del catalizzatore e dalla quantità di monomero trasformato. Questa catalisi, studiata soprattutto nel caso dello stirolo, del butadiene e dell'isoprene porta a polimeri lineari con una distribuzione molecolare molto ristretta tanto che il rapporto M_w/M_n (M_w = peso molecolare medio ponderale, M_n = peso molecolare medio numerico) è stato trovato nel caso del polistirolo compreso tra 1,06 e 1,12 (11).

Com'è noto il valore di tale rapporto è tanto più vicino all'unità quanto più ristretta è la distribuzione dei pesi molecolari.

Szwarc ha trovato che il peso molecolare del polimero è legato alla quantità di catalizzatore e di monomero polimerizzato dalla seguente formula:

$$\bar{m} = p \frac{[m]}{\frac{[c]}{2}} \qquad (5)$$

in cui

M = peso molecolare del polimero

p = peso molecolare del monomero

m = moli di monomero polimerizzato

c = moli di catalizzatore.

Egli ha calcolato anche la formula che legano il peso molecolare alla viscosità intrinseca: ad es. nel caso del butadiene:

$$= 1 \times 10^{-4} \; M^{0,77} \quad (\;) \qquad \text{in cui}$$

= viscosità intrinseca

M = Peso molecolare.

Noi abbiamo eseguito una serie di prove per determinare le relazioni suddette nel caso della nostra polimerizzazione. Queste prove non sono state scevre di difficoltà; infatti non è facile ottenere in queste polimerizzazioni la perfetta riproducibilità necessaria per determinare queste relazioni: nelle prove eseguite in un primo tempo infatti, pur essendo evidente la dipendenza del peso molecolare dai fattori prima elencati non era stato possibile quantificarla esattamente a causa di sensibili scarti nei risultati.

Queste esperienze sono infatti assai sensibili a impurezze sia presenti nei reagenti impiegati (solvente, butadiene, catalizzatore), sia assorbite sulle pareti dei recipienti di reazione.

Fu necessario perciò ricorrere a determinazioni molto precise impiegando materie prime debitamente purificate e operando con grande accuratezza. Furono così eseguite numerose prove in condizioni diverse di concentrazione di catalizzatore e di monomero (Tabella N° 11). A queste sono state poi aggiunte alcune altre prove effettuate su scala più grande (20 l) dato che in queste condizioni si realizza una ottima riproducibilità e regolarità, non facile a raggiungersi in laboratorio specie per i pesi molecolari più elevati (prove indicate con la sigla K nella tabella N° 11).

TABELLA N° 10

Prova Z_{177} - Complesso $CoCl_2$-piridina = 0,00023 moli $CoCl_2$

$Al(C_2H_5)_2Cl$ = 0,10 moli

Benzolo totale = 1500 cm^3

Butadiene = g 192 (alimentato a piccole porzioni in discontinuo)

Temperatura reazione = 15°C

N.° Campione	Prelevato dopo h.	Conc. soluz. (g. Polimero / 100 cc. soluz.)	Gelo %	$[\eta]$	P. M.	Esame I. R.		
						1.4 cis %	1.4 trans %	1.2 %
1	30'	2,46	0	1,40	91.000	91,1	4,1	4,8
2	60'	3,30	0	1,80	125.000	92,3	3,3	4,4
3	$1^h55'$	4,5	0	2,20	160.000	93,6	3,0	3,4
4	$2^h45'$	5,5	0	2,40	180.000	93,4	2,8	3,8
5	$3^h40'$	5,8	0	2,45	192.000	93,5	3,0	3,5
6	$6^h20'$	11,6	20	4,08	342.000	93	3,0	4

TABELLA N° 11

Prova	Data	mg/l $CoCl_2$	g/l polimero ottenuto	Gelo %	$[\eta]$	P. M. trovato	P. M. teorico	Forma 1.4 cis %
Z 301	20-5-58	11,2	28,7	0	2,07	150.000	166.000	93,5
Z 308	23-5-58	13,44	30,5	0	2,15	155.000	148.000	93,2
Z 303	21-5-58	8,96	25,2	0	2,38	178.000	183.000	94,4
Z 316	28-5-58	6,72	23,7	0	2,95	233.000	229.000	94,0
Z 294	16-5-58	11,2	43,2	0	3,10	249.000	251.000	94,6
Z 318	29-5-58	5,6	23,5	0	3,13	253.000	272.000	94,0
Z 295	16-5-58	8,95	44,3	0	3,57	297.000	321.000	94;1
Z 310	24-5-58	11,2	50,7	0	3,80	320.000	294.000	93,1
Z 299	19-5-58	5,6	35,-	1	4,=	340.000	406.000	94,7
Z 314	27-5-58	8,96	51,7	0	4,25	368.000	375.000	93,3
Z 329	6-6-58	13,4	77,6	0	5,55	465.000	377.000	94,3
Z 324	3-6-58	8,08	69,-	0	6,10	569.000	556.000	92,8
Z 345	17-6-58	8,=	83,5	1,5	7,23	715.000	677.000	93,4
K 38	18-6-58	32,5	99,5	0	2,84	224.000	197.000	92,2
K 39	20-6-58	21,6	95,7	1	3,80	320.000	288.000	93,9
K 34	13-6-58	13,=	96,6	1	4,83	433.000	483.000	94,4
K 27	26-5-58	10,00	97,5	0	6,14	576.000	634.000	93,5
K 29	30-5-58	8,7	97,5	0	7,35	726.000	724.000	94,9
K 26	22-5-58	8,6	96,1	1	7,50	743.000	727.000	94,6
K 30	3-6-58	7,56	95,0	3	7,77	777.000	822.000	94,2
K 28	28-5-58	7,57	92,5	0	8,10	815.000	794.000	95,3

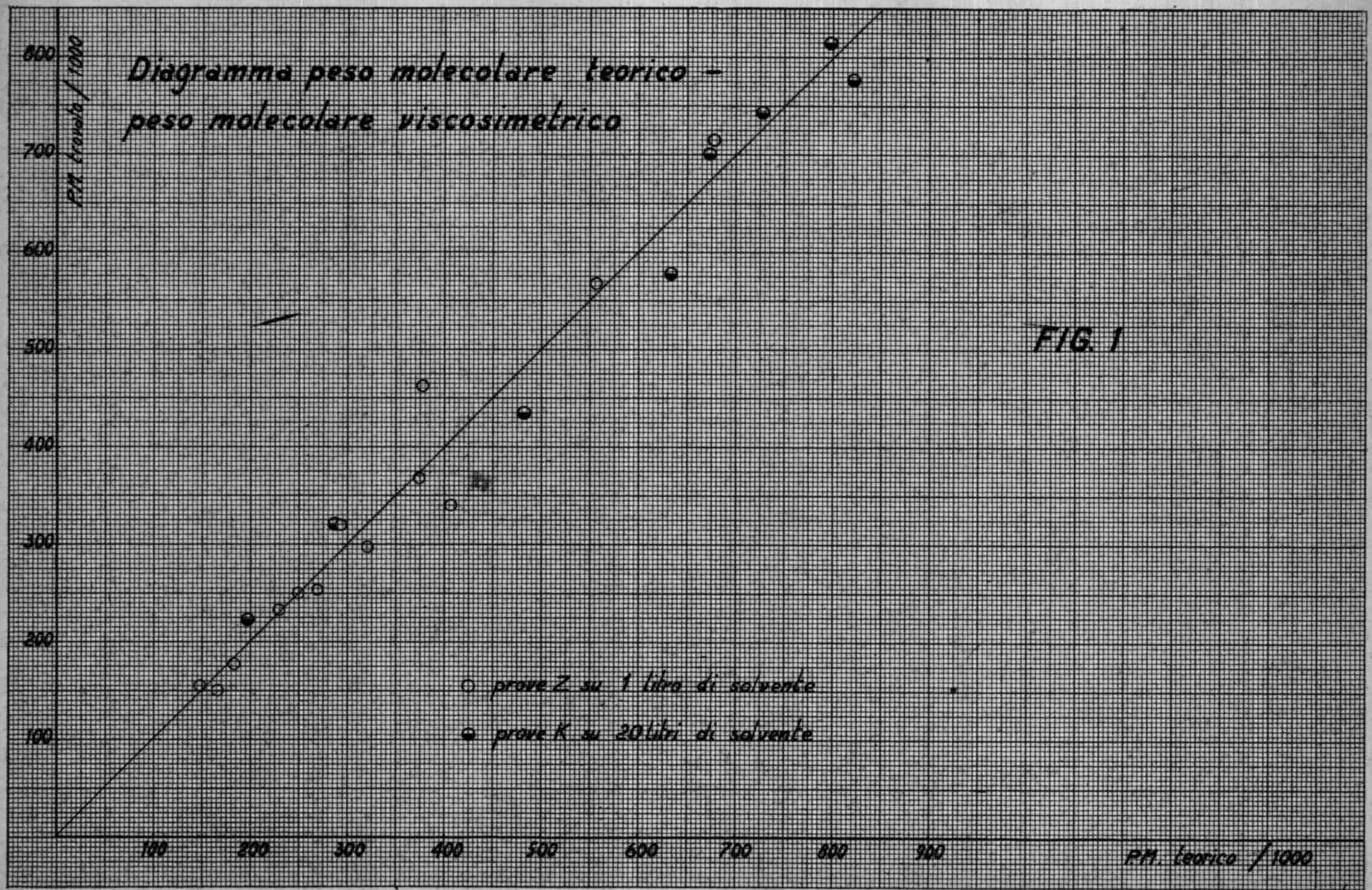


Diagramma peso molecolare teorico - peso molecolare viscosimetrico
P.M. teorico / 1000
600
700
500
400
300
200
100
100
200
300
400
500
600
700
800
900
P.M. teorico / 1000
○ prove Z su 1 litro di solvente
● prove K su 20 litri di solvente

FIG. 1

04476/a

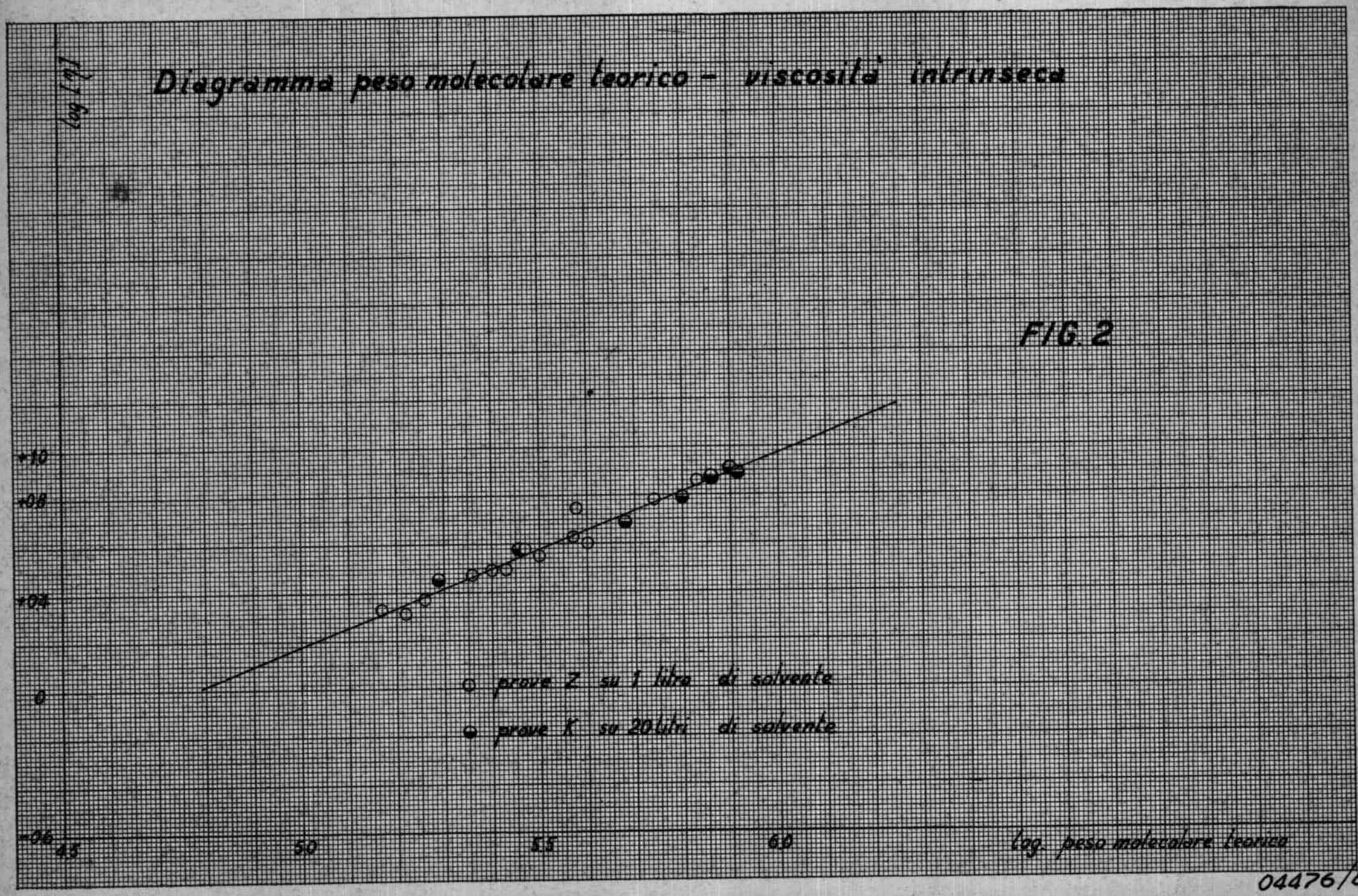
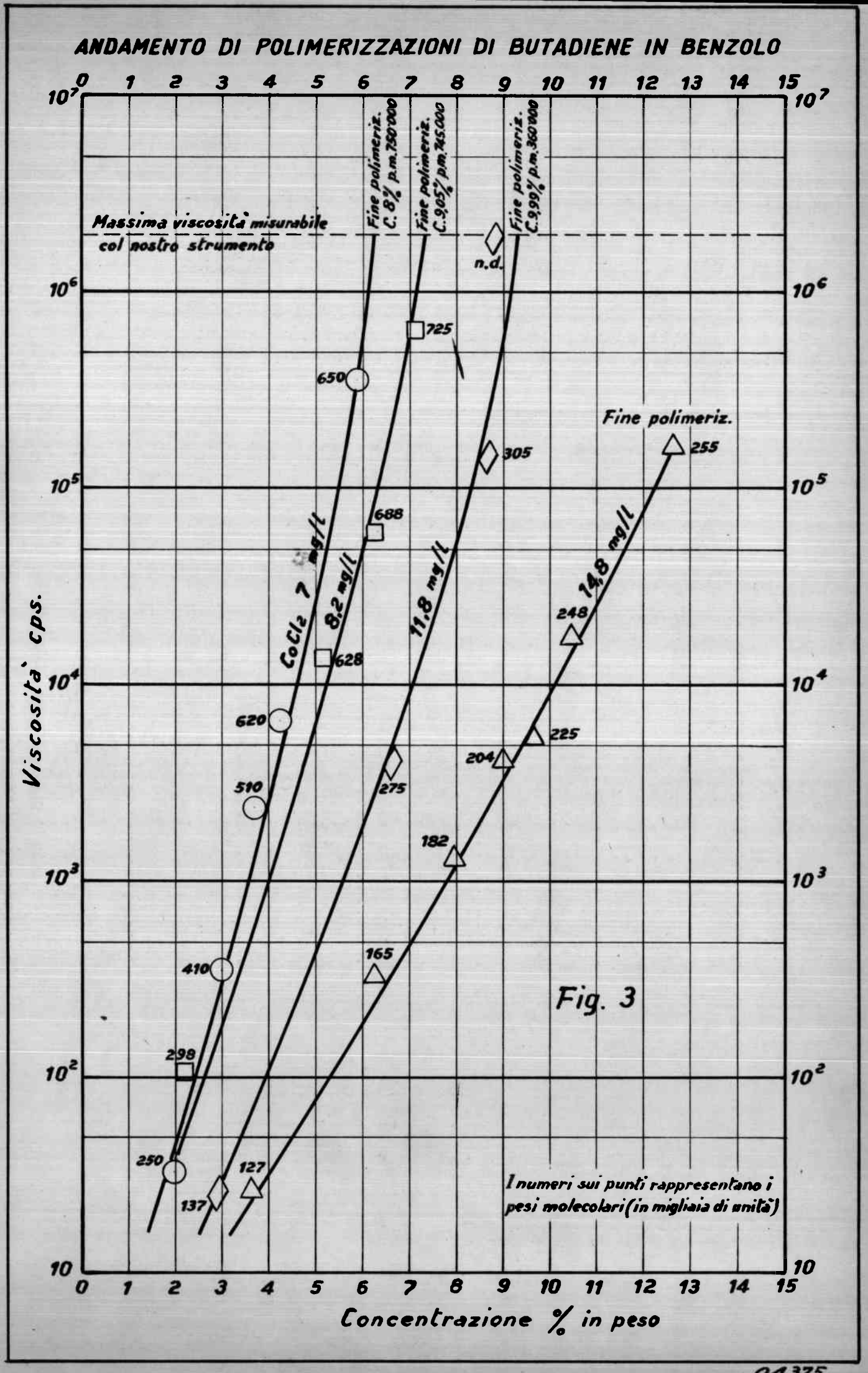


Diagramma peso molecolare teorico - viscosità intrinseca
log [η]
FIG. 2
+10
+08
+02
0
-06
4.5
5.0
5.5
6.0
log. peso molecolare teorico
○ prove Z su 1 litro di solvente
● prove K su 20 litri di solvente

04476/6


ANDAMENTO DI POLIMERIZZAZIONI DI BUTADIENE IN BENZOLO
Massima viscosità misurabile col nostro strumento
Fine polimeriz. C. 8% p.m. 750000
Fine polimeriz. C. 9,05% p.m. 745000
Fine polimeriz. C. 9,99% p.m. 360000
n.d.
725
650
Fine polimeriz.
305
255
688
CoCl2 7 mg/l
8,2 mg/l
11,8 mg/l
14,8 mg/l
248
628
620
225
204
510
275
182
410
165
298
250
127
137
1 numeri sui punti rappresentano i pesi molecolari (in migliaia di unità)
Viscosità cps.
Concentrazione % in peso
Fig. 3
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
10 10² 10³ 10⁴ 10⁵ 10⁶ 10⁷

04375

Esaminando i pesi molecolari dei polimeri ottenuti (calcolati dalla viscosità intrinseca secondo la formula (1) citata in principio), si osservò che essi corrispondevano fortemente (vedi figura 1) a quelli calcolati teoricamente in base ad una formula:

$$M = p \frac{[m]}{2[c]} \quad (3) \quad \text{in cui}$$

M = peso molecolare del polimero

p = peso molecolare del monomero

[m] = moli di monomero polimerizzato

[c] = moli di catalizzatore (cobalto cloruro)

Questa formula differisce da quella (2) trovata da Szwarc per il suo catalizzatore per il fatto che al denominatore la quantità di catalizzatore compare moltiplicata per due anzichè divisa per due.

Nel diagramma della fig. 2 abbiamo riportato per ognuna delle prove effettuate i log $[\eta]$ in funzione dei log. dei pesi molecolari teorici calcolati in base alla formula (3). Da questi dati abbiamo ricavato, con il metodo dei minimi quadrati, la formula:

$$[\eta] = 1{,}69 \times 10^{-4} \cdot M^{0{,}79}$$

che esprime, nel caso dei ns. polibutadieni, la relazione tra il peso molecolare e la viscosità intrinseca. Questa formula coincide sensibilmente con quella (4) trovata da Szwarc per i suoi polibutadieni, con quella (5) di Johnson e Wolfangel per polibutadieni non ramificati e con quanto teoricamente prevedibile per polimeri lineari (12).

E' da notare che la validità di questa formula è stata determinata per un campo molto ampio di pesi molecolari (tra 150.000 a 800.000).

Ad ulteriore conferma di questi dati verranno eseguite in un prossimo futuro determinazioni di peso molecolare attraverso misure osmotiche.

Sarà anche necessario provvedere a determinare con i metodi opportuni il peso molecolare medio ponderale

onde determinare il rapporto M_W/M_n che potrà confermare la prevista bassa dispersità di questi polibutadieni. Secondo gli ultimi lavori di Szwarc e coll lab. (13) del resto, la distribuzione dei pesi molecolari può variare nel tempo, col termine della polimerizzazione, fino a raggiungere uno stato di equilibrio e pertanto non sarebbe indifferente interrompere la reazione non appena consumato tutto il monomero o lasciare invece alla soluzione il tempo di raggiungere l'equilibrio. La curva di distribuzione dei pesi molecolari dei ns. polibutadieni dovrà quindi anche essere esaminata alla luce di questi nuovi fatti.

Andamento della viscosità delle soluzioni nel corso della polimerizzazione.

Grande importanza, specie nella fase di progettazione di un impianto in scala pilota, riveste la conoscenza dell'andamento della viscosità delle soluzioni nel corso della polimerizzazione. Il dimensionamento della apparecchiature, il calcolo degli scambi termici e dei sistemi di agitazione più convenienti dipendono infatti in larga misura dal comportamento viscosimetrico delle soluzioni di reazione.

A tale scopo sono state eseguite alcune prove nel corso di ciascuna delle quali l'andamento della reazione è stato seguito mediante saltuari prelevamenti della soluzione su ciascuno dei quali venivano eseguite la determinazione della concentrazione in polimero, del peso molecolare e dell'eventuale numero di gelo di questo, e della viscosità.

Le condizioni di reazione sono state mantenute uguali in tutte le quattro prove salvo per quanto riguarda la quantità di $CoCl_2$ usata in modo da ottenere in ciascuna prova un peso molecolare diverso.

Inoltre in due prove il butadiene è stato alimentato in massa, nelle altre due in tre porzioni nel corso della reazione.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i risultati di queste esperienze mentre nella fig. 3 è rappresentato l'andamento delle viscosità in funzione della concentrazione di polimero per le quattro prove eseguite con quantità diverse di catalizzatore:

Z 271

Condizioni di reazione

$CoCl_2$ = 7 mg/l

$Al(C_2H_5)_2Cl$ = 4 g/l

Benzolo = 1300 cc

Butadiene = 130 g alimentato in massa all'inizio della reazione

Temperatura = 15°C

Conc.,% in peso	1.95	2.98	3.73	4.22	5.81	8.00
Visc.cps	32	360	2.400	6.500	370.000	>2.000.000
P.M.	250.000	410.000	510.000	620.000	650.000	750.000
Gelo %	0	0	0	0	0.17	24
Ore di reazione	$2^h15'$	$3^h20'$	$4^h05'$	$4^h40'$	$5^h20'$	12^h

Z 270

Condizioni di reazione

$CoCl_2$ = 8,2 mg/l

$Al(C_2H_5)_2Cl$ = 4 g/l

Benzolo = 1300 cc

Butadiene = 131 g alimentato in massa all'inizio della reazione

Temperatura = 15 °C

TABELLA N° 12

Prova N.°	Prova Data	Autoclave	Catalizzatore M(ALCH)2Alog Tipo	Catalizzatore M(ALCH)2Alog Moli	Catalizzatore Me Xn Tipo	Catalizzatore Me Xn Moli	Solvente Tipo	Solvente cm³	Condizioni di polimerizzazione T. °C media	Condizioni di polimerizzazione Durata in h.	Condizioni di polimerizzazione gr. di Butadiene	Polimero ottenuto Produz. in gr.	Polimero ottenuto g.Polim. x100 / g.Butad.	Polimero ottenuto Gelo %	Polimero ottenuto [η]	Polimero ottenuto P. M. trovato x 10⁻³	Polimero ottenuto P. M. teorico x 10⁻³	Polimero ottenuto P.M.teor. / P.M.trov.	Esame I.R. 1.4 cis %	Esame I.R. 1.4 trans %	Esame I.R. 1.2 %
Z_{337}	12/6/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,0406	Complesso stearato-cobalto-piridina	0,0000315	n-eptano	1000	15	13	102	43,6	42,9	0	0,9	52	695	13,4	87,2	6,1	6,7
Z_{334}	10/6/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,0406	Complesso stearato-cobalto-piridina	0,000063	n-eptano	1000	15	$2^h10'$	105	90,5	86,0	0	1,0	60	722	12,0	85,6	8,1	6,3
Z_{335}	12/6/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,0406	Complesso stearato-cobalto-piridina	0,0000315	n-eptano	1000	15	7	102	40,8	40,0	0	1,10	68	648	9,5	86,0	7,2	6,8
Z_{338}	12/6/58	76	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,0406	Complesso stearato-cobalto-piridina	0,0000526	n-eptano	1000	15	11	150	112	74,4	0	1,18	72	1065	14,8	86,3	6,2	7,4
Z_{342}	14/6/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,0406	Complesso stearato-cobalto-piridina	0,000042	n-eptano	1000	15	11	190	109	57,5	0	1,57	105	1300	12,4	87,7	5,1	7,2
Z_{344}	16/6/58	77	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,0406	Complesso stearato-cobalto-piridina	0,000042	n-eptano	1000	15	$16^h,30'$	225	180	80,0	6	2,64	204	1888	9,25	91,1	4,0	4,9
Z_{346}	17/6/58	76	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,0406	Complesso stearato-cobalto-piridina	0,000042	n-eptano	1000	15	8	302	190	63.0	3	2,72	211	2260	10,7	89,2	3,8	7,0

Prova N.°	Data	Autoclave	Catalizzatore M(ALCH)₂ Alog Tipo	Moli	Me Xn Tipo	Moli	Solvente Tipo	Litri	Condizioni di polimerizzazione T. °C media	T. °C max	Durata in h.	gr. di Butadiene	Polimero ottenuto Produz. in gr.	g.Polim. / g.Butad. x100	Gelo %	[η]	P.M. trovato	P.M. teorico	Esame I.R. 1,4 cis %	1,4 trans %	1 %
TABELLA N° 13																					
K_{38}	18/6/58	G	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,5	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,005	benzolo	20	15°	18°	3	2.000	1.990	99,5	0	2,84	224.000	197.000	92,2	3,4	4,
K_{39}	20/6/58	G	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,45	Complesso $CoCl_2$-Piridina	0,0033	benzolo	20	15°	25°	4	2.060	1.915	93	1	3,80	320.000	288.000	93,9	2,3	3
K_{34}	13/6/58	G	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,4	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,0020	benzolo	20	15°	20°	4	2.040	1.933	94,5	1	4,83	433.000	483.000	94,4	2,2	3,
K_{27}	26/5/58	G	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,7	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,00154	benzolo	20	15°	25°3	$7^h30'$	2.000	1.950	97,5	0	6,14	578.000	634.000	93,5	2,4	4
K_{29}	30/5/58	G	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,55	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,00134	benzolo	20	20°	31°	4	2.070	1.950	94,2	0	7,35	726.000	724.000	94,9	1,9	3
K_{26}	22/5/58	G	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,70	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,00132	benzolo	20	15°	22°	$8^h30'$	2.000	1.923	96,1	1	7,50	743.000	727.000	94,6	2,2	3
K_{28}	28/5/58	G	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,60	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,00116	benzolo	20	15°	24°	10	2.030	1.850	91,5	0	8,10	815.000	794.000	5,3	1,6	3
K_{30}	30/6/58	G	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,50	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,00116	benzolo	20	15°	29°	$3^h30'$	2.060	1.910	92,8	3	7,77	777.000	838.000	4,2	2,4	3
TABELLA N° 14																					
X_{357}	24/6/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,041	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,0000847	Cloro benzolo	1000	15°	15°	7	51	49,4	97	0	3,52	290.000	298.000	93,2	1,9	4,
Z_{359}	25/6/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,041	Complesso $CoCl_2$-piridina	0,0000942	Cloro benzolo	1000	15°	15°	4	74	74	100	1	4,94	442.000	392.000	93,5	2,4	4,

Conc., % in peso	2.22	5.10	6.20	7.13	7.69	9.05
Visc. cps	105	14.000	62.000	650.000	>2.000.000	>2.000.00
P.M.	298.000	628.000	688.000	725.000	n.d.	745.00
Gelo %	0	0	0	2.5	3	23
Ore di reazione	35'	$1^h05'$	$1^h35'$	$1^h50'$	$2^h05'$	$5^h05'$

Z 256

Condizioni di reazione

$CoCl_2$	= 11.8	mg/l
$Al(C_2H_5)_2Cl$	= 4	g/l
Benzolo	= 1300	cc
Butadiene	= 127	g alimentato in tre porzioni nel corso della reazione
Temperatura	= 15	°C

Conc., % in peso	2.94	6.69	8.62	8.80	9.1	9.99
Visc. cps	25	4.000	150.000	1.800.000	>2.000.000	>2.000.000
P.M.	137.000	275.000	305.000	n.d.	315.000	360.000
Gelo %	0	0	0	0	0	0
Ore di reazione	35'	$1^h35'$	$3^h50'$	$5^h50'$	$7^h25'$	12^h

Z 261

Condizioni di reazione

$CoCl_2$ = 14.8 mg/l

$Al(C_2H_5)_2Cl$ = 4 g/l

Benzolo = 1300 cc

Butadiene = 138 g alimentato in tre porzioni nel corso della reazione

Temperatura = 15 °C

Conc., % in peso	3.63	6.21	7.89	9.00	9.68	10.45	12.60
Visco.cps	26	318	1250	4200	5300	18.000	120.00
P.M.	127.000	165.000	182.000	204.000	225.000	248.000	255.00
Gelo %	0	0	0	0	0.2	1	11.5
Ore di reazione	$1^h10'$	$1^h40'$	$2^h10'$	$3^h50'$	$5^h10'$	$6^h25'$	12^h

Dall'esame di questi risultati si deduce che, com'era da aspettarsi, la viscosità delle soluzioni dipende sia dalla concentrazione di polimero sia dal peso molecolare di questo. L'aumento di viscosità nel corso della polimerizzazione ha un andamento esponenziale e, mentre varia dapprima lentamente, si accresce col progredire della conversione con grandissima rapidità.

Mentre possiamo ritenere sin da ora che la concentrazione finale di polimero nella soluzione non si discosterà molto, in una installazione industriale, dal 10%, molto incerto è ancora il peso molecolare che sarà ritenuto più adatto per le applicazioni commerciali del polibutadiene 1-4 cis: principalmente dalla scelta di questo valore dipenderanno perciò i valori di viscosità di cui si dovrà tener conto nel corso della progettazione.

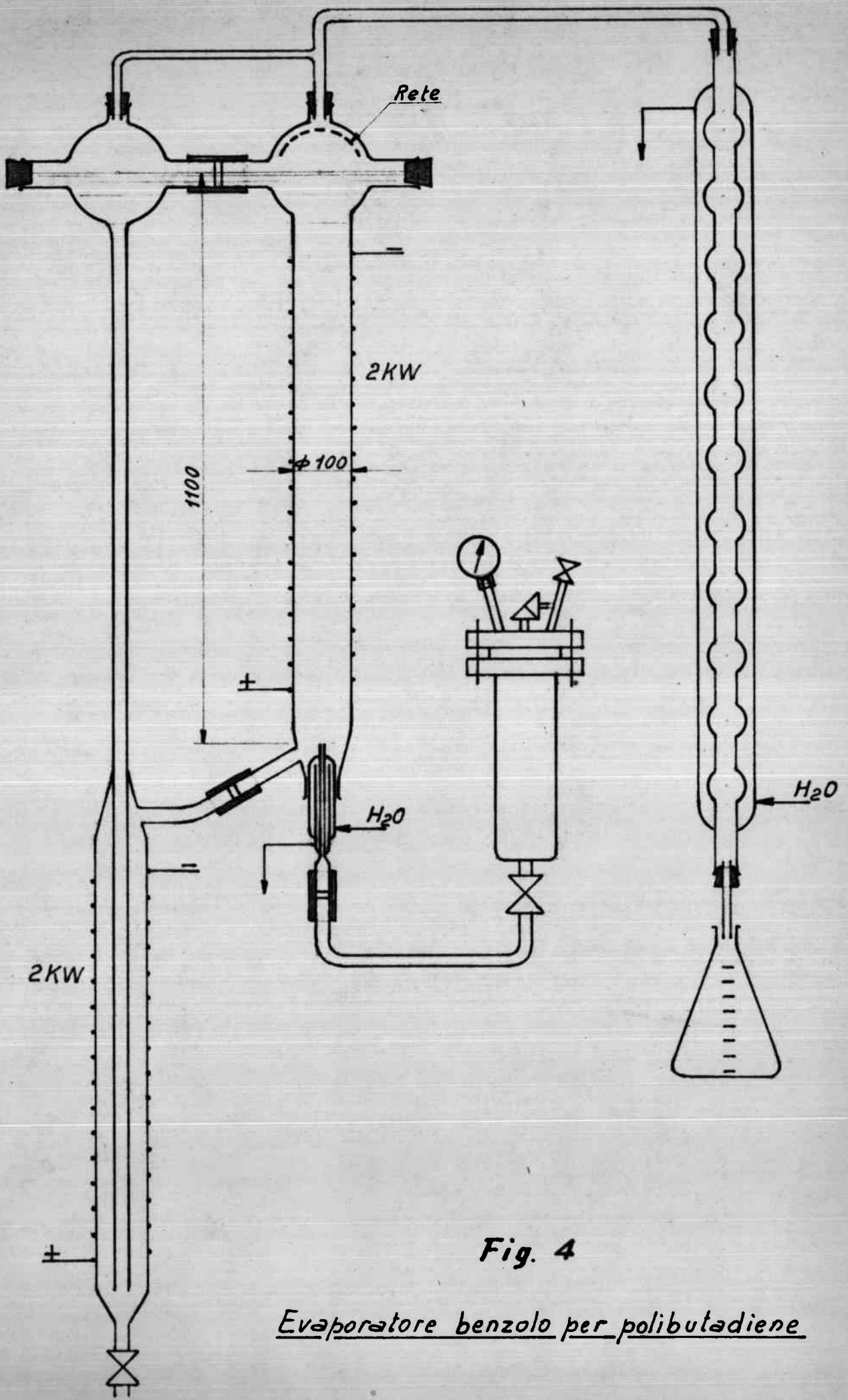


Fig. 4

Evaporatore benzolo per polibutadiene

Solventi

La scelta del solvente ha importanza fondamentale sull'andamento della reazione e sulle caratteristiche del polibutadiene.

Questo aspetto del problema è tuttora sotto esame e non possiamo perciò anticipare conclusioni ma indubbiamente differenze grandissime si riscontrano passando da un solvente all'altro.

Noi abbiamo generalmente adottato per la maggioranza delle nostre polimerizzazioni il benzolo ed è con questo solvente che abbiamo studiato la reazione e determinata la relazione che lega il peso molecolare con il catalizzatore e la quantità di monomero trasformata.

Questa scelta è stata dovuta al fatto che in prove orientative effettuate all'inizio del nostro studio su questo argomento avevamo osservato che con solventi paraffinici in genere si aveva tendenza alla formazione di polimeri a basso peso molecolare.

In seguito l'argomento è stato ripreso ed è stato eseguito un ciclo di prove impiegando come solvente il n-eptano. Come catalizzatore, dato che il complesso cloruro di cobalto-piridina non è solubile in eptano, si impiegò un complesso stearato di cobalto-piridina che si scioglie notevolmente (0,3-0,35 g/l di Co) in n-eptano con colorazione rossa.

I risultati furono subito molto diversi da quelli registrati con benzolo: i pesi molecolari sono infatti di gran lunga più bassi di quelli ottenibili nelle stesse condizioni operando in benzolo e calcolabili in base alla formula (5) citata prima. Anche in questo caso però essi aumentano con il diminuire del catalizzatore e con l'aumentare della quantità di butadiene polimerizzata. Nella tabella N° 12 riportiamo una serie di prove eseguite in n-eptano dalle quali questa anomalia risulta chiaramente. In queste prove infatti il rapporto peso molecolare teorico/peso molecolare sperimentale sta tra 9 e 15.

Queste esperienze sono ancora in corso: occorrerà individuare la causa di questa diversità di comportamento, che sembra abbia le sue origini in una insufficiente solubilità del complesso catalitico nei solventi paraffinici. Infatti, operando in n-eptano, quando si aggiunge la soluzione di sale di cobalto al monocloruro di alluminio dietile si ha la formazione di un precipitato che contiene quasi tutto il cobalto usato.

Bisognerà anche esaminare l'influenza dell'impiego di molti altri solventi in modo da inquadrare con esattezza l'andamento della polimerizzazione in ciascuno di essi e ricavare se possibile, un'interpretazione generale di questo comportamento.

Attualmente stiamo esaminando l'impiego di clorobenzolo: dai primi risultati (tabella N° 14) appare chiaro che in questo solvente la polimerizzazione ha luogo con le stesse regole che in benzolo e che la relazione ( ) ha piena validità.

Riproducibilità dei risultati

Una regolare riproducibilità di risultati è condizione essenziale in un procedimento destinato ad essere applicato sul piano industriale. Desideriamo perciò fare alcune osservazioni sulle cause principali di irregolarità dei risultati che la nostra esperienza ha messo in luce.

Dato il carattere del nostro polibutadiene che appartiene al tipo dei "polimeri viventi" il peso molecolare, come già dimostrato, dipende esclusivamente dalla quantità di monomero trasformato e dal catalizzatore: esso è cioè in teoria perfettamente regolabile e riproducibile. Dal punto di vista pratico la questione è però meno semplice in quanto la quantità di catalizzatore effettivamente attiva dipende anche dalle impurezze presenti nei vari reagenti impiegati.

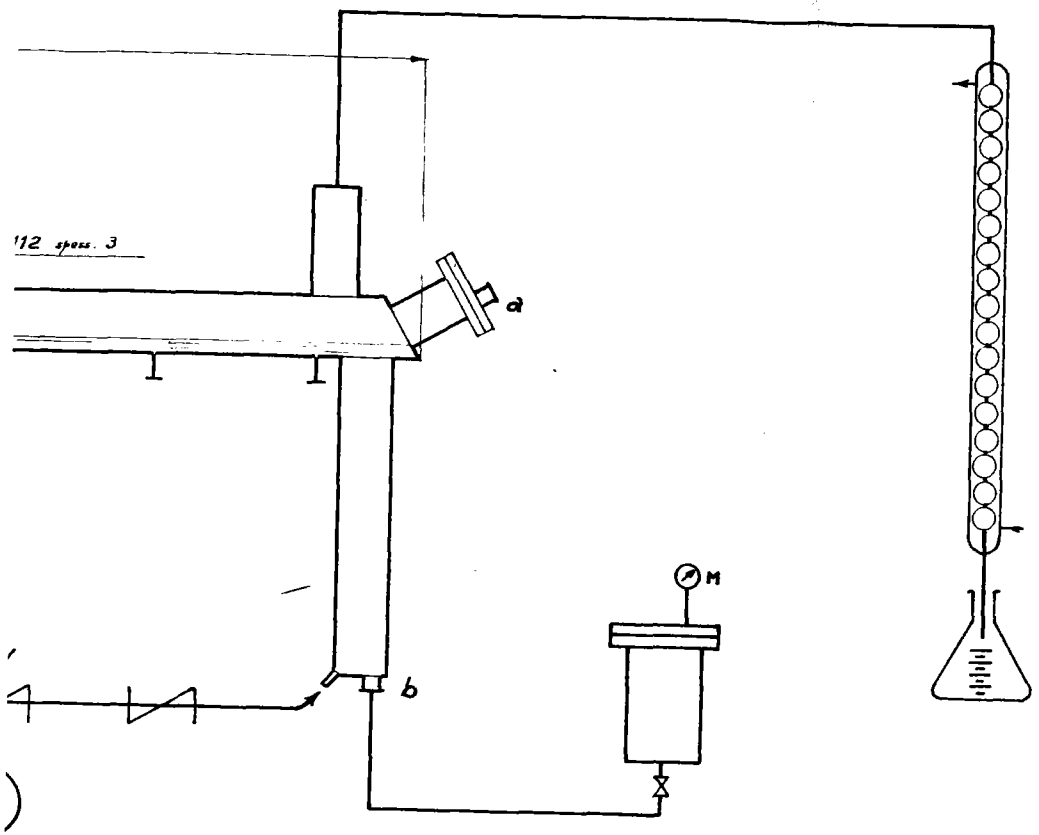
Occorre perciò impiegare materie prime (specie solvente e butadiene) che siano state preventivamente depurate da tutte quelle impurezze capaci di distrug gere o di bloccare il catalizzatore. Nel caso del solvente è risultato sufficiente distillarlo in presenza di una piccola quantità di alluminio trialchile. Per il butadiene la questione è meno semplice: talune partite di butadiene si dimostrano meno ido - nee ad essere polimerizzate senza che per esse siano stati chiariti completamente i motivi di questo comportamento.

Grande importanza ha la pulizia del reattore: in particolare sulle pareti restano assorbite minime quantità di impurezze che pure disturbano la polimerizza - zione: ciò è dimostrato ad es. dal fatto che le reazioni eseguite in reattori più grandi (con un minore rapporto superficie/volume) risultano assai più rego lari e riproducibili.

Se questi sono i fattori che influenzano il peso molecolare, altri ve ne sono che agiscono principalmente sul titolo in cis: tra questi prevalente è la temperatura. Come abbiamo dimostrato in precedenza a temperature più elevate diminuisce il titolo in cis. Occorre perciò che per tutta la durata della reazione sia esercitato un attento controllo termico della reazione: ciò non è sempre facile specie nelle polimerizzazioni eseguite su scala più grande in cui la maggior quantità di calore sviluppato e il basso scambio termico per l'alta viscosità della soluzione rendono problematico il controllo della temperatura. In linea di massima si può dire che è conveniente mantenere la temperatura al di sotto dei 20° pur potendo essere sopportate punte fino ai 25° ed anche 30°.

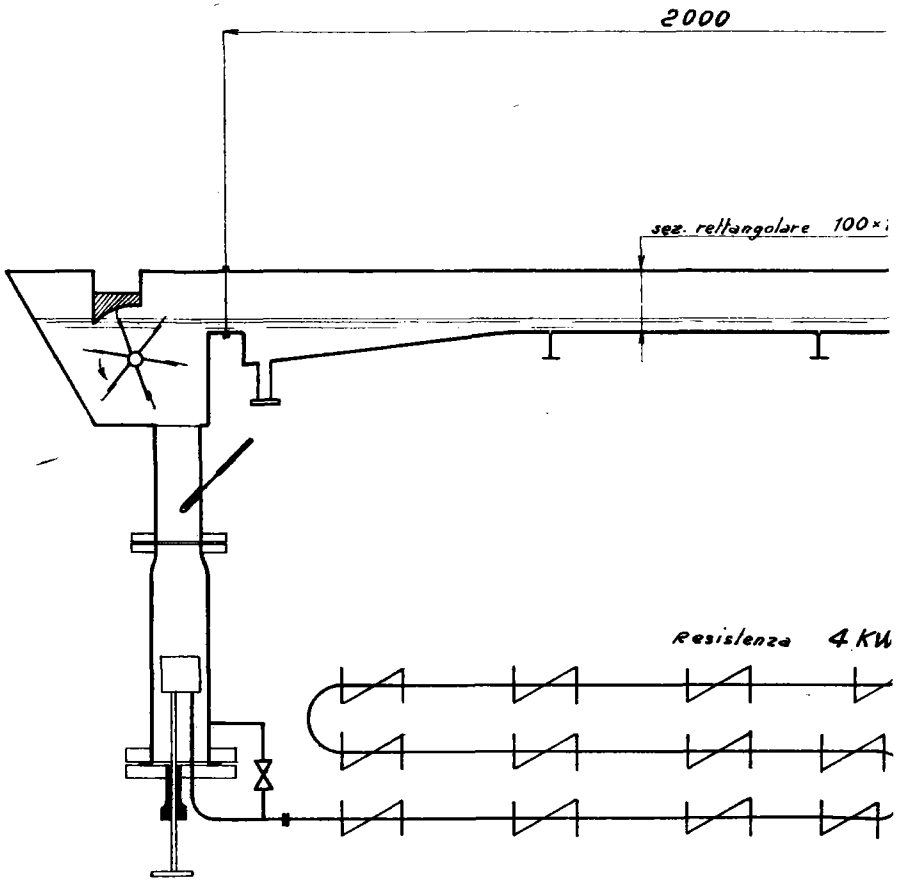
Un altro aspetto della mancata riproducibilità dei risultati è costituito dalla presenza di gelo nel polimero: occorre premettere che esistono geli di almeno due origini ben diverse: l'uno è dovuto a reticolazione del polimero dovuto a eccessivo riscaldamento, ad ossidazione ecc. e può essere evitato trattando il prodotto con la necessaria cautela, l'altro è invece dovuto essenzialmente al peso molecolare.

Catene molecolari troppo lunghe non sono più capaci di sciogliersi nel solvente: pertanto esse costituiscono gelo. Pertanto la presenza in un polimero di frazioni a peso molecolare elevatissimo (calcoliamo che il limite di solubilità in toluolo, nelle condizioni da noi adottate per la determinazione del gelo, sia intorno a 1.000.000 $[\eta] = 9,50$) determina la presenza di gelo. Naturalmente esso è frequente soprattutto nei prodotti ad elevato peso molecolare. Questo tipo di gelo è caratterizzato generalmente da un alto indice di rigonfiamento (intorno a 150). La presenza di gelo in un polibutadiene a peso molecolare elevato può perciò intendersi come un indizio di distribuzione dei pesi molecolari abbastanza larga: al contrario la mancanza di gelo in un polimero a peso molecolare 700.000-800.000 significa che non vi esistano frazioni con P.M. $>$ 1.000.000 e che pertanto la sua distribuzione deve essere piuttosto ristretta. Da questo punto di vista la percentuale di gelo costituisce un indice assai interessante data la grande importanza rivestita, nelle applicazioni di questo prodotto, da una ristretta distribuzione dei pesi molecolari.



1. 5

"MONTECATINI" ISTITUTO RICERCHE	SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA - NOVARA	
DESCRIZIONE EVAPORATORE BENZOLO PER POLIBUTADIENE		
DISEGN Valli	DATA 4·6·58 SCALA 1:10	DIS. N. 04435
VERIF.	MODIF.	



Fig

IV - Polimerizzazioni in autoclave da 50 l

Allo scopo di controllare su scala più grande i risultati di laboratorio e per preparare quantità sensibili di polibutadiene da destinare alle prove di vulcanizzazione abbiamo dato inizio ad una serie di polimerizzazioni su scala più grande.

Dopo alcune operazioni preliminari eseguite in una autoclave da 20 l siamo passati direttamente ad impiegare un'autoclave da 50 l. In queste prove la temperatura era regolata mediante circolazione in camicia di salamoia mantenuta a 5°-8° a mezzo di un serpentino ad ammoniaca.

In questa autoclave abbiamo eseguito una numerosa serie di prove che ci hanno permesso di produrre abbondanti campioni di polibutadiene, dei pesi molecolari più svariati, che sono stati impiegati in prove di applicazione.

Queste prove sono state eseguite impiegando 20 l di benzolo e 2 kg di butadiene per operazione.

Esse ci hanno permesso di confermare i risultati di laboratorio e di fare alcune interessanti osservazioni che ci saranno utili nel futuro sviluppo del lavoro.

Nella tabella N° 13 sono riportate numerose prove eseguite in tale autoclave. Si nota facilmente la buona rispondenza che si verifica tra il peso molecolare sperimentale e quello teorico calcolato in base alla citata formula ( ). Ciò malgrado non sia stato naturalmente possibile adottare tutte le cure usate nelle prove di laboratorio. Si è riusciti inoltre ad ottenere polimeri con pesi molecolari fino a oltre 800.000 privi di gelo, cosa che non è facile realizzare in laboratorio: ciò fa ritenere che, lavorando su scala più grande, è più facile ottenere prodotti con una più ristretta ripartizione dei pesi molecolari.

Alcune interessanti osservazioni sono state fatte sul comportamento termico di queste reazioni: differenze sensibili vi sono tra una prova e l'altra. In linea di massima si può dire che nelle condizioni da noi impiegate (autoclave da 50 l con Ø 400, contenente 20 l di benzolo e 2 kg di butadiene, raffreddamento mediante circolazione in camicia di fluido frigorifero a temperatura minima di 3°C) la polimerizzazione può essere controllata (punte di temperatura sui 25°) anche caricando il butadiene in massa quando la concentrazione di cloruro di cobalto non è superiore ad 8 mg/l. Con concentrazioni maggiori di catalizzatore occorre caricare il butadiene in più volte. Noi in genere abbiamo adottato il sistema di caricare in massa da 1,5 a 4 kg del butadiene (secondo la concentrazione di catalizzatore impiegata) e, quando ha quasi terminato di reagire, aggiungere gradualmente il resto caricandolo in fase gassosa attraverso il pescante. Con questo sistema abbiamo potuto realizzare un ottimo controllo della temperatura. E' da notare che in genere, specie per le polimerizzazioni con poco catalizzatore, la maggior tendenza all'aumento della temperatura si ha nella seconda metà della polimerizzazione, quando la massa di reazione è molto viscosa e lo scambio di calore è reso molto difficile.

La durata delle reazioni varia sensibilmente da una prova all'altra: essa dipende da diversi fattori e principalmente dalla quantità di cobalto, dalla maniera di introdurre il butadiene e dalla temperatura. In media la maggior parte delle reazioni possono considerarsi terminate (95% ca di conversione in polimero solido) in tre ore.

V - Caratteristiche generali del polibutadiene 1-4 cis ottenuto con il catalizzatore al cobalto.

Accenniamo qui succintamente ad alcune delle principali caratteristiche del polibutadiene preparato con catalizzatori a base di composti di cobalto e di monoalogenuri di alluminiodialchile. La descrizione è satta di tali caratteristiche e dei metodi impiegati per determinarle sarà fatta a parte a cura dei tecnici che le hanno studiate: pensiamo però che sia utile e conveniente farne un breve accenno in questa sede.

a) Costituzione stereoisomerica

La determinazione della costituzione stereoisomerica del polibutadiene viene determinata allo spettrografo infrarosso con il metodo a cui si è accennato in precedenza.

I nostri prodotti, quando siano preparati in condizioni di reazione regolari hanno una percentuale di legami 1-4 cis che oscilla tra il 93 e il 96% (più frequentemente tra il 94 e il 95,5%). Sono presenti inoltre l'1,5-2,5% di legami 1-4 trans e il 2,5-3,5% di legami vinilici. Quando, per motivi inerenti ad una non buona condotta della reazione, (ad es. punte di temperature troppo elevate) il titolo in cis si abbassa, si accresce all'incirca in egual misura la percentuale di forma 1-4 trans mentre il numero dei legami vinilici rimane costante o aumenta di poco.

b) Peso molecolare

Giocando sui fattori di cui si è parlato in precedenza (quantità di $CoCl_2$, quantità di monomero che reagisce, solvente) si possono ottenere a volontà pesi molecolari da poche decine di migliaia fino a quasi un milione. Il n° di gelo, cioè la percen -

tuale di polimero non solubile, dipende dalla distribuzione dei pesi molecolari oltrechè naturalmente da eventuali maldestre manipolazioni del prodotto che ne abbiano causato la reticolazione. La presenza di gelo è naturalmente più frequente nei polimeri ad alto peso molecolare. Un buon polibutadiene non dovrebbe comunque contenere gelo e non è difficile realizzare ciò.

c) Caratteristiche cristallografiche

I polibutadieni 1-4 cis da noi preparati sono naturalmente del tutto amorfi a temperatura ambiente. Cristallizzano facilmente sotto stiro anche a temperatura assai superiore a quella ambiente.

Con sistemi dilatometrici sono state determinate la temperatura di fusione ed altre caratteristiche cristallografiche di questi prodotti. Si è visto anzitutto che polimeri con un contenuto in cis tra l'80 e il 95,5% fondono tutti alla stessa temperatura (-2°). Quando sono raffreddati bruscamente a -35° essi iniziano immediatamente a cristallizzare senza che nessuno di essi presenti un periodo di induzione e la cristallizzazione si completa in 10'-15'.

Questo comportamento, assai diverso ad es. da quello dei polibutadieni ottenuti con il processo Phillips, denota che i ns prodotti, qualunque sia il loro tenore in cis, hanno le stesse caratteristiche per quanto riguarda la loro porzione cristallina e può essere interpretato affermando che essi sono costituiti da catena 1-4 cis molto pure cui si aggiungono altre catene contenenti tutte e tre le forme stereoisomere. I polibutadieni Phillips al contrario, sembrano costituiti essenzialmente da copolimeri di tutte le tre forme stereoisomere.

d) Comportamento all'ossidazione

Sono state fatte alcune prove di ossidabilità su polibutadieni. Si è operato a 100° in atmosfera

di ossigeno. Il comportamento generale è il seguente: per un certo periodo non si ha nessun assorbimento, poi rapidamente il campione comincia a fissare ossigeno e in breve tempo si ossida completamente. I vari prodotti differiscono tra loro per la durata del periodo d'incubazione. Queste prove sono tuttora in corso: si può dire per ora che la ossidabilità è fortemente influenzata dalla presenza nel prodotto di residui di cobalto. Alla luce di questo fatto acquista perciò grande importanza la purificazione del polibutadiene dai residui del catalizzatore.

e) Distribuzione dei pesi molecolari

Lo studio della distribuzione dei pesi molecolari è appena agli inizi.

Sono stati fatti o sono in corso alcuni frazionamenti di polibutadieni a diverso peso molecolare e preparati in condizioni diverse. Non disponiamo ancora di dati sufficienti per trarre delle conclusioni.

f) Caratteristiche dopo vulcanizzazione

La lavorazione e vulcanizzazione del polibutadiene 1-4 cis è oggetto di studio da parte di un apposito reparto.

Ci limiteremo qui a segnalare in linea generale alcune caratteristiche principali degli elastomeri ottenibili con questi polimeri.

Anzitutto è da osservare che la lavorabilità di questi prodotti è molto bassa, specie quando il peso molecolare è elevato. Occorrono spesso diverse ore perchè il polimero sia masticato al grado giusto.

Le mescole sono delle stesso tipo di quelle della gomma naturale, assai bassa è però la quantità di

zolfo necessaria per ottenere i risultati migliori:in genere l'optimum è intorno al 0,6%.

I prodotti vulcanizzati presentano caratteristiche assai interessanti: sui prodotti non caricati il carico di rottura è intorno ai 150 kg/cm2 e arriva anche ai 170 kg/cm^2, l'allungamento è di 800-900%. La deformazione permanente è del 10-15%. La resa elastica è di poco inferiore a quella della gomma naturale.

Sui prodotti caricati con il 50% di nerofumo il carico di rottura va da 200 a 260, l'allungamento da 500 a 600%, la deformazione permanente dall'8 al 12%.

Dal punto di vista delle caratteristiche meccaniche, risultati migliori si hanno con prodotti a peso molecolare più elevato.

Questi pochi dati hanno carattere puramente indicativo e servono solo a porfe in risalto le promettentissime caratteristiche di questo nuovo elastomero.

Prova N.°	Prova Data	Autoclave	Catalizzatore $M(ALCH)_2$ Alog Tipo	Catalizzatore $M(ALCH)_2$ Alog Moli	Catalizzatore Me Xn Tipo	Catalizzatore Me Xn Moli	Solvente Tipo	Solvente cm^3	Condizioni di polimerizzazione T. °C media	Condizioni di polimerizzazione Durata in h.	Condizioni di polimerizzazione gr. Isoprene	Polimero ottenuto Produz. in gr.	Polimero ottenuto g.Polim. / g.Isopr. x100	Esame I.R. 1.4 cis %	Esame I.R. 1.4 trans %	Esame I.R. 1.2 %	Esame I.R. 3.4 %	Note
TABELLA N° 15																		
S_{251}	5/2/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,15	$CoCl_2$	0,02	benzolo	500	18°	15	68	53	78	56,8	0	1,3	41,9	
Z_{216}	6/3/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	sol. ($CoCl_2$ -piridina +$CoCl_2$ sol.	$7x10^{-5}$ 0,01	benzolo	250	15°	15	34	32	94	62,4	0	1,5	36,3	
Z_{228}	17/3/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,05	sol. ($CoCl_2$-Erid) $CoCl_2$ sol.	$7x10^{-5}$ 0,01	benzolo	150	12°	17	34	34	100	61,2	0	1,4	37,4	
Z_{242}	31/3/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,06	Ftalato cobalto	0,00345	benzolo	300	15°	13	34	33,5	99	55,2	0	0,7	44,1	
Z_{343}	16/6/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,021	Soluz. stearato Co -piridina	$3x10^{-5}$	n-eptano	500	15°	23	68	0	-	-	-	-	-	
S_{221}	16/1/58	47	$Al(C_2H_5)_2Cl$	0,07	$CoCl_2$	0,007	benzolo	500	15°	16	48	0	-	-	-	-	-	

VI - Eliminazione del benzolo dalla soluzione di polibutadiene.

La precipitazione del polimero dalla soluzione di reazione viene normalmente effettuata, nelle operazioni di laboratorio, con metanolo. Questo sistema non si presta però ad essere impiegato industrialmente.

Abbiamo perciò pensato ad un sistema di eliminazione del benzolo mediante trattamento della soluzione con acqua a temperature vicino ai 100°.

Il problema consiste nel suddividere la massa viscosa di reazione in particelle, in fili o in film suffi - cientemente sottili da permettere una rapida cessione da parte dell'acqua calda, del calore necessario alla vaporizzazione delbenzolo, in modo che con un tempo di permanenza abbastanza breve, il benzolo venga completamente eliminato dal polimero.

Nell'indirizzarci su questa strada occorrerà accertare che il polibutadiene non si alterasse per il trattamento a temperatura elevata.

Un primo apparecchio sperimentale per ottenere lo scopo desiderato è stato realizzato completamente in vetro (fig. 4). Esso consiste in un tubo verticale in cui circola rapidamente acqua in direzione ascendente. Il riscaldamento è realizzato con resistenze elettriche, da complessivi 4 kw, disposte in modo da assicurare una circolazione a termosifone dell'acqua. Il tubo principale termina in una espansione nella quale avviene la separazione dei vapori che sono poi condensati nel refrigerante.

La soluzione di polimero viene inviata dall'autoclave, a mezzo di un'adeguata pressione di azoto, ad un ugello posto nella parte inferiore del tubo. L'ugello è raffreddato mediante circolazione di acqua per impedirne l'intasamento, dovuto all'evaporazione di benzolo nel suo interno.

La soluzione di polimero esce sotto forma di un filo continuo che sale verso l'alto mentre il benzolo evapora rapidamente: in alto il polimero, che ha perduto già buona parte del benzolo, si raccoglie nella prima espansione e di qui, per effetto del movimento di circolazione dell'acqua, passa nella seconda ove viene lasciato stazionare alcuni minuti per completare l'eliminazione del benzolo. L'estrazione del prodotto è fatta in discontinuo. Si sono provati ugelli di varie dimensioni da 1 a 4 mm di diametro. I risultati migliori si sono avuti con il foro di 4 mm. Con tale apparecchio si sono realizzate produzioni di polibutadiene completamente debenzolato fino a 500 g/h. Il tempo complessivo di permanenza del polimero nell'apparecchio è stato variato da 10' a 20'. Non è stato possibile raggiungere produzioni maggiori essenzialmente a causa della insufficiente quantità di calore che era possibile fornire all'acqua in circolazione.

Il condensato era costituito da 3/5 di benzolo e 2/5 di acqua nelle prove meglio riuscite.

Il polibutadiene ottenuto con questo sistema ha l'aspetto di una matassa di filo aggrovigliata. All'analisi il benzolo è risultato assente o presente solo in tracce.

L'esame delle caratteristiche dei polimeri così trattati in confronto con l'esame di altre porzioni dello stesso prodotto precipitate con metanolo con il sistema usuale ci ha permesso di concludere:

1) il titolo in cis non cambia per il trattamento, anche prolungato, con acqua a 100°: non si ha cioè alcun fenomeno di isomerizzazione.

2) nel peso molecolare e nel n° di gelo si riscontrano talvolta alcune differenze tra il prodotto trattato con metanolo e quello con acqua calda: poichè però tali differenze non sono generalmente di forte entità e inoltre si registrano in tutti i due i sensi possiamo ritenere che anche su queste caratteristiche il trattamento con acqua bollente non porta sensibili alterazioni;

3) i polimeri ottenuti con i due sistemi sono stati sottoposti a vulcanizzazione per confrontarne le caratteristiche: non si sono registrate diversità.

Possiamo pertanto concludere che il sistema di eliminare il benzolo dal polibutadiene mediante trattamento con acqua bollente, per quanto risulta sino ad ora, non porta alcun danno al prodotto. Naturalmente questa affermazione dovrà essere ulteriormente confermata da numerose altre prove ed altre misure (anche di resistenza all'ossidazione) prima di assumere un valore assoluto.

\+ + +

In seguito ai risultati ottenuti in questo primo apparecchio se ne è costruito un altro (fig. 5) in cui la soluzione di polimero, iniettata attraverso il solito ugello compie dapprima un tratto verticale, immersa nell'acqua bollente e quindi uno orizzontale galleggiando sull'acqua che circola per azione di una pompa. Questo apparecchio è stato fornito di un sistema di estrazione continua del polimero debenzolato costituito da una ruota a pale ad asse orizzontale, pressochè immersa nell'acqua. La tenuta sulla fase vapore è data da una superficie cilindrica, parzialmente immersa nell'acqua, su cui strisciano le pale. Le pale, ruotando, afferrano il polimero, lo costringono ad immergersi, e lo trasportano in una successiva vaschetta coperta dalla quale viene estratto.

Questo apparecchio è stato sperimentato usando gli stessi ugelli impiegati nel precedente. I risultati sono stati soddisfacenti salvo per quanto riguarda il tenore di benzolo che rimane nel polimero: il tempo di permanenza del prodotto nell'apparecchio era infatti troppo breve per permettere una completa eliminazione del benzolo. Particolarmente soddisfacente è stato il funzionamento dell'estrattore continuo.

Le prove per studiare l'eliminazione e il recupero del solvente sono appena iniziate e nuovi esperimenti saranno fatti tra breve con apparecchi opportunamente modificati.

VII - Polimerizzazione dell'isoprene

Abbiamo provato ad impiegare il catalizzatore al cobalto per polimerizzare l'isoprene. I risultati non sono stati molto soddisfacenti. Anzitutto si è riscontrata una maggior difficoltà di polimerizzare nei confronti del butadiene: solo impiegando isoprene "pure grade" siamo infatti riusciti ad ottenere del polimero. Si sono dovuti impiegare catalizzatori a base di composti di cobalto allo stato solido perchè adoperando uno dei soliti complessi solubili non si aveva polimerizzazione.

Nelle prove riuscite si è ottenuta in 10-15h una buona conversione, anche sino al 100%.

Il poliisoprene così preparato (tabella N° 15) è però costituito da una miscela di varie forme stereo - isomere in cui prevalgono la struttura 1-4 cis (55-65%) e la struttura 3-4 (35-45%). Sono presenti solo piccolissime quantità di struttura 1-2 mentre la 1-4 trans appare assente. Non si è riusciti sino ad ora ad ottenere prodotti più ricchi in forma 1-4 cis.

Conclusioni

Questa relazione non vuol presentare un quadro completo della polimerizzazione del butadiene con catalizzatori a base di composti di metalli dell'8° gruppo; essa vuole soltanto riportare le prove eseguite fino ad oggi nel nostro reparto, i risultati conseguiti, le conclusioni che se ne possono trarre.

Certamente dalla prima scoperta di questo catalizzatore, così altamente stereospecifico, grandi passi avanti sono stati fatti nello studio e nella messa a punto di questa polimerizzazione: si è scoperto che il peso molecolare dipende solo dalla quantità di catalizzatore e dalla quantità di monomero convertito e si è trovata la relazione che lega il peso molecolare a questi due parametri, si è esaminata l'influenza della temperatura sulla reazione e sulla preparazione del catalizzatore, si è cominciata a studiare l'influenza dei solventi. Grandi progressi sono stati fatti per quanto riguarda la riproducibilità dei risultati che ora può ritenersi veramente soddisfacente mentre si è cominciato a muovere i primi passi verso la realizzazione della polimerizzazione su scala più grande. Attualmente possiamo produrre ca 10 kg la settimana di polibutadiene con peso molecolare variabile a piacere da 100.000 a 800.000 e senza gelo e questo prodotto viene impiegato in prove di vulcanizzazione e di caratterizzazione.

Anche esperienze di carattere più spiccatamente tecnologico sono state eseguite specie per quanto riguarda il recupero del polibutadiene dalle soluzioni di reazione e lo studio delle variazioni della viscosità al procedere della polimerizzazione.

Moltissimo lavoro resta però ancora da fare, sia per quanto riguarda lo studio della polimerizzazione nei suoi vari aspetti, sia per ciò che concerne la tecnologia della reazione e del trattamento della soluzio

ne di reazione. In ambedue questi settori stiamo lavorando ed abbiamo ampi programmi di prove che ci consentiranno da un lato di completare la ns. conoscenza di questa reazione e dall'altro di porre le basi per il futuro sviluppo su scala commerciale della preparazione del polibutadiene 1-4 cis.

Bibliografia

1) B.L. Johnson - R.D. Wolfangel - Ind.Eng.Chem. 44 752 (1952).

2) C.Longiave - G.Croce - R.Castelli - Polibutadiene a concatenamento 1-4, sostanzialmente di forma cis e procedimento per la sua preparazione. Domanda di brevetto depositata il 6/12/1957 con il n° 6855. Ns. rf. F 204.

3) C.Longiave - G.Croce - R.Castelli - Catalizzatori di polimerizzazione delle diolefine - Domanda di brevetto depositata il 24/12/1957 con il n° 7238 - Ns. rif. F 207.

4) C.Longiave - G.Croce - R.Castelli - Catalizzatore di polimerizzazione e suo impiego per la polimerizzazione delle diolefine - Domanda di brevetto depositata il 18/6/1958 con il n° 11.189. Ns. rif. F212.

5) G.Marullo - A.Baroni - U.Maffezzoni - C.Longiave-E.Susa - Catalizzatori a base di composti di cobalto e loro impiego nella polimerizzazione delle diolefine - Domanda di brevetto depositata il 11/2/1958 con il n° 8212 - Ns. rif. F 208.

6) G.Marullo - A.Baroni - U.Maffezzoni - C.Longiave-E.Susa - Catalizzatori solubili a base di composti di metalli dell'8° gruppo del sistema periodico e loro impiego nella polimerizzazione delle deolefine - Domanda di brevetto depositata il 24/4/1958 con il n° 9964. Ns. rif. F 213.

7) M. Szwarc - A.Rembaum. J.Pol.Sc. 22 189 (1956)

8) H.Brody - M. Ladacki - R.Milkowich - M.Szwarc - J.Pol.Sc. 25 221 (1957)

9) M. Szwarc - Nature 178 1168 (1956)

10) M. Szwarc - M.Levy - R.Milkowich - J.Am.Chem.Soc. 78 2656 (1956)

11) R. Waack - A.Rembaum - G.Coombes - M. Szwarc - J.Am.Chem.Soc. 79 2026 (1957)

12) P.J.Flory - Principles of Polymer Chemistry - Cornell University Press 1953 - pag. 622.

13) W.B.Brown - M.Szwarc - Trans. Farad. Soc. 54 417 (1958).

INDICE

Introduzione. . . . . pag. 1

I - Apparecchiatura, reagenti, controlli. . . " 2

II - Polimerizzazioni eseguite impiegando composti di metalli dell'8° gruppo insolubili nei solventi di reazione . . . . " 7

III - Polimerizzazioni eseguite impiegando composti di metalli dell'8° gruppo solubili nei solventi di reazione . . . . . " 14

IV - Polimerizzazioni in autoclave da 50 l . . " 29

V - Caratteristiche generali del polibutadiene 1-4 cis ottenuto . . . . . " 31

VI - Eliminazione del benzolo dalla soluzione di polibutadiene. . . . . " 35

VII - Polimerizzazione dell'isoprene. . . . . " 39

Conclusioni . . . . . " 40

Bibliografia. . . . . " 42

- -

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE
24 GIU 1958
R

RISERVATO

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,
NOVARA

RAPPORTO N. 1042

Copia per il Sig. Prof. Natta

Dott. Aldo FORNI

Novara, 23 Giugno 1958

ESAME DI CAMPIONI VARI DI $TiCl_3$

Alcuni campioni di $TiCl_3$ di provenienza diversa sono stati sottoposti a controllo al fine di indagarne le caratteristiche chimico-fisiche che costituiscono la ragione del diverso comportamento come catalizzatori di polimerizzazione.

I controlli effettuati consistono in:

1) Osservazione al microscopio ottico dei campioni opportunamente sospesi in olio di vasellina accuratamente essiccato.

2) Analisi chimica per la determinazione del titolo in $TiCl_3$, titanio totale e cloro totale.

Riportiamo quì brevemente la descrizione dei campioni esaminati nonchè i risultati delle analisi eseguite.

N. 1 (residuo di barattolo)

Campione di $TiCl_3$ americano della Società "Stauffer" 32 - 306.

Ad un ingrandimento di 500 volte si vedono frammenti irregolari grigi.

L'analisi chimica ha dato:

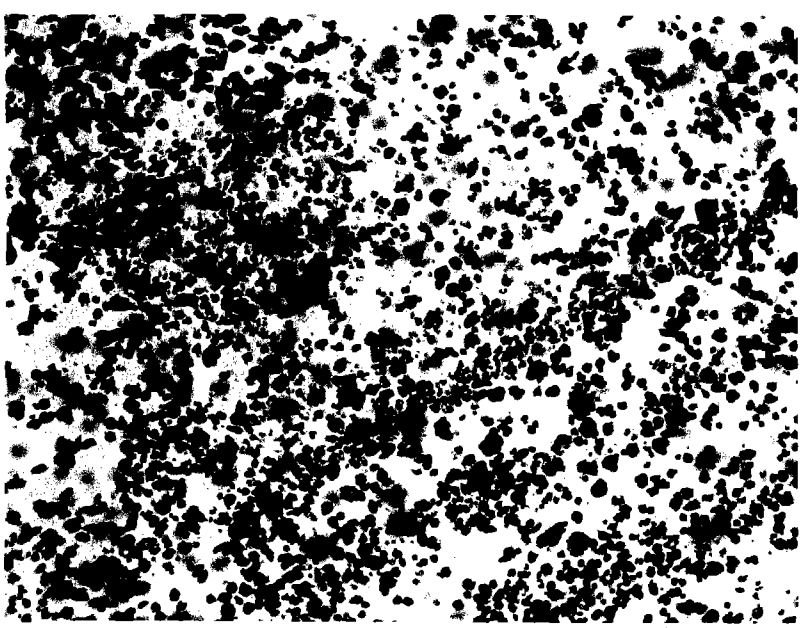
$TiCl_3$ = 66,42%

Ti totale = 30,96%

% Cl = 66,1 %

Cl/Ti = 2,885

Il campione fuma fortemente all'aria.



N. 2 (residuo di barattolo

$TiCl_3$ produzione "Columbia Southerm"

Ad un ingrandimento di 500 volte il prodotto era magnifico, cristallino, trasparente e colorato in violetto di dimensioni notevoli.

L'analisi chimica ha dato:

$TiCl_3$ = 78,15

Ti_{totale} = 30,66

Cl = 68,7

Cl/Ti = 3,026

Il campione fuma fortemente all'aria e dà soluzioni torbide con corpuscoli bianchi.



N. 3

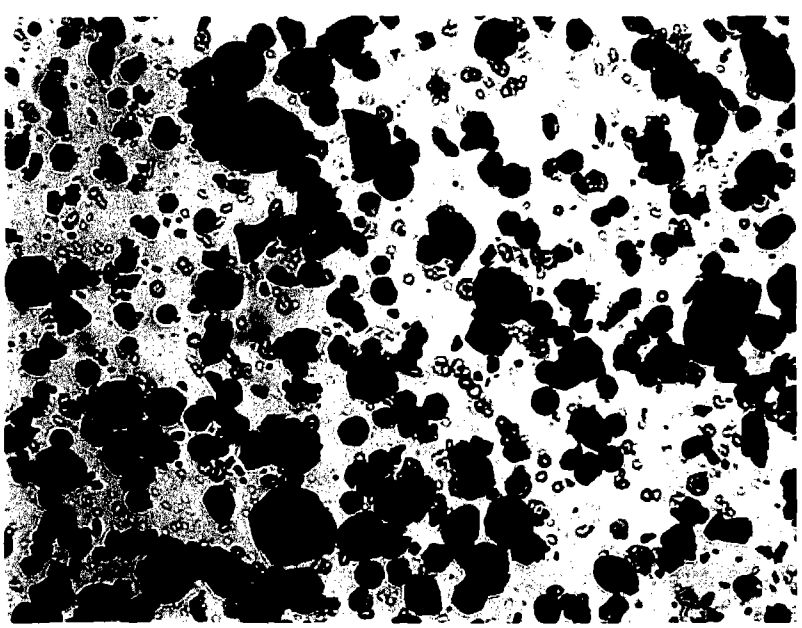
$TiCl_3$ di produzione "Istituto"

Si tratta della partita 30-0.2 del 8/3/56 prodotta con il primo reattore pilota fatto a serpentino.

All'esame microscopico ad ingrandimento di 500 volte il prodotto si vede costituito da cristalli violetti e ben regolari ma di dimensioni più piccole del campione N. 2.

Il campione fuma poco all'aria e dà soluzioni perfettamente limpide.

L'analisi chimica ha dato i seguenti risultati:



$TiCl_3$ = 99,88%

Ti totale= 30,96%

Cl = 68,17%

Cl/Ti = 2,975

N. 4

TiCl3 attuale produzione di Ferrara/SEID

La denominazione della partita è: "barilotto 19 del 3/1/58"

Il prodotto fuma fortemente all'aria e all'esame microscopico si presenta simile al campione N. 1 Stauffer.

L'analisi chimica ha dato:

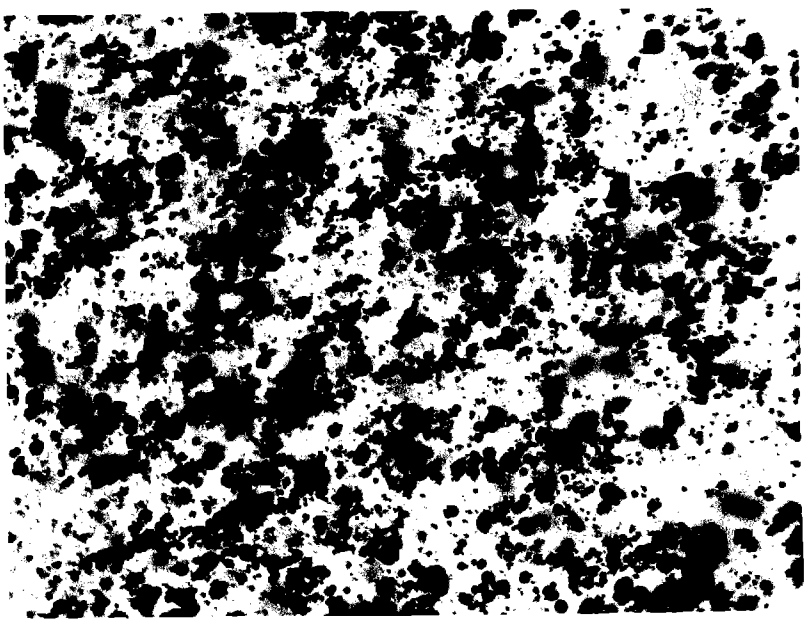
TiCl3 = 96,23%

Ti totale= 30,93%

Cl = 67,81%

Cl/Ti = 2,962

Le soluzioni ottenute sono leggermente opalescenti con residui neri.



NB

I valori estremamente bassi per il titolo di TiCl3 dei campioni N. 1 e N.2 fanno ritenere che i prodotti in esame abbiano subito alterazioni durante precedenti manipolazioni.

N. 5

$TiCl_3$ "Columbia Southern" pervenutoci successivamente in un barattolo pieno.

Questo campione che ha evidentemente subito meno manipolazioni rispetto al campione N. 1 ha dato all'analisi chimica i seguenti risultati:

$TiCl_3$ = 97%

Ti totale = 30,96%

Cl = 68,84%

Cl/Ti = 3,004%

Il campione dà soluzioni limpide e fuma discretamente all'aria.

N. 6

$TiCl_3$ Ferrara F1.

Si tratta di un prodotto spedito da Ferrara e arrivato in Istituto ai primi di giugno del 1957. Il prodotto, tenuto conto della data di fornitura deve essere stato preparato con l'impianto pilota fornito da Istituto a SEID.

L'analisi ottica ha mostrato che il prodotto è simile alla nostra partita 33-0.2 di cui al campione N.3. Infatti al microscopio ottico con 500 ingrandimenti si vedono cristalli ben regolari e violetti paragonabili a quelli del campione N.3.

Il campione era stato spedito da Ferrara con la seguente analisi:

Ti^{+++} = 31,31%

Ti totale = 31,91%

Ti^{4+} = 0,6%

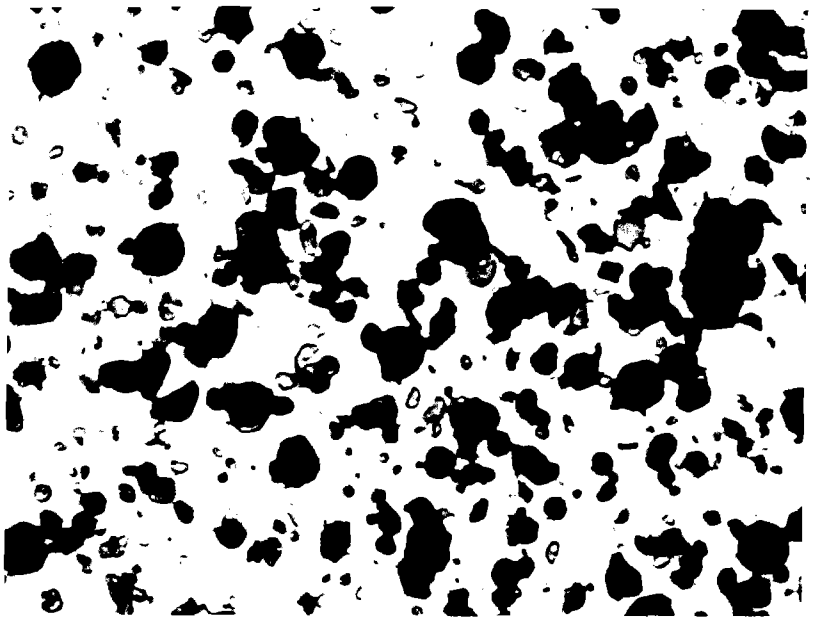
All'analisi chimica da noi effettuata di recente si è avuto:

$TiCl_3$ = 82,41%

Ti totale = 31,18%

Cl = 67,51%

Cl/Ti = 2,926



N. 7

$TiCl_3$ di provenienza tedesca (Feldmühle - Werk Koholy Lülsdorf)

Al microscopio ottico il prodotto appariva (a 500 ingrandimenti) cristallino con cristalli molto piccoli violetti e trasparenti.

Dà soluzioni fortemente torbide con notevole quantità di corpuscoli bianchi e neri, e fuma fortemente all'aria.

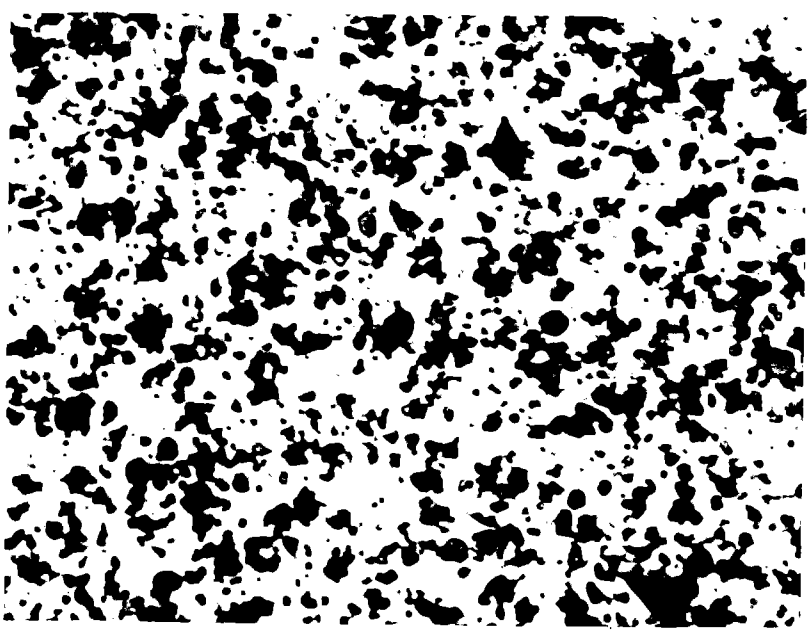
L'analisi chimica ha dato:

$TiCl_3$ = 87

Ti totale = 30,28

Cl = 66,96

Cl/Ti = 2,988



Conclusioni

Il $TiCl_3$ prodotto nel 1956 nell'impiantino dell'Istituto Donegani (campione n° 3) è stato inviato alla Polymer. I risultati, ottenuti polimerizzando con questo tipo di $TiCl_3$, sono stati dichiarati uguali o superiori a quelli del prodotto "Columbia".

Dato che le analisi chimiche e microscopiche fatte sul campione n° 6, prodotto a Ferrara con il ns/ impiantino, corrispondono a quelle del campione che ha dato i buoni risultati suaccennati, riteniamo che il $TiCl_3$ prodotto dalla ns/ Società possa soddisfare ai requisiti richiesti dalla Polymer.

L'alterazione dimostrata da alcuni campioni conferma la necessità di usare le massime cure nel maneggio di questo prodotto.

MONTECATINI
SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000
MILANO

ISTITUTO DI RICERCHE
"G. DONEGANI"

Novara, 2/5/1958

Spett.
Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico
- Milano -

alla cortese attenzione del sig. dott. Mazzanti

Come da Vs. richiesta, Vi abbiamo spedito a mezzo corriere g 240 di molibdeno pentacloruro.

Distinti saluti.

il Direttore

FA/ai

*

Cam. di Comm 46160 - Casella postale 189 - Telefoni 37.05 - 37.06 - 37.07
Telegrammi GABBROCHIMICA-NOVARA

MOD. 1:MO 2 (A5) - 1000 - 12 55

RISERVATO

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,
NOVARA

RAPPORTO N. 034

Copia per il Sig. Prof. Natta

Novara, 16 Dicembre 1957

Dott. Fernando [illegible]
Ing. Graziano [illegible]

/ef

CONFRONTO TRA IL PROCESSO LCLAN E IL PROCESSO FERRARA

Nella presente relazione è eseguito un confronto tra il procedimento LCLAN ed il procedimento Ferrara per l'ottenimento rispettivamente di Al alchili e di $AlEt_3$, prendendo come base una nota dell'I.I del 6 XII c.a. nella quale sono messi in evidenza i seguenti punti:

1) ottenimento, col procedimento Ferrara di due prodotti $AlEt_3$ e $Al(IC_4)_3$ entrambi interessanti per ottenere polimeri e copolimeri;

2) necessità di aggiungere, nel processo LCLAN, una distillazione finale per avere un prodotto a caratteristiche costanti analogamente a quanto avviene nella fase finale del processo Ferrara;

3) eventuale impossibilità, nel processo LCLAN, di scendere nella concentrazione in Al alchili senza influenzare i tempi di contatto;

4) maggiore complessità del processo nelle varie fasi del ciclo operativo;

5) impossibilità di attuare un confronto esauriente non conoscendo il costo dell'impianto LCLAN;

6) conclusione che il prezzo dei due prodotti dovrebbe essere all'incirca uguale ammettendo, per sem-

plificazione, un costo di impianto uguale in entrambi i casi. Ciò in conseguenza della prevalente incidenza della voce "ammortamento impianto" rispetto alle altre in un impianto di piccola potenzialità.

Riguardo a quanto sopra riferito facciamo le seguenti osservazioni:

1 - Il procedimento LCLAN porta alla formazione di un prodotto finito l'LCLAN (miscela di Al alch$_3$ e AlH alch$_2$) e di un intermedio l'LCLA (cioè Al alch$_2$ Cl).

Il primo trova la sua applicazione nel campo dei polimeri e degli alcoli lineari primari, il secondo nella fabbricazione del politene e del polibutadiene 1,4-cis e nella purificazione del propilene da impiegare in polimerizzazioni.

2 - La distillazione finale dell'LCLAN non è affatto necessaria per la sua messa a titolo costante. Il prodotto viene infatti ottenuto in concentrazione superiore a quella necessaria per il suo impiego nelle polimerizzazioni e, pertanto, qualora fosse necessario, la sua messa a titolo costante è effettuabile mediante diluizione in solvente.

Solo per la parte dell'LCLAN da inviare all'etilazione e che viene rimessa in ciclo come complesso con NaCl, è necessario procedere ad una concentrazione per evitare una progressiva diluizione del prodotto finale. Questa operazione, consistente nella parziale eliminazione del solvente, è compiuta a pressione ordinaria e non presenta complicazioni.

La situazione nei confronti del procedimento Ferraris è, invece, a nostro avviso, alquanto diversa perchè l'AlEt$_3$, ottenuto da Al(IC$_4$)$_3$ ed etilene, contiene il catalizzatore che ha servito per la reazione di spostamento. Questo cata

Il [illegible] tore, costituito da nichelacetilacetonato in trioctile, non è, per la sua natura colloidale, eliminabile in altra maniera che mediante distillazione. In detto caso quindi si tratta non già di una messa a titolo, ma di una indispensabile operazione di purificazione dell'Alt$_3$ mediante distillazione di questo prodotto sotto una pressione residua di 5-10 mm Hg, ciò che impone la necessità di apparecchiature idonee, a perfetta tenuta in quanto anche lievissime perdite possono, oltre che la loro pericolosità, inquinare il prodotto e renderlo inadatto, come tale, al suo impiego.

3 - Le condizioni ottimali di concentrazione nelle varie fasi del procedimento LCLAN sono riportate nel l'allegato diagramma quantitativo. Di esse la fase di preparazione LCLA deve avvenire nella concentrazione citata, sia perchè questa rappresenta l'optimum, sia perchè, avvenendo la reazione sotto pressione, non è conveniente impiegare diluizioni maggiori.

Le altre fasi possono essere eseguite a qualsiasi diluizione senza che i tempi di trasformazione ne siano sensibilmente influenzati.

4 - I due procedimenti possono essere così suddivisi:

a) Processo LCLAN

- Preparazione LCLA
- Preparazione NaN
- Decalogenazione LCLA
- Filtrazione fanghi LCLAN
- Riconcentrazione solvente
- Attivazione LCLAN

b) Processo Ferrara

- Polverizzazione Al
- Sintesi Al$(IO_4)_3$
- Reazione di scambio
- Distillazione Alt$_3$
- Ricupero isobutilene

Il confronto tra le varie fasi dei due procedimenti mostra quanto segue:

a) La preparazione SOLAN può essere messa in relazione con la sintesi dell'$Al(IC_4)_3$ nel procedimento Ferrara. Le condizioni operative di queste fasi non presentano differenze sostanziali e sono entrambi a favore del processo SOLAN per la minore pressione richiesta e per la maggiore capacità di conversione dell'Al per volume di reattore.

b) La preparazione dell'NaAl è una operazione indubbiamente assai meno complessa della corrispondente fase di solvoliisazione dell'Al nel processo Ferrara, che, pur richiedendo una minore pressione richiede temperature elevate ed una onerosa manutenzione.

c) La dealogenazione SOLAN non ha una fase similare che le corrisponda nel processo Ferrara. Precisiamo però che si tratta di una reazione che avviene a pressione ordinaria tra due liquidi, che può essere effettuata, in un impianto industriale, in maniera continua.

d) La filtrazione dei fanghi SOLAN è una comune operazione che non presenta difficoltà. Anche essa non ha la fase corrispondente nel processo Ferrara.

e) La riconcentrazione solvente può essere messa a confronto con la distillazione dell'$AlEt_3$ nel processo Ferrara. La situazione, in questo caso, è nettamente a favore del processo SOLAN in quanto, mentre la riconcentrazione solvente consiste in una semplice distillazione a pressione ordinaria del solvente eccedente, la distillazione nel processo Ferrara consiste nella distillazione dell'$AlEt_3$ sotto vuoto (1-10 mm Hg) con le complicazioni che abbiamo già esposte al punto 2.

f) L'etilazione, potendo avvenire senza difficol

tà di sorta in maniera continua e senza catalizzatori, può essere messa in relazione alla reazione di scambio nel processo Ferrara, restando al processo ΔCLAN una maggiore convenienza.

b) Il recupero isobutilene nel processo Ferrara non ha la fase corrispondente nel processo ΔCLAN. Questa operazione implica una rettifica sotto pressione con impiego di frigorie pregiate per separare l'isobutilene dall'etilene e dall'isobutano che si forma nella reazione di sintesi. (I due prodotti C_4 bollono rispettivamente a -6 e -10,2°C).

In definitiva nei due procedimenti si hanno quattro fasi confrontabili direttamente:

- Preparazione ΔCLA	/	Sintesi $Al(IC_4)_3$
- Preparazione NaH	/	Polverizzazione Al
- Riconcentrazione solvente	/	Distillazione $AlEt_3$
- Etilazione ΔCLAN	/	Reazione di scambio

che presentano in tutti i casi un netto vantaggio per il processo ΔCLAN.

Le restanti due fasi di dealogenazione e filtrazione del processo ΔCLAN sono operazioni prive di complessità che non richiedono nè speciali apparecchiature nè particolari accorgimenti. Esse sono, a nostro avviso, largamente bilanciate dal recupero dell'isobutilene nel processo Ferrara.

5 - Riportiamo qui di seguito il preventivo del costo di un impianto da 1500 kg/giorno di soluzione di ΔCLAN pari a 600 kg/giorno di $AlEt_3$ 100%. In esso non si sono considerati i gruppi di compressione dell'idrogeno e dell'etilene ed il gruppo dei gasometri in quanto, sia per gli uni che per gli altri, si prevede la utilizzazione di gruppi già esistenti.

Il costo dell'impianto risulta di M. 110 milioni, con una diminuzione di 10 milioni rispetto al costo citato nella ns. nota n°87 dell'8.VII.57 in quanto è stata prevista la realizzazione in continuo della fase ottilazione ECLAN.

L'operazione di dealogenazione è eseguita ancora in discontinuo non risultando conveniente, per un impianto di così modesta potenzialità, effettuarla in fase continua.

In base a quanto esposto il prezzo dell'ECLAN riferito alla produzione sopra riportata risulta modificato in M. 6.8,C/Kg.

Sono riportati in allegato alla presente nota oltre al diagramma quantitativo il nuovo schema di impianto, l'esame del prezzo di costo dell'ECLAN, ed il diagramma del costo-produzione e costo-impianto in funzione della potenzialità considerata.

MONTECATINI Istituto Ricerche "G. [illegible]" Data
(SETTORE) (FABBRICA)

Preventivo di COSTO DI 1000 kg. di [illegible]

Capacità nominale dell'impianto 195 t/anno — Produzione considerata 195 t/anno

Costo dell'impianto 110 M. Lit. — Interesse e ammortamento sul costo impianto 16,27 %

Capitale circolante ..... M. Lit. — Interesse sul capitale circolante ..... %

MATERIE PRIME	Unità di misura	QUANTITÀ	COSTI UNITARI Lit.	IMPORTI Lit.
Al	kg	167,5	600	100.500
C_2H_4	"	742,6	100	74.260
$AlCl_3$	"	402	200	80.400
Na	"	226	260	58.800
Solvente e vari (v. retro)				95.820
1) Totale costi Materie Prime				409.780
COSTI DI TRASFORMAZIONE				
Mano d'opera per lavorazione 3 op/turno	h	135	380	51.300
Stipendi 1 perito per turno + ½ Capo Reparto				46.000
Manutenzione e scorte - 8% costo impianto				45.000
Analisi controllo				12.300
Energia Elettrica	kwh	2500	6,3	15.750
Vapore	kg	5000	1,5	7.500
Acqua	mc	750	2,3	1.730
Combustibili				
N_2	Nmc	200	4,2	840
Spese generali di fabbrica 25% costo trasfor. (mano d'opera + stipendi)				24.300
2) Totale costi di trasformazione				204.720
da dedurre - **RECUPERI**				
Solvente	kg	1480	60	88.800
3) Totale Recuperi				
4) **COSTO INDUSTRIALE (1 + 2 — 3)**				525.700
Assicurazione e tasse - 2% costo impianto				11.300
INTERESSE E AMMORTAMENTO SUL COSTO IMPIANTO				91.800
INTERESSE SUL CAPITALE CIRCOLANTE				
SPESE GENERALI DI SEDE				
REDEVANCES				
5) Totale				103.100
COSTO COMPLESSIVO (4 + 5)				628.800

Note :

Mod. UGEN 97 - 3000 - 8.57 F P

altre note a tergo

Vari	HCl kg 13,4 a [illegible]00 Lit/kg	Lit. [illegible].600
	H_2 Nmc 130 a [illegible]0 Lit/kg	Lit. [illegible].600
Solvente	kg 1509 a 60 Lit/kg	Lit. 90.[illegible]40
	Totale	Lit. 95.[illegible]0

Schema preventivo di massima impianto industriale per la produzione di 1500 kg/D di ECLAN pari a 600 kg/D di $Al(C_2H_5)_3$ 100%.

Come da distinta sotto riportata risulta:

Costo totale impianto Lit. 110 M

1) Apparecchiature

Gruppo	preparazione	ECLA	12.210.000
"	"	NaH	9.700.000
"	"	ECLAN	7.830.000
"	concentraz.	ECLAN	1.630.000
"	preparazione	ECLNE	1.970.000
			33.400.000

2) Valvole e tubazioni 7.500.000

3) Strumenti di misura, controllo e sicurezza 10.000.000

4) Montaggio (apparecchi, valvole, tubazioni, strumenti vari e accessori) 12.000.000

5) Impianti elettrici 16.500.000

6) Opere edili e servizi (sistemazione terreno, costruzione in muratura, carpenteria metallica varia, allacciamento alle reti dei servizi generali di stabilimento, ecc.) 20.000.000

7) Imprevisti e varie (10% ca costo impianto) 10.600.000

Lit. 110.000.000

Distinta costo apparecchiature

a) Gruppo preparazione ECLA

- Autoclave di reazione, in acciaio di qualità al Cr, Mo; munito di agitatore lento (10 g/1') e camicia esterna per riscaldamento a 150°C.

  Capacità 1500 lt
  Diametro interno 870 mm
  Lunghezza tubo a pressione 2500 mm
  kg 6600 a Lit 1400/kg = Lit 9.240.000
  Sup.da coibentare 12 m2
  a Lit 2500/m2 = " 30.000

  Lit. 9.270.000

- Scambiatore di calore per raffreddamento etilene di scarico, in ferro. Superficie di scambio 3 m2.
  kg 290 a Lit 550/kg Lit. 160.000

- Serbatoio di compensazione per ECLA, in ferro, munito di agitatore lento e di camicia esterna per raffreddamento pure in ferro.

  Capacità 5000 lt
  Diametro 1600 mm
  Altezza 2500 "
  Spessore 5 "

  kg 1650 a Lit 800/kg Lit 1.320.000

- Serbatoio di stoccaggio del solvente, in ferro, cilindrico, orizzontale

Capacità	30 m^3	
Diametro	650 mm	
Lunghezza	5500 mm	
Spessore	7 mm	
kg 3600 a Lit 350/kg		Lit. 1.260.000
		Lit. 12.210.000

) Gruppo preparazione NaH

- Autoclave di reazione, in acciaio di qualità al Cr, Mo; munito di agitatore lento (20 g/1') e camicia esterna per riscaldamento a 50°C.

Capacità	1500 lt	
kg 6600 è Lit 1400/kg	= Lit	9.240.000
Sup. coibentata 12 m2 a Lit 2500/m2	= "	30.000
	Lit.	9. 70.000

- Forno fusore per sodio, in ferro, riscaldato con resistenze elettriche corazzate e munite di filtro metallico per sodio

Capacità	200 lt	
Diametro 630 mm - Altezza 650 mm		
Spessore 5 mm		
kg 143 a Lit 350/kg	= Lit.	50.000
Sup.coibentata 2 m2 a Lit. 2500/m2	= Lit.	5.000
Filtro	= Lit.	95.000
	Lit.	150.000

- Serbatoio di compensazione per NaH in ferro munito di agitatore lento

  Capacità 1000 lt
  Diametro 950 mm - Altezza 1600 mm
  Spessore 4 mm
  kg 350 a Lit 800/kg — Lit. 280.000

Lit. 9.700.000

c) Gruppo preparazione COLAN

- Reattore in ferro munito di agitatore lento (60 g/1') e di camicia esterna per raffreddamento.

  Capacità 5000 lt
  kg 1650 a Lit 800/kg — Lit. 1.320.000

- Filtro tipo Bottaro in ferro

  Superficie filtrante 30 m²
  Capacità di pannello 400 lt
  Pressione di esercizio 5 kg/cm²

  completo di dispositivi per lo scarico automatico delpannello, lavaggio, ecc. — Lit. 6.000.000

- Serbatoi per solvente di lavaggio in ferro

  Capacità 1000 lt
  Diametro 950 mm - Altezza 1600 mm
  kg 260 a Lit 350/kg = Lit 90.000
  3 x 90.000 — Lit. 270.000

- Pompa per LCLAN e per solvente di lavaggio.

  Portata 1 m3/h
  Prevalenza 50 mt H_2O
  Lit. 150.000
  2 x 150.000 = Lit. 300.000

Lit. 7.890.000

4) Gruppo concentrazione LCLAN

- Concentratore in ferro per LCLAN, con fascio tubiero per riscaldamento, vaporizzazione del solvente, e raffreddamento della soluzione concentrata

  Capacità 5000 lt

  kg 1500 a Lit. 400/kg = Lit. 600.000
  Superficie da coibentare 12 m2 a Lit. 4500/m2 = " 55.000

Lit. 655.000

- Condensatore e refrigerante per solvente distillato, in ferro.

  Superficie di scambio 8 m2
  kg 290 a Lit. 550/kg Lit. 160.000

- Serbatoio raccolta solvente distillato, in ferro

  Capacità 1000 lt
  kg 260 a Lit 350/kg Lit. 90.000

- Serbatoio di stoccaggio per LCLAN, in ferro

  Capacità 10 m3
  Diametro 1900 mm - Lunghezza 3700 mm
  Spessore 6 mm

  kg 1900 a Lit. 350/kg Lit. 665.000

- Pompa centrifuga per SOLAN
  Portata 5 m3/h
  Prevalenza 15 mt H_2O Lit. 00.000

Lit. 1.630.000

e) Gruppo preparazione SOLAN

- Serbatoio di alimentazione dell'SOLAN, in ferro

  Capacità 2000 lt
  Diametro 1250 mm - Altezza 1500 mm
  Spessore 5 mm

  kg 400 a Lit 350/kg Lit. 140.000

- Colonna di etilazione, in Ag 40
  Capacità 400 lt

  Tubo da Ø 318/308 - Altezza 5500 mm
  con camicia esterna.

  kg 700 a Lit 400/kg = Lit. 280.000
  Sup.da coibentare 8 m2 a
  Lit. 2500/m2 = Lit. 20.000

Lit. 300.000

- Pompa iniezione per SOLAN
  Portata 50 lt/h
  Pressione di mandata 50 kg/cm2

  Lit. 300.000
  2 x 300.000 = Lit. 600.000

- Pompa circolazione per etilene
  Pressione di esercizio 30 kg/cm2
  Differenza max di pressione 5 kg/cm2
  Portata (all'aspirante) a
  20°C - 00 lt/h

  Lit. 350.000
  2 x 350.000 = Lit. 700.000

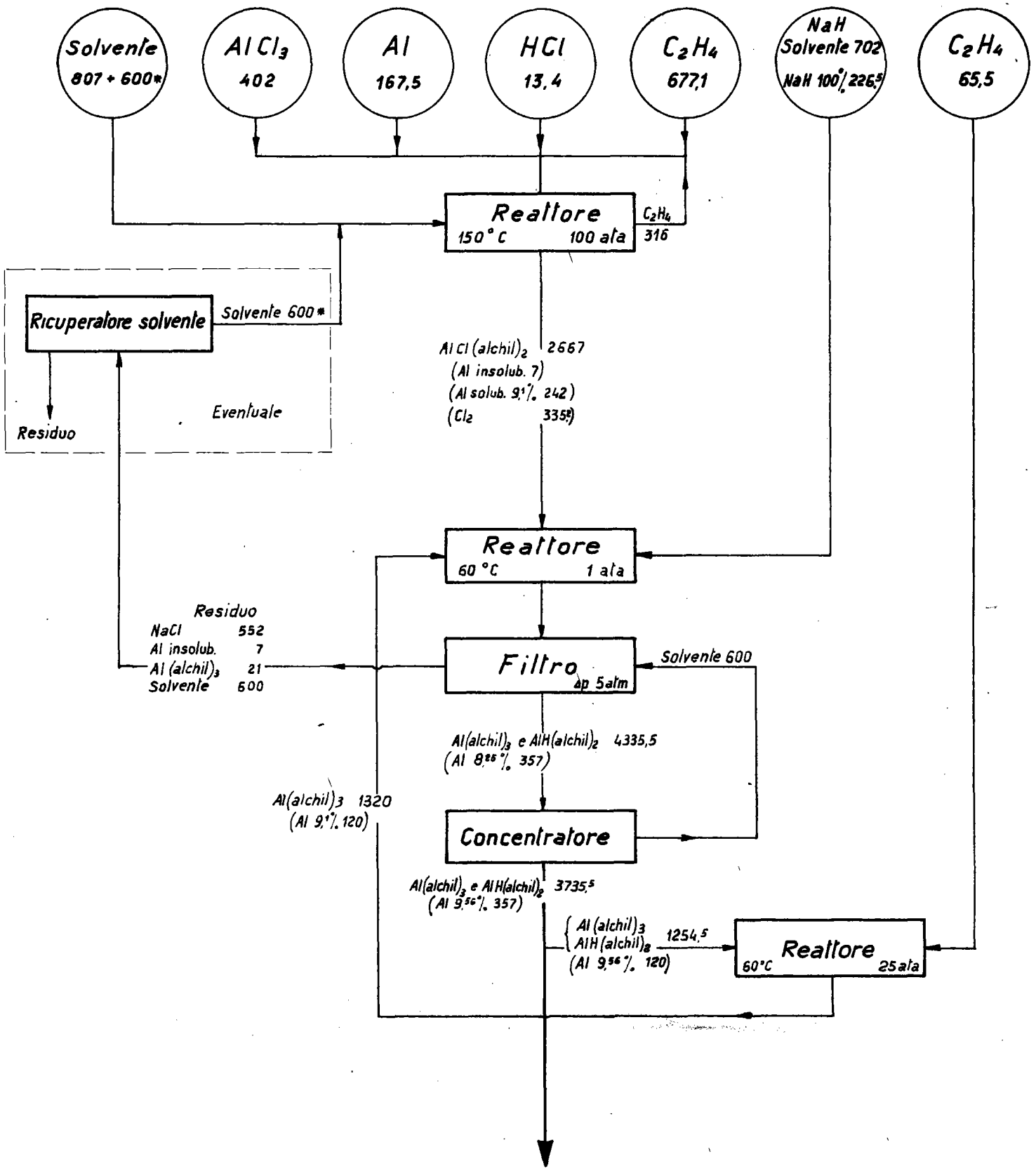
- Preriscaldatore per ECLANE ed etilene, in ferro.
  Superficie di scambio 1,5 mq
  kg 60 a Lit. 550/kg — Lit. 33.000

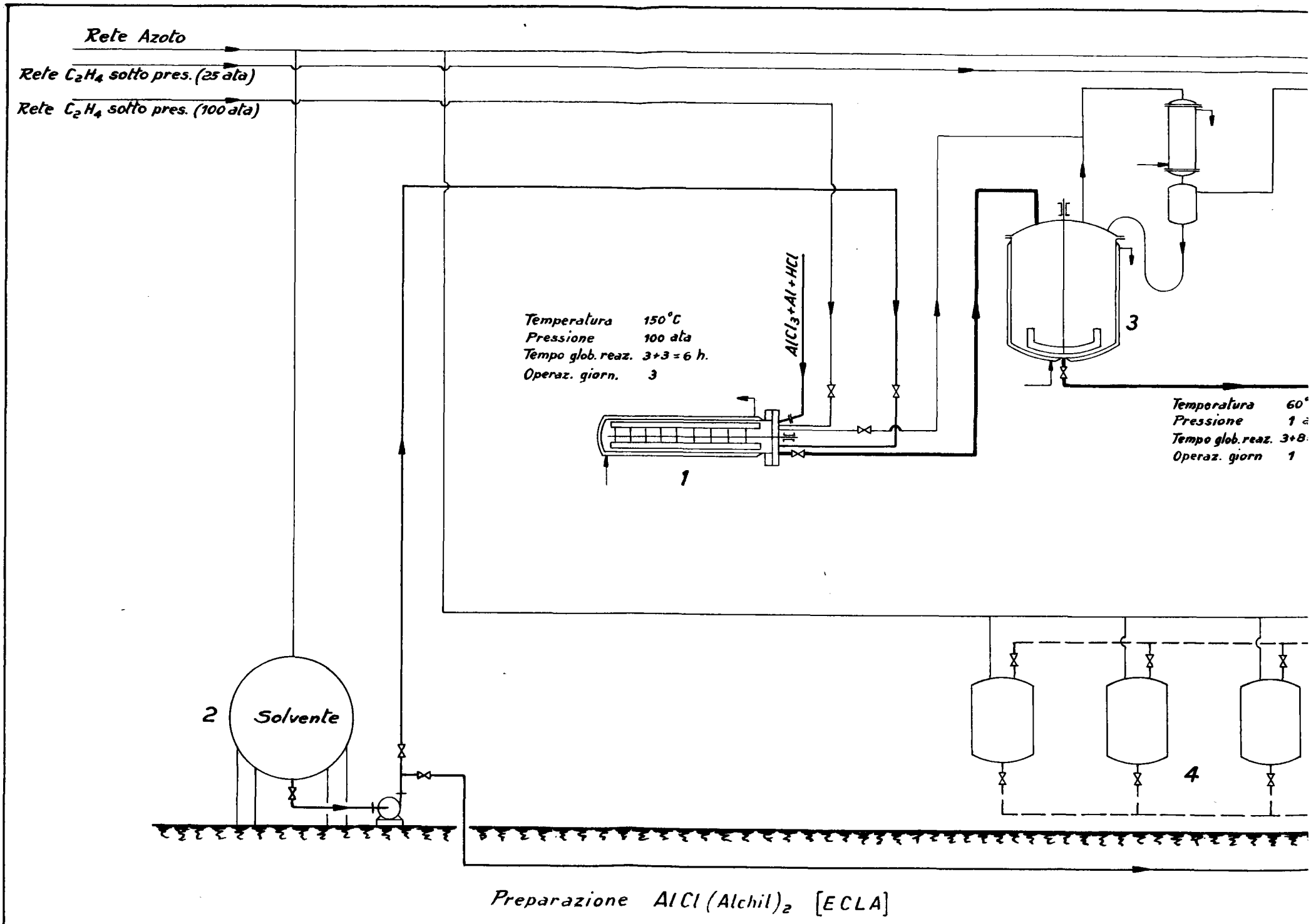
- Refrigerante etilene di riciclo ed ECLANE, con separatore in Aq 45.
  Refrigerante kg 60 a Lit 550/kg = = Lit. 33.000
  Separatore kg 60 a Lit. 400/kg = = Lit. 24.000
  Lit. 57.000

- Serbatoio di raccolta per ECLANE, in ferro.
  Capacità 4000 lt
  kg 400 a Lit 350/kg — Lit. 140.000

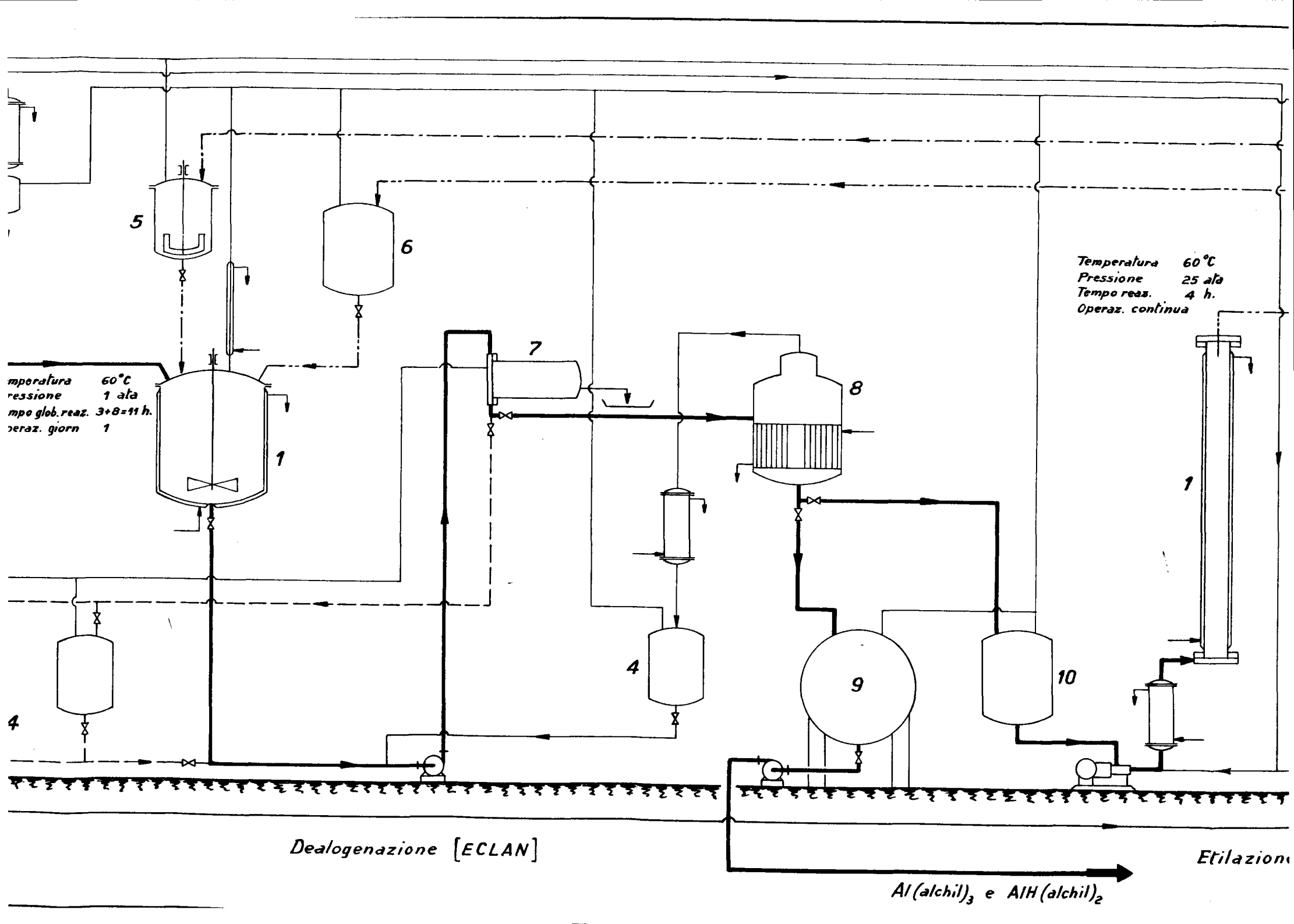
Lit. 1.970.000

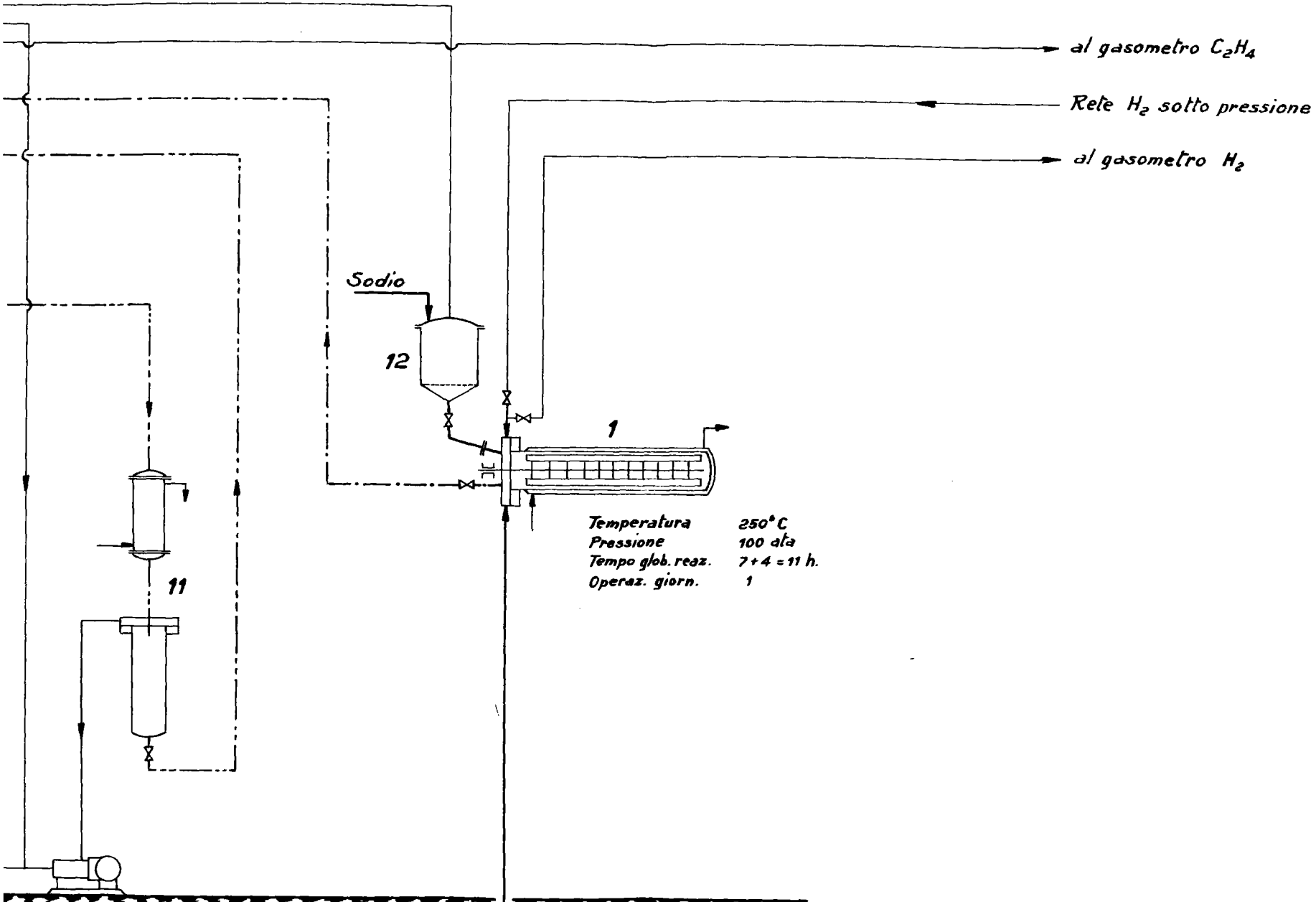
Diagramma quantitativo produzione $Al(alchil)_3$ - Quantità in Kg.





Preparazione $AlCl(Alchil)_2$ [ECLA]


5
6
7
8
1
4
9
10
Temperatura 60°C
Pressione 25 ata
Tempo reaz. 4 h.
Operaz. continua
mperatura 60°C
ressione 1 ata
mpo glob. reaz. 3+8=11 h.
peraz. giorn 1
Dealogenazione [ECLAN]
Etilazion
Al (alchil)3 e AlH (alchil)2



Pos.	
12	Fus
11	Ref
10	Ser
9	Ser
8	Con
7	Filt
6	Ser
5	Ser
4	Ser
3	Ser
2	Ser
1	Reat

"MON
IST

ione [ECLANE]

Preparazione NaH

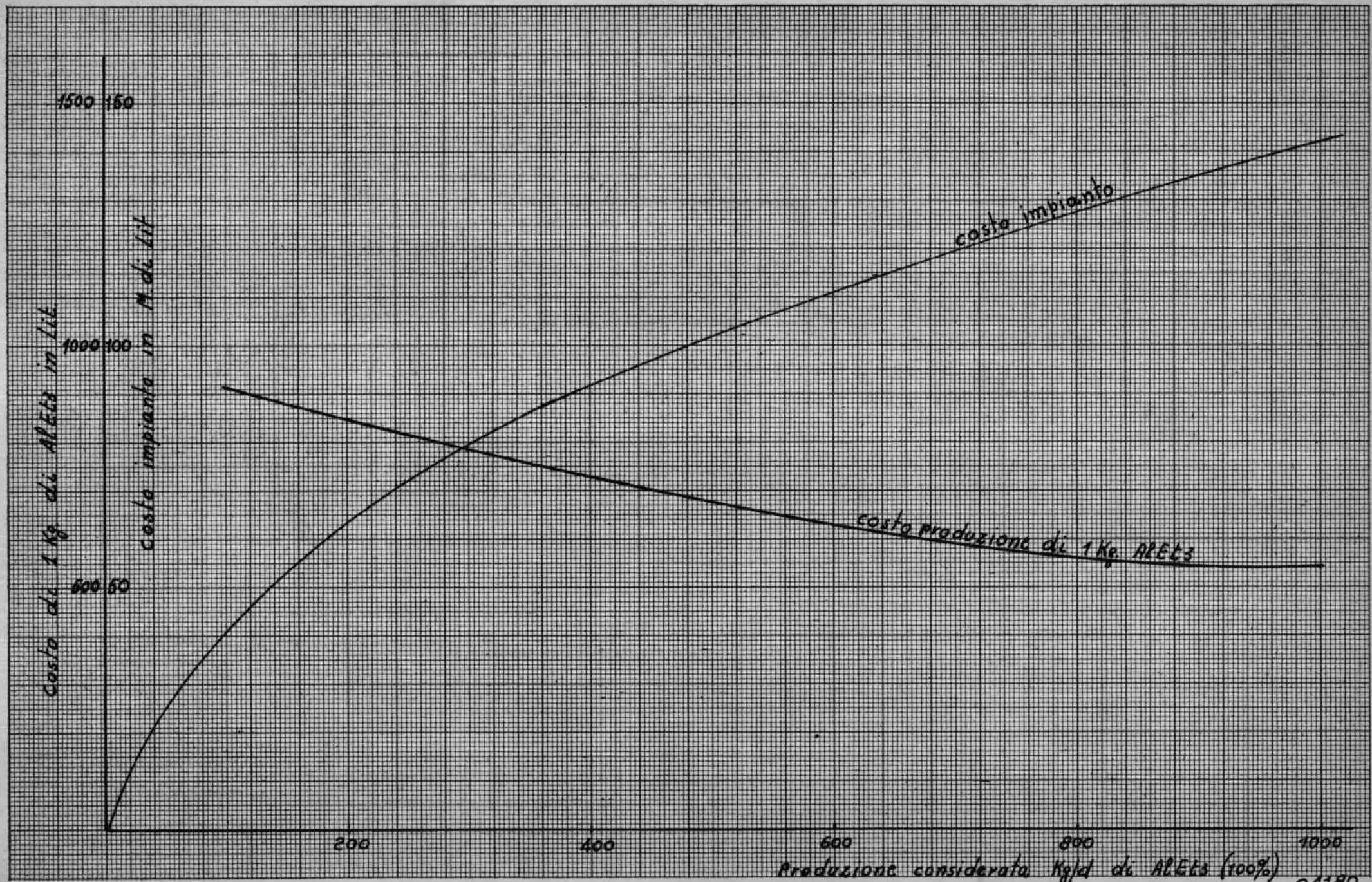
Pos.	Denominazione
12	Fusore sodio
11	Refrigerante e separatore
10	Serbatoio alimentazione ECLAN
9	Serbatoio ECLAN
8	Concentratore
7	Filtro
6	Serbatoio ECLANE
5	Serbatoio NaH
4	Serbatoi solvente di lavaggio
3	Serbatoio di compensazione ECLA
2	Serbatoio solvente
1	Reattore

"MONTECATINI" SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIM.
ISTITUTO RICERCHE - NOVARA

DESCRIZIONE: Schema impianto

DIS. N. 15536

DISEGN. Silvestri | DATA 17-12-1957 | SCALA


1500
150
1000
100
600
50
Costo di 1 Kg di AlEt3 in Lit.
Costo impianto in M di Lit
costo impianto
costo produzione di 1 Kg AlEt3
200
400
600
800
1000
Produzione considerata Kg/d di AlEt3 (100%)

04180

RISERVATO

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,
NOVARA

RAPPORTO N. 1040

Copia per il Sig. Prof Natta

ISTITUTO RICERCHE IDROCARBURI - DI - 29.4.58

BL/no S E I D - SER - S E D E

Butadiene per Istituto Donegani.

A seguito dei rilievi che l'Istituto Donegani ha fatto sul butadiene di ns. produzione ed alla Vs. richiesta, si é provveduto ad analizzare alcune bombole mediante cromatografia e qui Vi riportiamo i valori entro i cui limiti oscillano i componenti, essendo il titolo in butadiene non inferiore al 98% come da capitolato (Metodo L.H. 502) :

1-2 butadiene

- Acetilenici (come vinilacetilene)	da 600 a 1000 p.p.m.
- Idrocarburi inferiori a C_4	da 0,5 a 1 %
- Buteni	da 1 a 1,5%
- Idrocarburi C_5 e superiori	da 0,1 a 0,2%

I rilievi che l'Istituto Donegani ha fatto circa gli inconvenienti avuti nella polimerizzazione con catalizzatori stereospecifici ci sembrano giustificati, in quanto per tale tipo di polimerizzazione é necessaria una purezza maggiore del monomero, che secondo il ns. capitolato é tipo ""Rubber grade"".

Cordiali saluti.

" ISTITUTO RICERCHE IDROCARBURI "

Nuova !

POLIBUTADIENE K 18

1-4 cis	94,4 %
1-4 trans	2,1 "
1-2	3,5 "
Gelo	1 %
$[\eta]^{26°}_{tol.}$	= 7,26
P.M.	= 706.000

Composizione vulcanizzato a 160° per 25'

Polimero	100
Fenil-β-naftilammina	1
Acido stearico	2
ZnO	3
Santocure	1
Zolfo	0,6
Carbon black HMF	50

Caratteristiche

Carico di rottura	255 Kg/cm^2
Allungamento a rottura	540 %
Deformazione permanente a rottura	8 %
Modulo a 300%	87 Kg/cm^2

(prova di trazione secondo ASTM 412-49 provino D)

Durezza Shore A	64
Resa elastica (apparecchio Pirelli)	77% a 18°

Novara, 21 Aprile 1958

Dott. Giuseppe LANZAVECCHIA

/ef

DETERMINAZIONE DI ALCUNE PROPRIETA' DEL POLIBUTADIENE 1-4 CIS DETERMINATE MEDIANTE MISURE DI DILATOMETRIA TERMICA.

In letteratura si possono trovare numerosi esempi sull'impiego della dilatometria termica nella caratterizzazione delle proprietà e della costituzione dei polimeri, soprattutto gommosi ~~(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15)~~. Rifacendoci a questi precedenti abbiamo pensato che fosse interessante attrezzarsi in modo da poter eseguire misure dilatometriche sui polimeri.

Apparecchiatura

Per quanto riguarda l'apparecchiatura abbiamo impiegato dei dilatometri a capillare, del tipo indicato daBekkedahl (1), atti a determinare il coefficiente cubico di dilatazione e che sono di assai semplice realizzazione. I nostri dilatometri si differenziano da quelli di Bekkedahl soltanto per l'impiego di capillari più sottili e consentono delle misure più accurate, come abbiamo potuto constatare confrontando i nostri risultati con quelli riportati in letteratura e ottenuti con dilatometri dello stesso tipo (o anche di altri tipi).

In fig. 1 abbiamo riportato lo schema di un dilatometro: nella fig. 1a) A è il capillare, graduato in mm; in B si mette il campione da misurare attraverso l'apertura D; contro B si mette poi la capsula vuota C e si salda il tubo in D. In questo modo, durante l'operazione di saldatura non si deteriora il campione. Attraverso A si fa il vuoto, molto spinto, nell'interno del dilatometro, che viene poi riempito con un liquido, nel nostro caso mercurio per temperature inferiori. La capsula cava C consente di ridurre al minimo la quantità di liquido impiegata.

Nel caso di sostanze altamente gommose, appiccicose o addirittura liquide per preparare il campione conviene immergere la sostanza in CO_2 solida o addirittura in aria liquida estraendo poi dei provini cilindrici rigidi. Tra le varie precauzioni che debbono essere prese perchè le misure siano sicure, ricordiamo quella di non lasciar bolle d'aria nel provino e di non lasciar separare fra loro porzioni del liquido.

Il dilatometro viene poi immerso in un termostato. Ci siamo quindi attrezzati, per le nostre misure, sia con termostati Hoeppler a liquido termostatizzante (metanolo per basse temperature e glicoli per

temperature più alte), che ci consentono misure tra -50°C e + 250°C; sia con un termostato costituito da una massa di alluminio, nella quale si trovano dei fori atti a contenere sia il bulbo dei dilatometri che un termometro ad elio; la massa è immersa in un vaso Dewar ed è raffreddata con un flusso regolabile di azoto liquido, e può pure esser riscaldata uniformemente con una resistenza elettrica.

Si possono eseguire le misure sia portando la temperatura a quella fissata e lasciando poi il dilatometro a questa temperatura per il tempo desiderato, sia facendo variare regolarmente la temperatura con una certa velocità e determinando alle temperature volute l'altezza della colonna del liquido nel capillare del dilatometro.

Per ottenere le variazioni effettive di volume del campione racchiuso nel dilatometro bisogna tener conto sia della dilatazione del vetro, che di quella del liquido e del fatto che il capillare si trova solitamente ad una temperatura diversa da quella di misura; occorre inoltre tarare il capillare per assicurarsi delle eventuali variazioni del suo diametro lungo la sua lunghezza. Ad ogni modo se non interessano i valori assoluti delle densità, o meglio dei volumi specifici, dei campioni alle diverse temperature e quindi dei coefficienti di dilatazione cubica e delle loro variazioni, ma soltanto la presenza di queste variazioni ci si può limitare a registrare l'altezza della colonna del liquido nel capillare senza effettuare alcuna correzione.

Il punto di fusione del polibutadiene 1-4 cis

Abbiamo esaminato quattro campioni di polibutadiene con diverso tenore in cis; nella tabella 1 sono riportate le caratteristiche di questi campioni.

Tabella I

Campione	1-4 cis	1-4 trans	1-2	stirene	Vol.spec. misurato	Vol.spec. calcolato
S 213	60.0	5.7	3.0	31.3	1.0480	1.0600
Z 125	80.7	11.3	8.0	-	1.0951	1.1087
Z 114	90.4	5.8	3.8	-	1.0885	1.1068
Z 168	95.2	2.2	2.6	-	1.0780	1.1065

Il volume specifico è stato misurato mediante una colonna tarata a gradiente di densità (18,19,20): questo metodo consente di eseguire delle misure molto precise, senonchè purtroppo i nostri campioni contengono una rilevante quantità di sostanze estranee tali da falsare in modo determinante le misure di densità. Nell'ultima colonna della tabella I abbiamo indicato il volume specifico calcolato partendo dai valori delle densità dei prodotti puri trovati in letteratura (13,9). Misure di densità eseguite successivamente su campioni di polibutadiene sufficientemente purificati hanno indicato che densità misurate e densità calcolate come sopra detto, praticamente coincidono. Nel seguito di questa nota ci siamo dunque riferiti ai volumi specifici calcolati piuttosto che a quelli determinati sperimentalmente.

Su questi campioni abbiamo eseguito alcune serie di misure dilatometriche riscaldando i campioni, portati preventivamente a basse temperature, a diverse velocità (°C/minuto): i risultati di queste misure sono riportati nella tabella II ove abbiamo indicato: la temperatura alla quale è avvenuta la cristallizzazione; la velocità con la quale sono state eseguite le misure, espressa in minuti per l'aumento di un grado centigrado; la temperatura alla quale grosso modo sembra aver inizio la fusione dei cristalliti e la temperatura di fusione completa; il coefficiente di dilatazione cubica prima della fusione e dopo, quando il polimero è liquido: il coefficiente è espresso come dV/dT in unità per 10^{-4}.

Tabella II

Campione	temp.di cristallizz.	velocità	Temp. di fusione		coeffic. di dilat.	
			inizio	fine	solido	liquido
S 213	-35°C	3	-	-4.0°C	-	6.9
"	-35	4.5	-	-4.0	-	"
"	-35	8	-	-3.7	-	"
"	-106	5	-43°C	-6.0	6.45	"
Z 125	-35	3	-	-4.0	-	8.3
"	-35	4.5	-	-3.7	-	"
"	-35	8	-	-3.4	-	"
"	-106	5	-42,5	-5.0	7.03	"
Z 114	-104	5	-50	-4.8	6.95	9.1
Z 168	-35	3	-	-4	-	8.4
"	-35	4.5	-	-3.4	-	"
"	-35	8	-	-3.2	-	"
"	-106	5	-45	-4.0	6.9	"

Nelle figure 2,3,4,5,6,7,8 abbiamo riportato alcune delle curve dilatometriche; in queste figure abbiamo indicato con AB la zona in cui il polimero è liquido, mentre BC rappresenta la curva del polimero liquido soprafuso. Lungo la curva BD si ha la cristallizzazione del polimero ed il punto B rappresenta la temperatura massima di esistenza dei cristalli, cioè il punto di fusione. In D tutto il prodotto cristallizzabile è ormai cristallizzato: D rappresenta dunque l'inizio della fusione. Come si vede pur avendo un tenore in cis molto diverso l'uno dall'altro, tutti questi campioni presentano un punto di fusione praticamente eguale; inoltre questo punto varia assai poco con la velocità alla quale vengono eseguite le misure; la dipendenza in funzione della temperatura di cristallizzazione sarà oggetto invece di una nota successiva.

Se questi campioni fossero dei copolimeri delle unità 1-4 cis, 1-4 trans, 1-2 (e stirolo), il punto di fusione avrebbe dovuto variare in modo assai vistoso da campione a campione. Secondo le teorie statistico-termodinamiche sulla struttura cristallina e la fusione dei copolimeri (15) si ha difatti, nel caso di un copolimero fra più specie di monomeri di cui una, A, possa cristallizzare,

$$1/T_f - 1/T^\circ_f = - (R/\Delta H_u) \ln X_a$$

ove T°_f è la temperatura (assoluta) di fusione del polimero cristallino puro all'equilibrio, T_f la temperatura di fusione del copolimero pure essa all'equilibrio, ΔH_u il calore latente di fusione di una unità monomerica cristallizzabile ed X_a la probabilità che, data in una molecola una unità A la sua successiva sia ancora A.

Se i prodotti esaminati fossero copolimeri dovrebbero essere costituiti da blocchi assai lunghi, legati fra loro, di unità dello stesso tipo e questa ipotesi non sembra molto probabile. L'ipotesi più plausi

bile è che questi prodotti siano costituiti da miscele di polimeri differenti: uno costituito da molecole di polibutadiene 1-4 cis praticamente pure(l'ipotesi più pessimistica è che siano ricche almeno al 95%) e l'altro da molecole probabilmente disordinate contenenti unità trans, 1-2, forse cis (e stirolo nel caso del campione 3213.

Il leggero abbassamento del punto di fusione che si riscontra nelle nostre misure, e che è tanto più forte quanto più povero in cis è il campione, si giustifica proprio ammettendo che le molecole disordinate si comportino come impurezze rispetto alle molecole di polibutadiene 1-4 cis pure. Nel caso dei polimeri, a causa delle dimensioni delle molecole, l'effetto di aggiunte di impurezze macromolecolari ha un'influenza estremamente ridotta sull'abbassamento del punto di fusione, perchè ovviamente le interazioni fra molecole sono molto limitate; invece le unità non cristallizzabili che si trovano legate, a formare un copolimero, con quelle cristallizzabili, si comportano da effettive impurezze ed abbassano quindi in modo sostanziale il punto di fusione: in questo caso difatti si ha una notevole interazione fra le varie unità.

Cristallinità

L'inizio del processo di fusione può situarsi per i diversi campioni tra -50°C e -40°C. Man mano che la temperatura sale si ha una fusione parziale dei cristalliti; ad ogni modo si può constatare come la quasi totalità della fusione avvenga in un intervallo di temperature molto ristretto. Questo fatto denota come i cristalliti siano altamente regolari, più regolari, per esempio, di quelli del normale polietilene ottenuto ad alta pressione, e paragonabili invece a quelli del polietilene ottenuto con catalizzatori tipo Ziegler-Natta.

Dalle curve di fusione si potrebbe ricavare la quantità di prodotto cristallino, una volta nota la densità dei cristalliti a due temperature (ossia la densità dei cristalliti a una certa temperatura e il coefficiente cubico di dilatazione termica), attraverso la relazione, non rigorosa;

$$V = x\,V_c + (1-x)\,V_a$$

ove x è la percentuale di prodotto cristallino, V_c il volume specifico del prodotto cristallino, V_a il volume specifico del prodotto amorfo, che possiamo ottenere alle basse temperature alle quali si ha il massimo di cristallinità estrapolando la curva ABC del liquido, e V il volume specifico sperimentale trovato.

Conoscendo noi la densità del prodotto cristallino soltanto alla temperatura di -30°C (21) possiamo determinare a questa temperatura la cristallinità dei campioni esaminati.

Per V_a prendiamo il volume specifico che si ottiene estrapolando fino a -30°C la curva ABC del liquido, determinata a temperatura ambiente a partire dal volume specifico calcolato dai dati di letteratura. Si ottengono i seguenti valori della cristallinità riportati in tabella III e calcolati sulle curve di fusione determinate sui prodotti cristallizzati a -35°C.

TABELLA III

Campione	Cristallinità	cis/crist.	Coeff. dilataz. cristallino
S213	27,0%	3.22	5.23
Z125	38.2%	2.09	4.98
Z168	43.8	2.17	4.98

Questi valori sono in buon accordo col tenore in cis dei campioni. In tabella III abbiamo difatti riportato il rapporto fra il tenore in cis e la percentuale di prodotto cristallino presente: detto rapporto è praticamente costante. I valori di cristallinità così ottenuti sono però più bassi di quelli ricavati mediante misure di diffrazione ai raggi X: probabilmente dunque la densità effettiva dei campioni è più elevata di quella che noi gli abbiamo attribuita.

Inoltre dalla pendenza delle curve nel punto D, ammettendo che la percentuale di prodotto cristallino non sia molto diversa in D ed a -30°C, abbiamo calcolato il coefficiente di dilatazione cubica del prodotto cristallino; tale valore è soltanto indicativo in quanto sono troppe le ipotesi che sono state premesse per ottenerlo; ad ogni modo in tabella III abbiamo riportato questo coefficiente ricavato nel modo che si è detto per i tre campioni.

Il fatto che la cristallinità di questi polibutadieni sembri essere funzione diretta della quantità di cis in essi contenuta, è un'altra riprova del fatto che il prodotto non deve essere un copolimero, bensì una miscela di almeno due polimeri, altrimenti si dovrebbe osservare una drastica diminuzione di cristallinità col diminuire, anche leggero, del tenore in cis.

Punto di transizione del secondo ordine

Le nostre misure di dilatometria sono state eseguite fino a circa -105°C. Tra questa temperatura e l'inizio della fusione l'andamento delle curve dilatometriche è praticamente lineare, come si può constatare dalle figure 5,6,7,8. Il campione Z114 presenta, ad ogni modo, una brusca variazione del coefficiente di dilatazione cubico a -72°C denotando così una tran

sizione del tipo "stato vetroso --→ stato gommoso", conosciuta anche col nome di transizione del secondo ordine e caratteristica della porzione amorfa del polimero (16). Anche il campione Z125 sembra mostrare una transizione di questo tipo a -86°C; in questo caso però la variazione del coefficiente di dilatazione è dubbia anche perchè nell'intorno di questa eventuale transizione le misure non sono molto precise.

I risultati sperimentali raccolti non sono comunque sufficienti per caratterizzare il polimero sotto questo aspetto, nè a stabilire a che porzione del polimero amorfo corrisponde la transizione trovata (se al polibutadiene 1-4 cis oppure al copolimero trans, cis ed 1-2), tanto più che, secondo il brevetto Phillips sul polibutadiene 1-4 cis (17) si dovrebbe osservare nei vulcanizzati di questo polimero una transizione del secondo ordine a temperature molto più basse, dell'ordine di -107°C. Cercheremo di confermare in seguito questo punto.

E' interessante invece osservare che non si nota nessuna transizione del secondo ordine, nell'intervallo di temperatura qui considerato, per il campione S213; secondo Gordon e Taylor (12) un copolimero butadiene-stirene, col 30% circa di stirene e con le unità di butadiene nello stato prevalentemente 1-4 trans e poi 1-2 e 1-4 cis, dovrebbe presentare una transizione del secondo ordine a -60°C circa. Anche ammesso che il punto di transizione del secondo ordine per il polibutadiene 1-4 cis dovesse trovarsi al di sotto di -100°C, la transizione del copolimero dovrebbe pur sempre trovarsi nell'intervallo di temperatura da noi studiato, senonchè in questo intervallo non si osserva alcuna transizione di questo tipo e questo fatto aggiunto a quelli della temperatura di fusione del prodotto, che sembra dovuta a polibutadiene 1-4 cis praticamente puro, ed alla sua elevata cristallinità, è ancora una conferma indiretta che il campione non può essere un copolimero.

La conferma diretta di questa asserzione ci è data dalle misure dilatometriche eseguite sul campione S213 fino a 96°C e riportate in fig. 9; difatti a 83,5°C si osserva una transizione del secondo ordine caratteristica del polistirolo puro (4, 12).

Bibliografia

1) N. Bekkedahl - J.Res. N.B.S. 42, 145 (1949)

2) R.F. Boyer, R.S. Spencer - J.Appl.Phys. 15, 398 (1944)

3) R.F. Boyer, R.S. Spencer - J.Appl.Phys. 16, 594 (1945)

4) R.S. Spencer, R.F. Boyer - High-polymer Physics- A sumposium edited by H.A. Robinson - Remsen Press 1948

5) E. Hunter, W.G. Oakes - Trans. Faraday Soc. 41, 49 (1945)

6) R.F. Boyer, R.S. Spencer, R.M. Wiley - J.Pol.Sci. 1, 249 (1946)

7) L.A. Wood, N. Bekkedahl - High-polymer Physics- A symposium edited by H.A. Robinson - Remsen Press 1948

8) V.E. Lukas, P.H. Johnson, L.B. Wakefield, B.L. Johnson - Ind.Eng.Chem. 41, 1629 (1949)

9) T.G.Fox jr, P.J.Flory - J.Appl.Phys. 21, 581 (1950)

10) M.Gordon, I.A. Macnab - Trans Faraday.Soc. 49, 31 (1953)

11) A.J. Kovacs - Simposio Internazionale di Chimica Macromolecolare pag. 668 - Supplemento a "La Ric. Sci".

12) M. Gordon, J.S. Taylor - J.Appl.Chem. 2, 493 (1952)

13) L. Mandelkern, M. Tryon, F.A. Quinn jr - J.Pol.Sci. 19, 77 (1956)

14) R.K. Kirby - J.Res. N.B.S. 57, 91 (1956)

15) L. Mandelkern - Chem.Rev. 56, 903 (1956)

16) P.J. Flory - Principles of Polymer Chemistry- Cornell University Press. 1953

17) Phillips Petrl.Co. - Patents Act 1952-1955 Australia - 16/10/1956 - 22.440

18) K. Linderstrm-Lang - Nature 139, 713 (1937)

19) K. Linderstrm-Lang, H. Lanz jr - Mikrochim.Acta 3, 210 (1938)

20) K. Linderstrm-Lang, O. Jacobsen, G.Johansen Compt. rend.trav.lab. Carlsberg, Sér.chim., 23, 17 (1938).

21) G. Natta, P. Corradini, Angew.Chem. 68, 615 (1956)

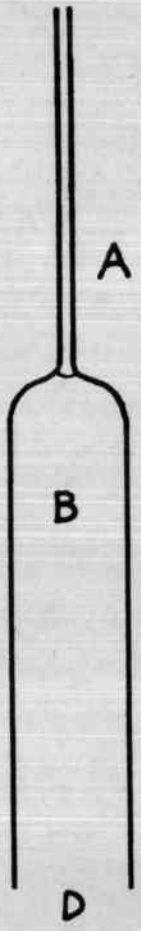


FIG. 1 a



FIG. 1 b

MONTECATINI MILANO		Data	
		Dis.	
		Ver.	
		App.	04407 /a Foglio
		Scala	

Norme 23 Formato UNI A4 Vertic.

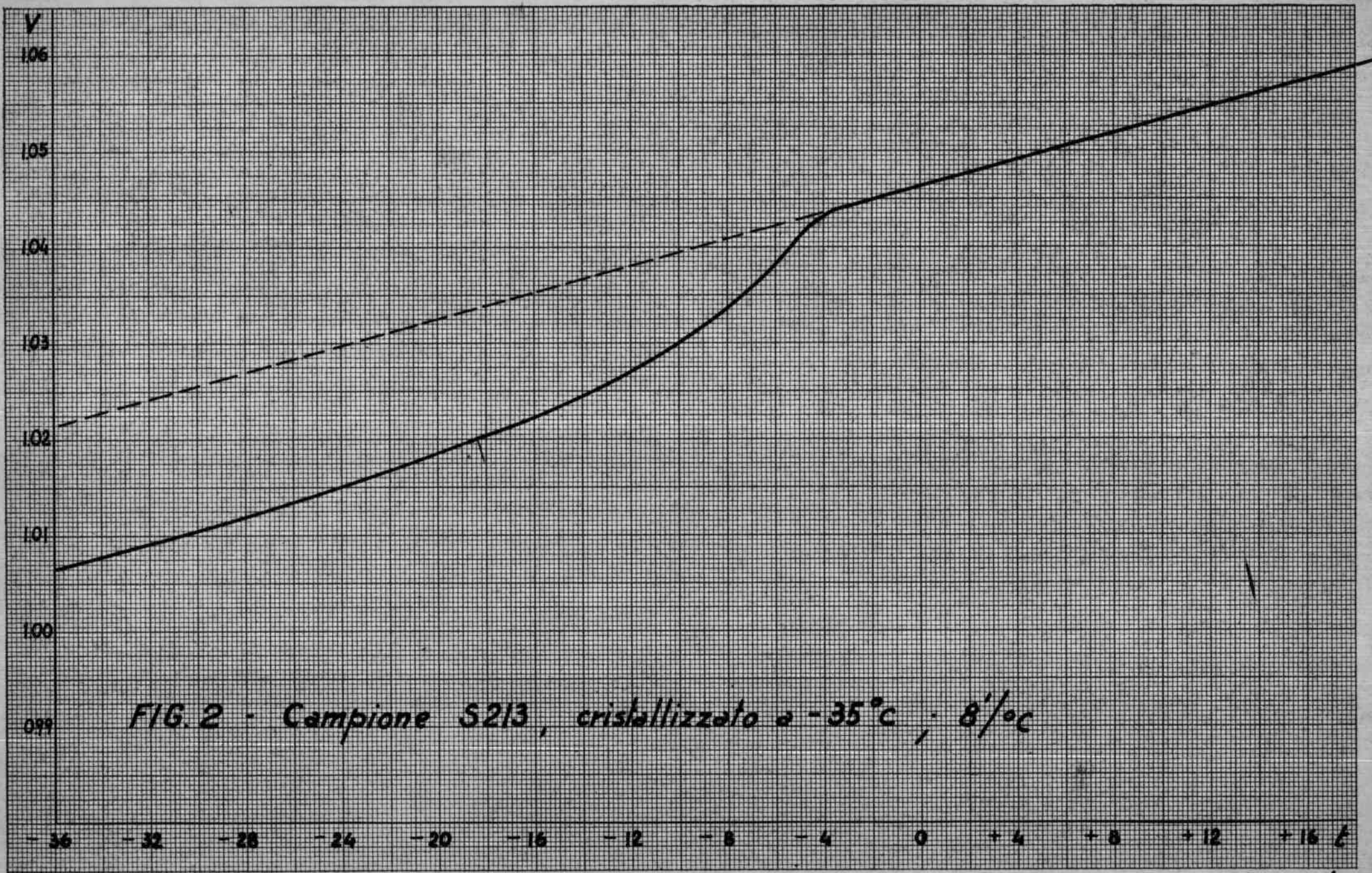


FIG. 2 - Campione S213, cristallizzato a -35°C ; 8'/°C

04407 b

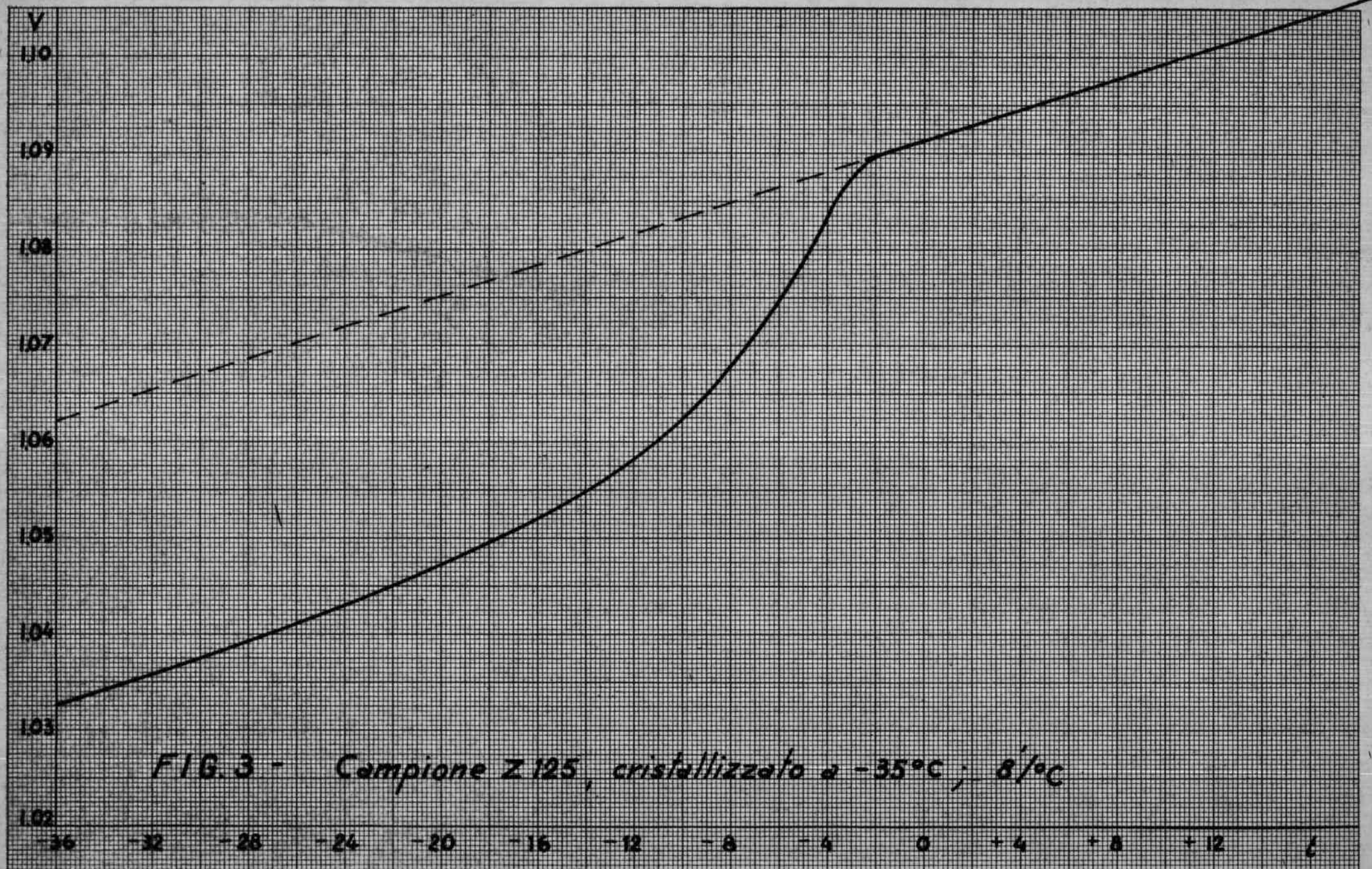


FIG. 3 - Campione Z 125, cristallizzato a -35°C ; δ/°C

04407 c

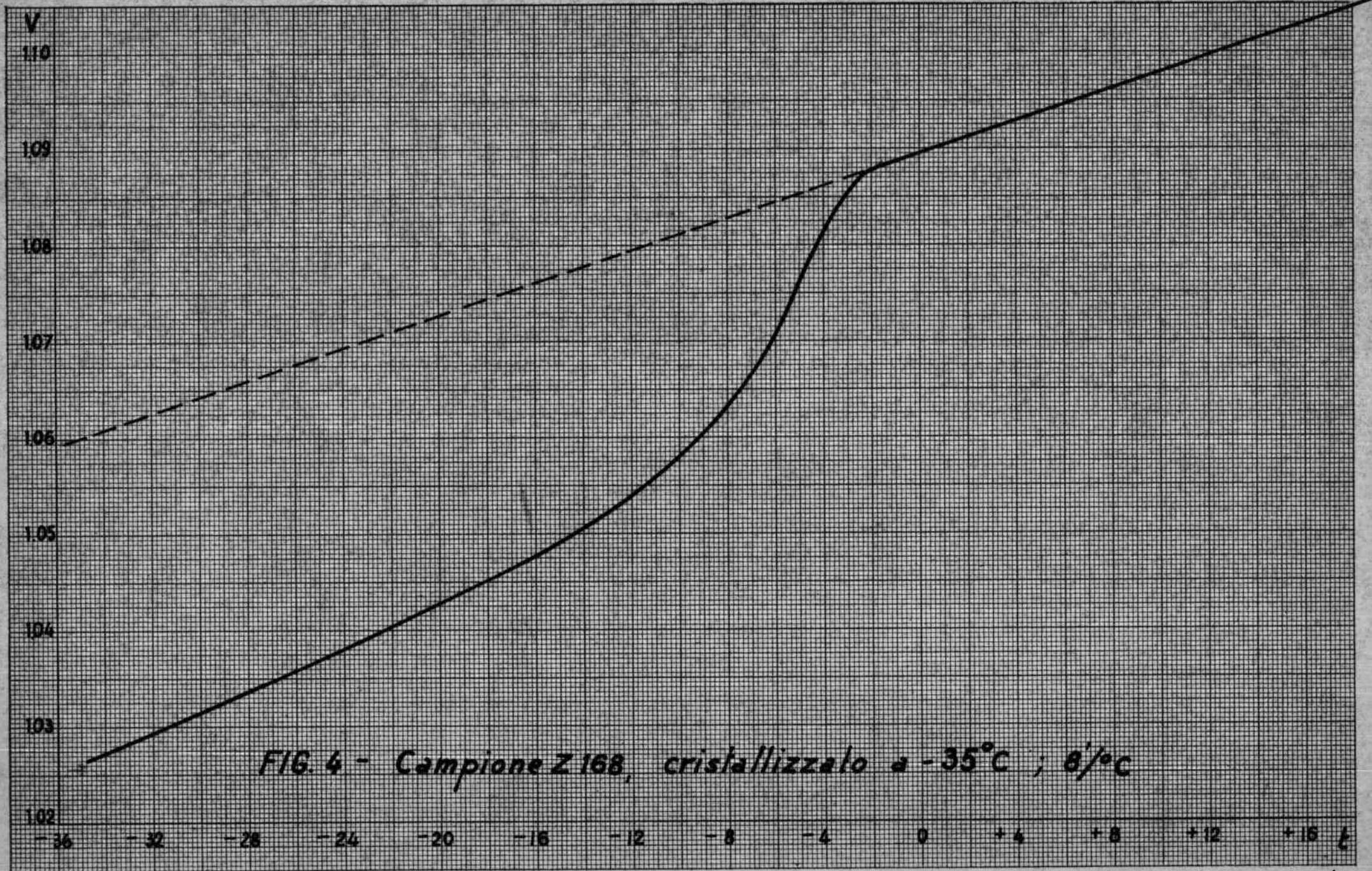


FIG. 4 - Campione Z 168, cristallizzato a -35°C ; 6'/°C

04407 d

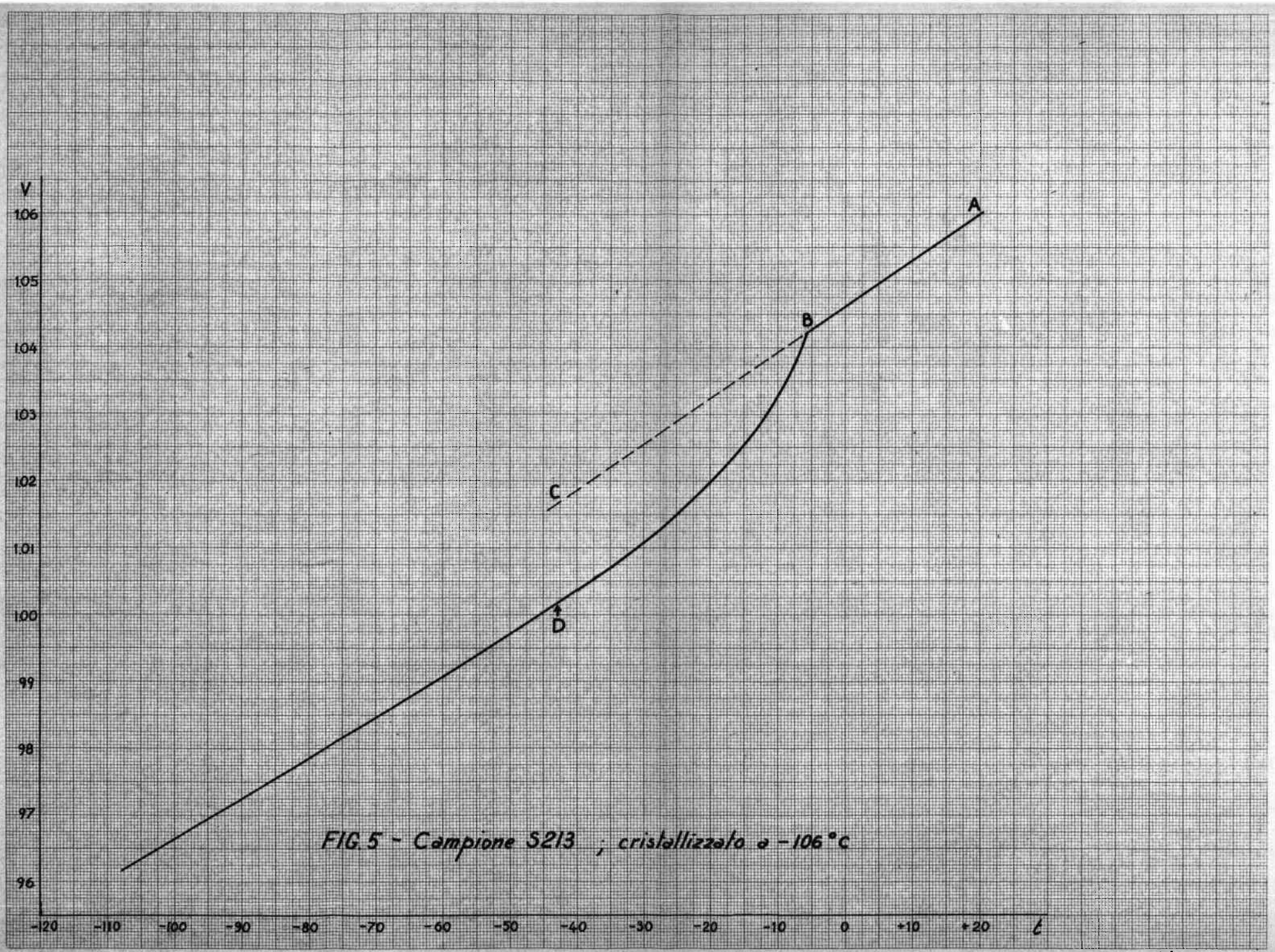


FIG. 5 - Campione S213 ; cristallizzato a -106 °C

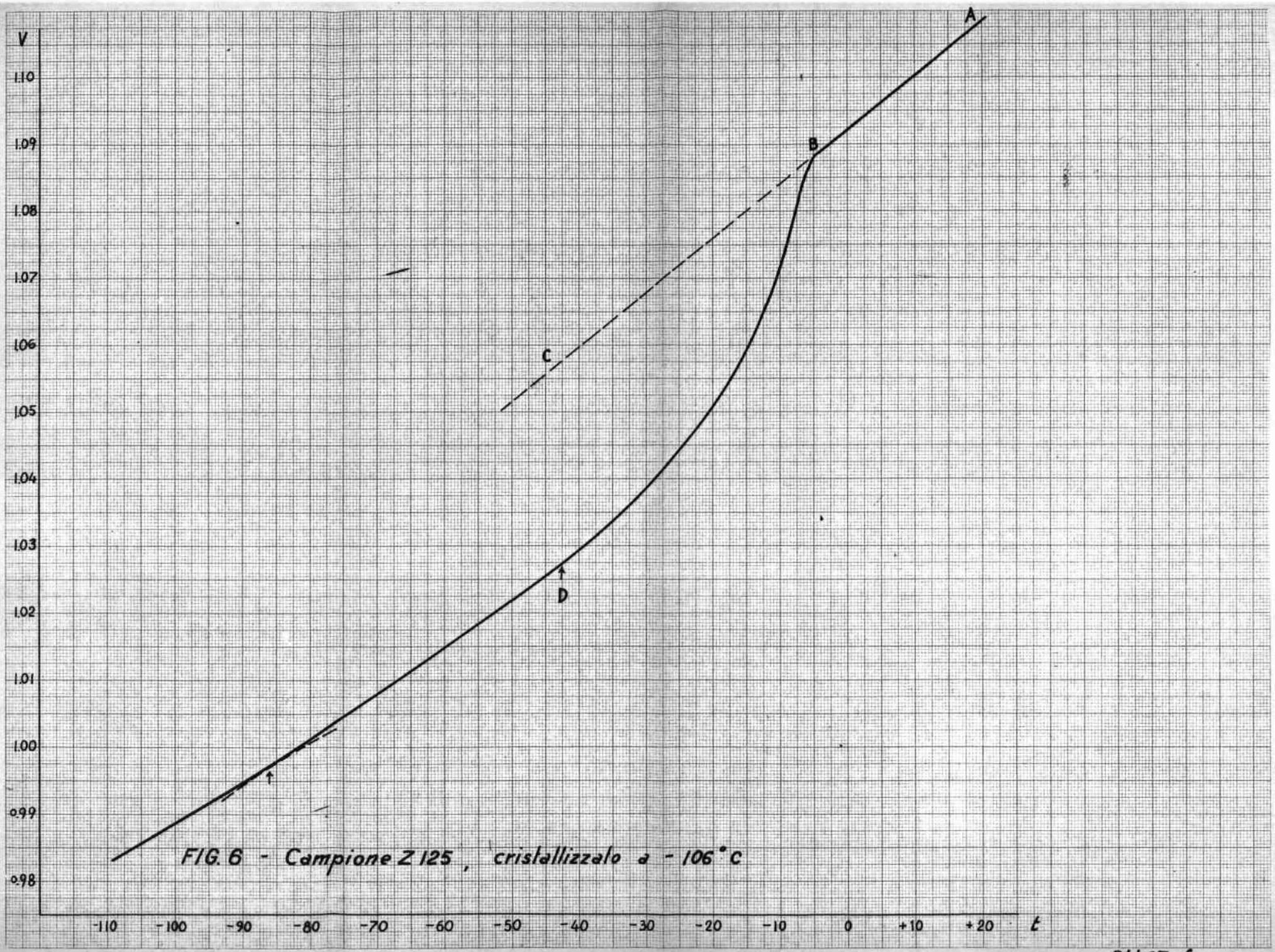


FIG. 6 - Campione Z 125, cristallizzato a - 106° C

04407 f

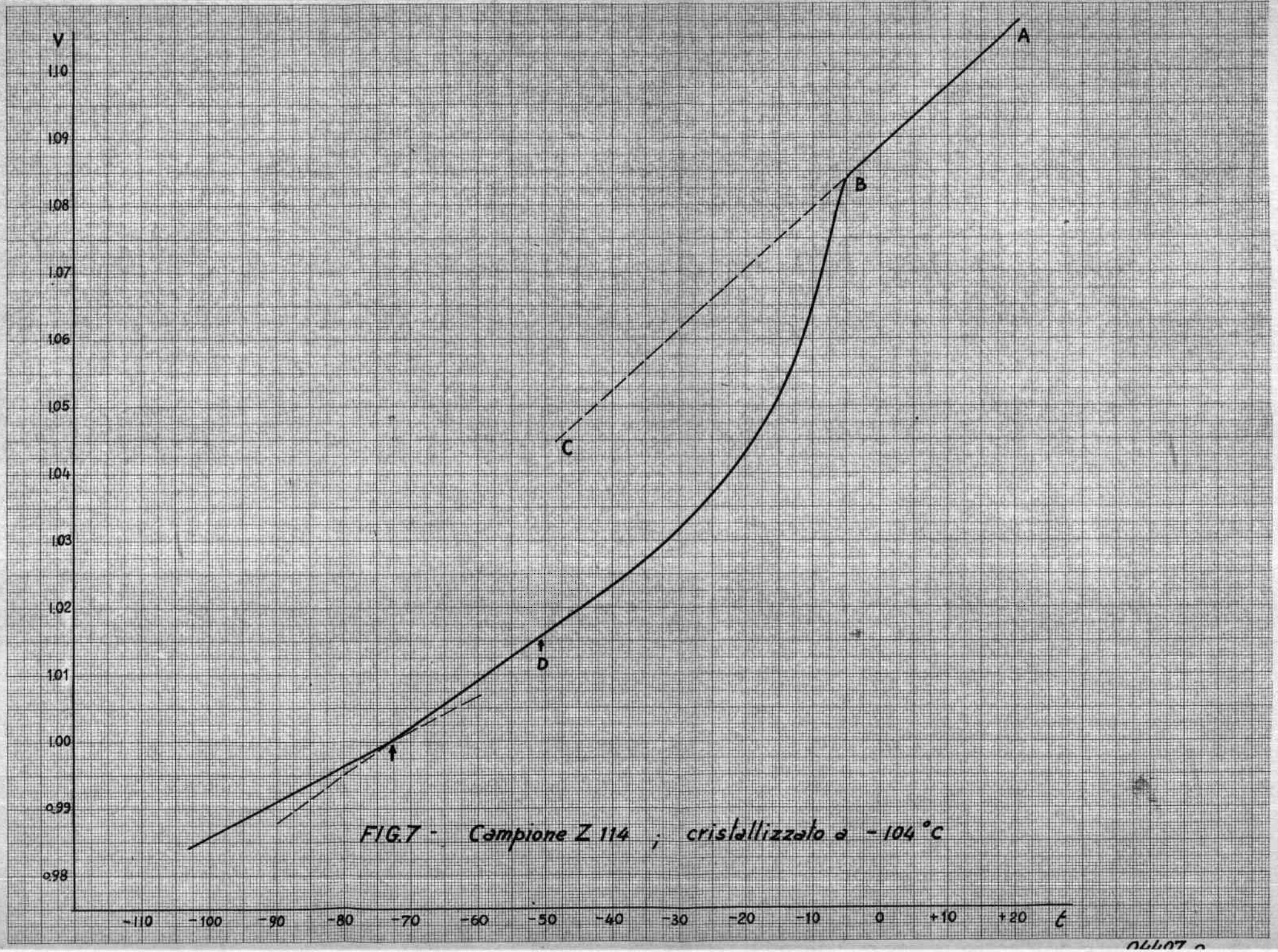


FIG.7 - Campione Z 114 ; cristallizzato a -104 °C

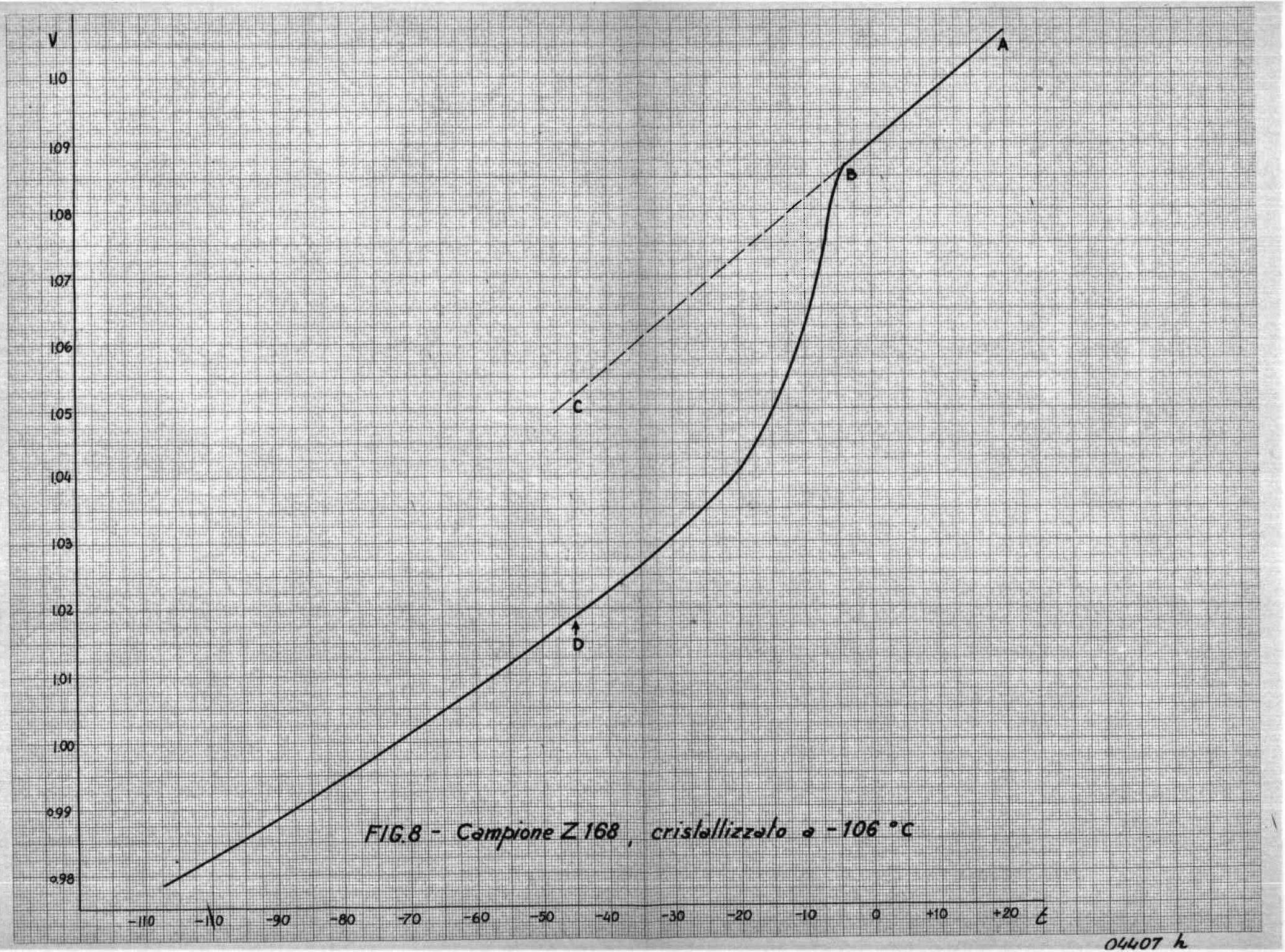


FIG.8 - Campione Z 168, cristallizzato a -106 °C

04407 h

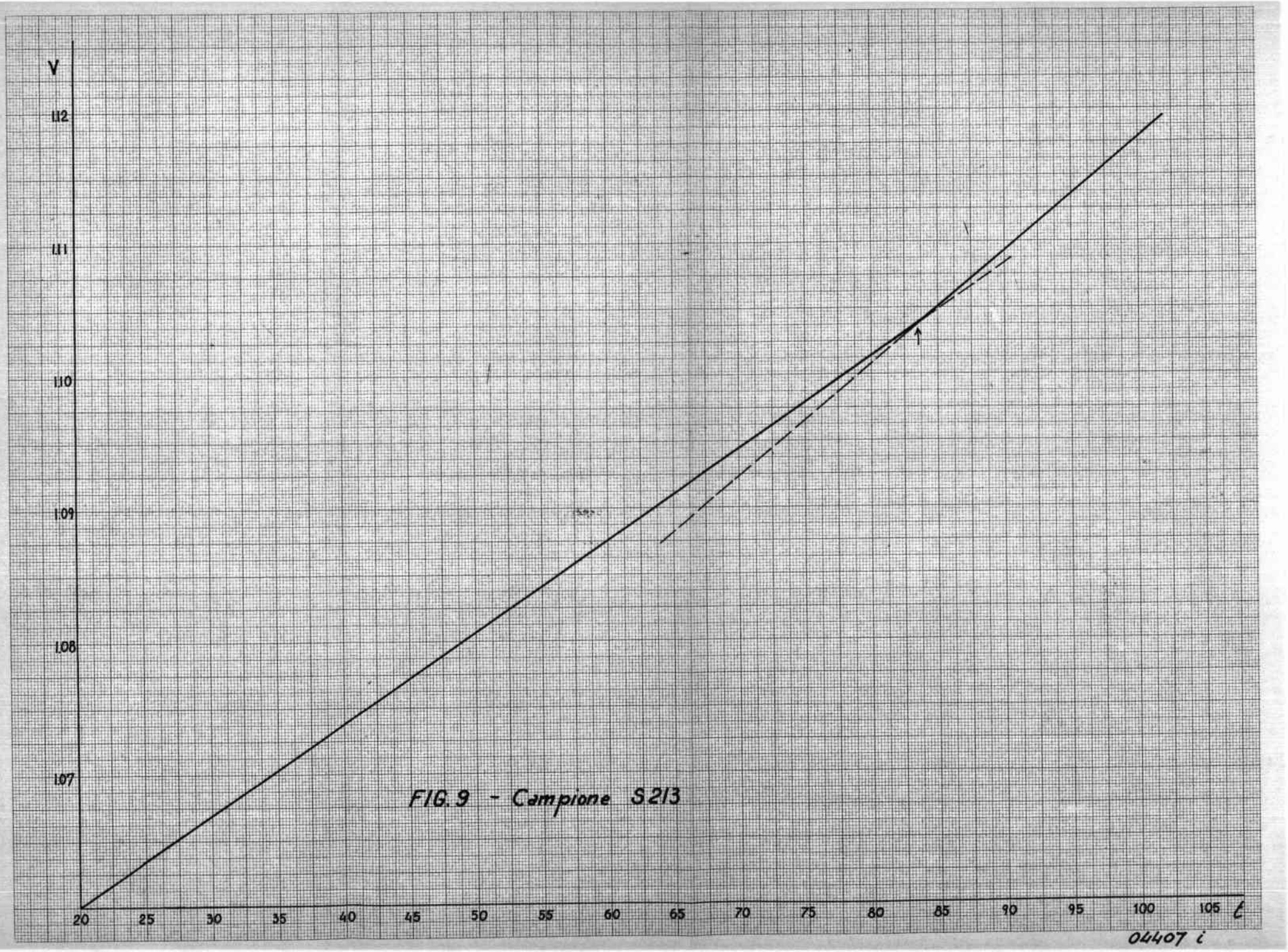


FIG. 9 - Campione S 213

RISERVATO

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI„
NOVARA

RAPPORTO N. .....

Copia per il Sig. Prof. Natta

Novara, 11 Marzo 1958

Dott. Antonio RUBINO

/ef

PROVE DI POLIMERIZZAZIONE SU UN PARTICOLARE TIPO DI PROPILENE, INVIATO DALL'ISTITUTO RICERCHE IDROCARBURI DI FERRARA.

GENERALITA'

Sono riportati i risultati a cui si è pervenuti nella polimerizzazione di un tipo di propilene, di produzione SEID Ferrara, non adatto alla polimerizzazione. (lettera Mr/no del 7-1-58 - I.R.I Ferrara)

Riteniamo che le impurezze presenti in questo tipo di propilene sono di varia natura. Alcune di esse sono eliminabili con il nostro procedimento di purificazione mediante ECLA (1). L'azione negativa delle restanti viene ridotta con l'impiego di un catalizzatore di alta attività, quale quello ottenuto in presenza di piridina secondo il nostro brevetto F 198-F 199, che, con propilene normale consente di ottenere 230-250 g di polimero per g di catalizzatore in 10 ore di polimerizzazione.

L'impiego di un particolare tipo di agitatore delle autoclavi di polimerizzazione oltre alle tecniche accennate consente di ottenere, con il propilene che abbiamo esaminato, risultati qualitativi e quantitativi similari a quelli che si hanno con il propilene idoneo alla polimerizzazione secondo i normali procedimenti.

---

(1) Ns. rapporto rosa n° 29

PARTE SPERIMENTALE

a) Tipo di propilene impiegato:

Il propilene adoperato, secondo i dati analitici riscontrati dall'I.R.I. aveva le seguenti caratteristiche:

C_3H_6	:	93,7 % in moli
C_2H_6	:	0,2 " " "
C_3H_8	:	6 " " "
Prodotti acetilenici	:	$\sim$ 100 p.p.m.
Azoto ammoniacale	:	" 15 " " "
Zolfo totale	:	$<$ 10 " " "
H_2O (*)	:	$\sim$ 98 " " "
CO (*)	:	$\sim$ 30 " " "

b) Purificazione del propilene

I - Quantità di mezzo depurante in circolazione per 1 kg di propilene purificato.

Per la purificazione del propilene è stata adoperata l'apparecchiatura descritta a pag. 13-14 del nostro precedente rapporto n° 29.

(*) Le determinazioni dei tenori di acqua e di ossido di carbonio sono state eseguite presso l'Istituto "G. Donegani".

Essa ha funzionato alla pressione di ca. 7 atm, alla temperatura di 60°C, e tenendo in continua circolazione kg 3,9 di soluzione di ECLA in una miscela di eptano e vasellina al 5% di Al attivo. Con tale procedimento si sono alimentate due autoclavi da l 1,8 di capacità sottoponendo in media alla purificazione, durante 10 ore, g 500 di propilene.

II - Tempo di permanenza dell'olefina nel mezzo depurante.

La camera di depurazione del nostro apparecchio, riempita con anelli di Raschig di mm 15 x 15, ha un volume di l 10,5 circa. Attraverso tale camera sono passati 50 g/h corrispondenti a 4,35 l/h a 60°C e 7 atm di propilene. Il tempo di permanenza medio dell'olefina nel mezzo depurante, riferito alla camera vuota risulta perciò: h 2,4.

Riteniamo però che la purificazione di 50 g/h di propilene non è il limite della portata del nostro apparecchio di purificazione. In prove precedenti siamo arrivati ad alimentare anche 4 autoclavi, per una capacità complessiva di ca l. 9, sottoponendo alla depurazione 150 g/h corrispondenti a 13,05 l/h a 60°C e 7 atm di propilene normale senza notare alcuna deficienza nella purificazione. Il tempo di permanenza medio riferito sempre alla camera vuota era in queste prove pari a 48'. Molto probabilmente la portata massima del nostro depuratore sarà ancora superiore, ma essa non è stata verificata.

III - <u>Consumo del mezzo depurante</u>

Tale consumo non è stato possibile determinarlo sperimentalmente con esattezza, sia per alcune perdite accidentali dell'apparecchio di purificazione, sia per la scarsa quantità

di propilene trattato (kg 5) relativamente alla molto piccola percentuale di impurezze in esso contenute.

Poichè il consumo del pezzo depurante è determinato dalla quantità di quelle impurezze che possono reagire con esso, risulta possibile determinarlo per via teorica.

Ammoniaca, ammine, mercaptani, tioeteri, acqua reagiscono con i composti alluminio organici nel rapporto molare di 1:1.

Purificando 1 kg del propilene esaminato vengono trattenuti dal mezzo depurante g 0,015 di azoto ammoniacale, g 0,01 di zolfo e g 0,098 di H_2O, quindi il consumo di mezzo depurante risulta di g 0,80 di $AlClEt_2$.

Bisogna infine tenere presente che tale consumo di alluminio alchile avverrebbe anche se il propilene non venisse sottoposto alla depurazione, giacchè le impurezze del monomero andrebbero allora ad incidere sulla quantità di alluminio trietile occorrente per il catalizzatore di polimerizzazione.

c) <u>Agitatore delle autoclavi di polimerizzazione</u>

Polimerizzando in autoclave munita del tipo di agitatore comunemente usato (ad ancora con delle bandiere alternate lungo l'albero e la guaina termometrica) è stato osservato che una delle cause dei bassi rendimenti del catalizzatore era dovuta all'agglomerarsi del polimero che si presentava sotto forma di una fascia spessa e piuttosto dura, rivestita di una sottile pellicola bianca - stra, e girante insieme all'agitatore. Ciò provocava l'inglobamento del catalizzatore e di conseguenza lo spegnersi della reazione di polimerizzazione. Tale inconveniente, probabilmente causato dalla presenza delle impurezze acetileniche contenute nell'olefina, è stato eliminato con l'impie-

go di un tipo di agitatore (schematicamente rappresentato nella figura allegata) che impedisce l'incapsulamento del catalizzatore.

d) Trattamento dei polimeri

I polimeri scaricati dalle autoclavi sono stati trattati secondo la normale tecnica eliminando con corrente di vapore il solvente, asportando il cloro proveniente dall'idrolisi del catalizzatore mediante lavaggi con soluzione ammoniacale, e quindi filtrando ed essiccando sotto vuoto.

e) Discussione sui risultati e rendimenti del catalizzatore di polimerizzazione

Nella tabella allegata, sono riportati i dati ed i risultati delle prove effettuate, eccettuate ovviamente le prime prove fatte a scopo orientativo.

Confrontando fra loro i risultati ottenuti nelle prove n° 1 e n° 2 si osserva che con propilene depurato il rendimento del catalizzatore è aumentato di ca il 14% rispetto a quello della prova effettuata con propilene tal quale.

Il rendimento del catalizzatore migliora, pur impiegando propilene tal quale, se però esso viene preparato in una forma particolarmente attiva per mezzo della piridina. L'incremento (prova n° 3) risulta di ca il 50%.

Accoppiando ora i vantaggi apportati dalle due tecniche e cioè depurazione ed alta attività del catalizzatore, si riesce a migliorare ancora il rendimento di quest'ultimo (prove n°4-5) sino a ca 80% in più rispetto al normale procedimento (prova n° 1).

I risultati riportati per la prova n° 6 stanno ad indicare la notevole influenza esercitata dal

tipo di agitatore impiegato nell'autoclave di polimerizzazione. Questa prova differisce dalle precedenti n° 4 e n° 5, soltanto per la forma dell'agitatore, che è di quella normalmente usata (ad ancora), e per i motivi riportati a pag.4 il rendimento del catalizzatore è diminuito di ca il 38%.

Riassumendo fin quì possiamo affermare che con un particolare tipo di agitatore (fig. 1), con il nostro procedimento di purificazione del monomero, ed impiegando un catalizzatore di alta attività, si ottengono polimerizzando durante 10 ore ca 100 g di polimero per grammo di catalizzatore.

Si è però osservato che la reazione di polimerizzazione con tale tipo di propilene ha un più lungo periodo di induzione, superato il quale essa procede in crescendo. Infatti la prova n° 7 è stata interrotta alla 14ma ora circa di polimerizzazione essendo l'autoclave completamente piena di polimero, e si sono ottenuti g 173 di polimero per grammo di catalizzatore.

La purificazione del monomero risulta sempre vantaggiosa. Infatti nella prova n° 8, impiegando (a differenza della prova n° 7) l'olefina tal quale, il rendimento del catalizzatore risultava di g 160 di polimero per grammo di catalizzatore, facendo durare però la reazione di polimerizzazione 20 ore anzichè 14.

f) Caratteristiche dei polimeri ottenuti

Esse sono riportate nella tabella allegata e sono risultate rimilari a quelle riscontrate nei polimeri ottenuti da propilene normale.

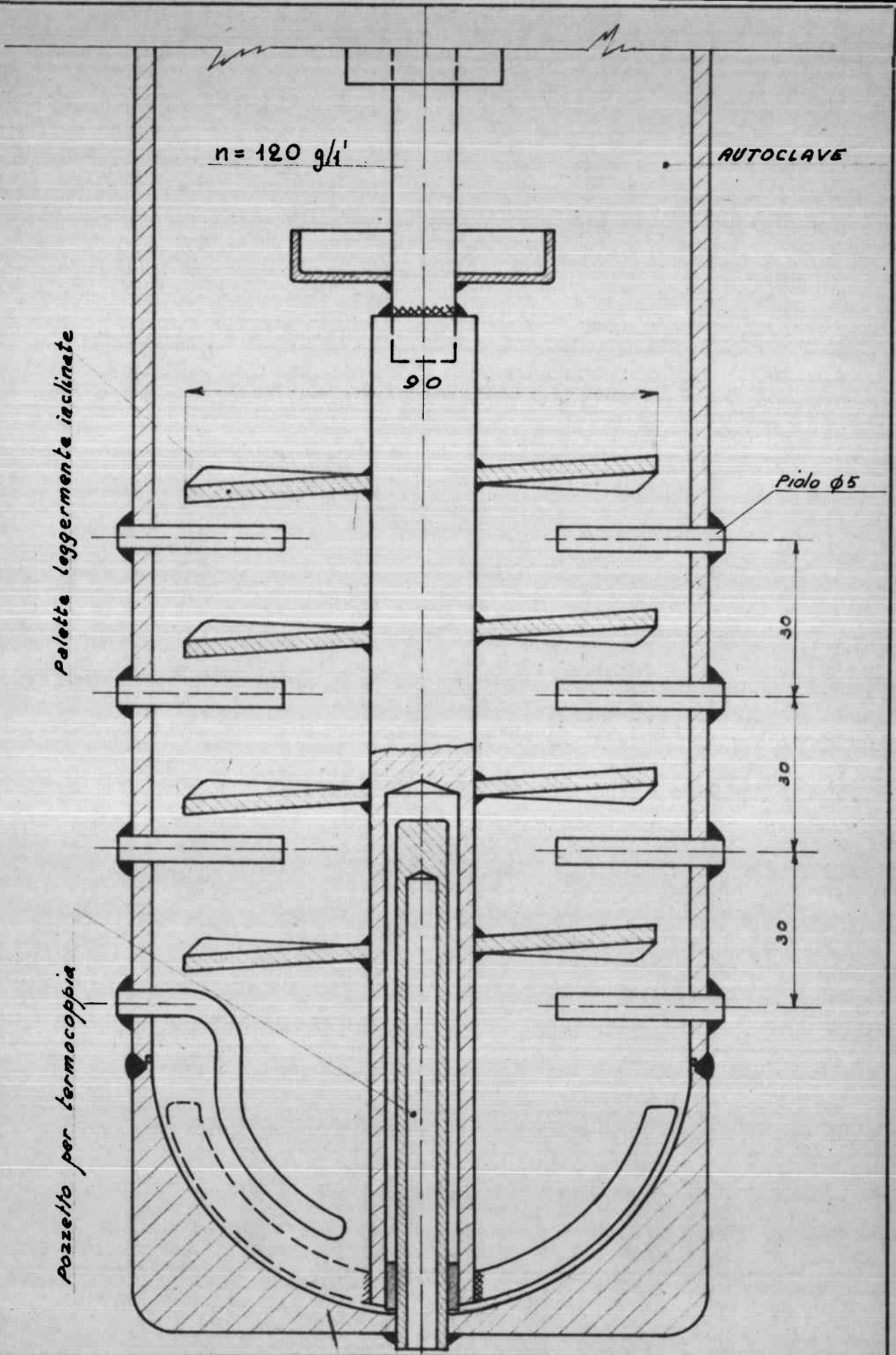
Conclusioni

Questo tipo di propilene, sottoposto alla polimerizzazione secondo i normali procedimenti durante 10 ore, fornisce rendimenti insoddisfacenti del catalizzatore, ottenendosi intorno ai 56 g di polimero per g di catalizzatore impiegato.

La sola purificazione dell'olefina secondo il nostro procedimento migliora il rendimento del catalizzatore a ca 64 g/g.

L'impiego di un catalizzatore di alta attività ottenuto in presenza di piridina, l'uso di un particolare tipo di agitatore dell'autoclave di polimerizzazione, nonchè la purificazione del monomero, portano il rendimento del catalizzatore a 100 g/g per una operazione di 10 ore. Risultati soddisfacenti si ottengono protraendo il tempo di reazione intorno alle 14 ore. Il rendimento del catalizzatore è risultato 173 g/g.

Le caratteristiche dei polimerizzati sono similari a quelle riscontrate nei polimeri ottenuti da propilene normale.



MONTECATINI MILANO	AGITATORE per AUTOCLAVE	Data 6-3-58	
		Dis. Valli	
		Ver.	
Ist. G. DONEGANI NOVARA		App.	04277 / Foglio
		Scala 1:1	

Norme 23 Formato UNI A4 Vertic.

POLIMERIZZAZIONE													CARATTERISTICHE DEI POLIMERI							NOTE
Prova N°	Depurazione con ECLA a 60°C e 7 atm		Catalizzatore				Condizioni di polimerizzaz.			Produzione e rendimenti			Estrazioni con solventi all'ebollizione				Viscosità intrinseca	Ceneri %	Cloro %	
			$AlEt_3 + TiCl_3$ g	g/l	Al/Ti	C_5H_5N/Ti	Temp. °C	Pres. atm.	Tempo h	Polimero g	g Pol. per g catal.	g Pol. per g $TiCl_3$	Solub. in acetone %	Solub. in etere %	Solub. in eptano %	Residuo %				
1	-	no	2,124	3,15	2	-	75	6,5	10	119	56	139	0,7	8,1	10,9	80,3	2,54	0,47	<0,05	
2	si	-	2,138	3,16	2	-	"	"	"	137	64	159	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,24	n.d.	n.d.	
3	-	no	2,447	3,62	2,5	0,5	"	"	"	208	85	242	0,7	6,2	8,1	85	2,46	0,34	<0,05	
4	si	-	2,436	3,61	2,5	0,5	"	"	8	246	102	288	1,5	6,3	5,3	86,9	2,36	0,34	<0,05	
5	si	-	2,429	3,60	2,5	0,5	"	"	10	242	99	284	0,8	6,7	4	88,5	2,58	0,35	<0,04	
6	si	-	2,407	3,69	2,5	0,5	"	"	"	157	63	195	1	6,7	7,4	84,9	2,36	0,43	<0,04	Basso rendimento del catalizzatore per inefficienza dell'agitatore
7	si	-	2,419	3,58	2,5	0,5	"	"	~14	420	173	494	0,7	6	7,7	85,6	2,88	0,21	<0,05	Prova interrotta alla 14ma ora per riempimento dell'autoclave
8	-	no	2,459	3,64	2,5	0,5	"	"	20	393	160	456	0,8	6	8,1	85,1	2,85	0,31	<0,05	

RISERVATO

ISTITUTO DI RICERCHE "G. DONEGANI,,
NOVARA

RAPPORTO N. 35

Copia per il Sig. Prof. D'Aprile

	cis	gelo	P.M.	Tempo lavoraz.	PM lavorato	gelo lavorato	S	Car. rott.	All.	Def. perm.	Mod. 300%
	%	t.q.	t.q.	a 40°per		%	%	kg/cm^2	%	%	kg/cm^2
K6	94,7	7,8	430.000	30'	225.000	ass.	0,6	80	700	8	18,5
B 464	96,3	4,6	570.000	45'	315.000	/	0,6	118,5	620	6	20,8
B 470	96	2,2	710.000	60'	360.000	/	0,6	165	780	12	20,8
B 487	96,1	8,51	860.000	75'	350.000	/	0,7	177	840	12	17,5
B 487	96,1	8,5	860.000	75'	360.000	/	0,8	194	800	10	20

Novara, 10 Marzo 1958

Dott. Tiziano GARLANDA
/ef

VULCANIZZAZIONE E CARATTERISTICHE DI ALCUNI POLIBUTADIENI CIS

Sono state effettuate prove di vulcanizzazione su alcuni polibutadieni a titolo in cis superiore al 95% per determinarne le caratteristiche meccaniche. Buoni risultati sono stati ottenuti solo dopo aver opportunamente lavorato ai cilindri del mescolatore il polimero per un certo tempo in modo da ottenere una buona omogenizzazione e plastificazione.

La lavorazione è stata effettuata sul polimero tal quale a cui era stato aggiunto l'antiossidante fenil β naftilamina in ragione dell'1%. Il quantitativo di polimero lavorato è stato mantenuto costante (15 gr) in ogni mescola per avere una depolimerizzazione paragonabile. Come temperatura si è scelta quella di 40° ai cilindri per non esaltare le reazioni di ossidazione e di degradazione del polimero e si è dovuto aumentare di conseguenza il tempo necessario per l'ottenimento di un foglio omogeneo. Questo tempo è risultato variabile da 30' a 75' in relazione al tipo di polimero lavorato. Operando a temperatura inferiore (20°) facendo circolare acqua fredda nei cilindri del mescolatore il tempo necessario per la plastificazione aumentava in modo eccessivo.

Al foglio omogeneo sono stati aggiunti in un tempo di 12'-15' i componenti di una normale mescola per gomma impiegando un accelerante ad azione ritardata (Santocure) e variando il quantitativo di solfo. In

particolare sono stati usati:

polimero	p 100	
fenil β naftilammina	p 1	
ac. stearico	p 2	
ZnO	p 3	
Santocure	p 1	(N cicloesil-2-benzotiazolsulfenamide)
Solfo	0,4-2,0	

La vulcanizzazione è stata effettuata in pressa Carver operando a 160° per 25' sullo spessore di 1 mm circa.

Per le prove di trazione è stato impiegato il provino tipo D dell'ASTM 412-49 con velocità di trazione di 500 mm/min secondo le norme ASTM e di 52 mm/min. Si è notato che la velocità di trazione inferiore porta a un aumento del valore del carico di rottura dell'ordine del 10-20%. E' probabile che avvengono fenomeni di cristallizzazione sotto stiro diversi.

Si è stabilito prima il tenore optimum di solfo e in base ai risultati ottenuti si è cercato di stabilire una relazione tra tempo di lavorazione carico di rottura e peso molecolare medio iniziale.

Relazione tra caratteristiche meccaniche e tenore in solfo.

Sono state esaminate le caratteristiche meccaniche del vulcanizzato in funzione del tenore in solfo variando questo componente dallo 0,4% a un massimo del 2%.

E' stato stabilito che l'optimum si realizza con quantitativi dello 0,7-0,8% che permettono di avere il massimo del carico di rottura con allungamento a rottura buono e deformazione permanente a rottura accettabile. In tabella è riportato un esempio.

Polimero B 469.

titolo in cis 95,5 $[\eta]^{tol.}_{26°} = 6,30$ P.M = 600.000

plastificato a 40° in 60' ha dopo lavorazione un peso molecolare medio di circa 270.000.

Vulcanizzato a 160° per 25' e sottoposto alla prova di trazione a 52 mm/min.

Prova	Solfo %	Car. rottura kg/cm^2	Allung. a rottura	Def. perm.	Mod. 300% kg/cm^2
A	0,4	124	880 %	20 %	12,5
B	0,6	151	780 %	16 %	18,2
C	0,8	156	760 %	16 %	18,7
D	1,-	138	680 %	12 %	25,5
E	1,5	43	420 %	6 %	26,2

Altre prove su polimeri diversi hanno confermato la posizione di massimo delle caratteristiche per il valore di 0,7-0,8% di solfo.

Relazione tra peso molecolare, carico di rottura e lavorabilità

Dall'esame di polimeri a peso molecolare medio diverso è risultato che le caratteristiche meccaniche migliorano coll'aumentare del peso molecolare ma è necessario per ottenere una plastificazione sufficiente un tempo di lavorazione notevolmente lungo.

Sono stati esaminati polimeri con pesi molecolari fino a 900.000 con titoli in cis compresi tra il 94 e il 96,5%. Per ora non è possibile stabilire una relazione tra titolo in cis e caratteristiche meccaniche dati i pochi polimeri esaminati. Si può invece in prima approssimazione dire che a prodotti a peso molecolare medio maggiore corrisponde un carico di rottura maggiore. Questo naturalmente se la dispersione dei pesi molecolari non è eccessiva e i prodotti leggeri non sono presenti in quantità rilevanti in modo da poter realizzare una depolimerizzazione regolare senza essere influenzati dalla azione lubrificante delle frazioni leggere.

E' stato determinato il peso molecolare medio del prodotto lavorato e il suo valore nei prodotti dalle caratteristiche migliori è dell'ordine del 300-350.000.

E' stato inoltre notato che l'eventuale gelo presente nel grezzo, in generale dell'ordine del 10-20%, scompare dopo lavorazione o assume valori inferiori al - l'1%.

Come tempo di lavorazione si è assunto quello necessario per avere un foglio omogeneo e plastificato al momento dell'aggiunta dei vari componenti la me - scola.

In tabella sono riportati i dati di polimeri a peso molecolare crescente vulcanizzati nelle condizioni dette sopra con 0,6-0,8% di solfo ed esaminati se - condo le norme ASTM con trazione a 500 mm/min.

Dai valori della tabella appare evidente la dipendenza delle proprietà meccaniche dal peso molecolare medio; occorre però tener presente che ogni polimero richiede un suo particolare tempo di plastificazione che è in relazione con la distribuzione dei pesi molecolari e che questa influisce sulle caratteristiche meccaniche per cui questa relazione ha una certa limitazione di validità.

Conclusioni

Dall'esame dei risultati ottenuti emergono alcuni fatti:

-Questi polimeri richiedono per la vulcanizzazione un quantitativo di solfo inferiore di quello solito per la gomma naturale. E' stata però esaminata una sola composizione di mescola per cui questi valori devono ritenersi solo orientativi. Un esame sistematico verrà compiuto non appena si disporrà di un certo quantitativo di polimero a caratteristiche costanti.

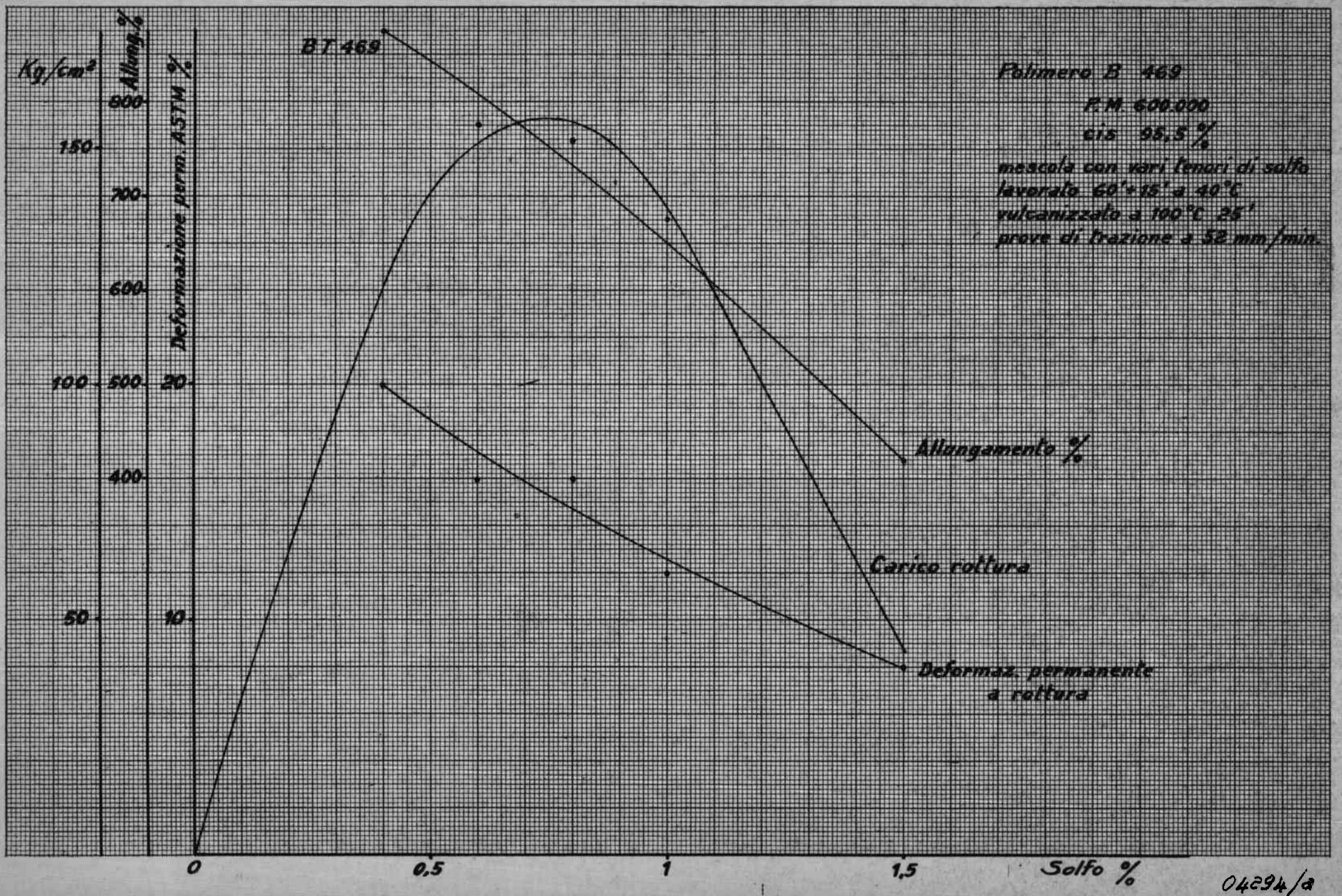
-Alcune prove su vulcanizzati con carbon black hanno mostrato un incremento di oltre 100 kg del carico di rottura dimostrando la possibilità di rinforzo con i comuni prodotti per gomme.

-La presenza di gelo nel polimero grezzo è probabilmente da attribuirsi alle frazioni a peso molecolare molto elevato poco solubili piuttosto che a una reticolazione dato che dopo lavorazione il gelo scompare praticamente.

-La eccessiva durata del tempo di lavorazione, che dipende dalla necessità di operare a basse temperature per non alterare il prodotto per degradazione ossidativa, potrebbe essere considerevolmente ridotta

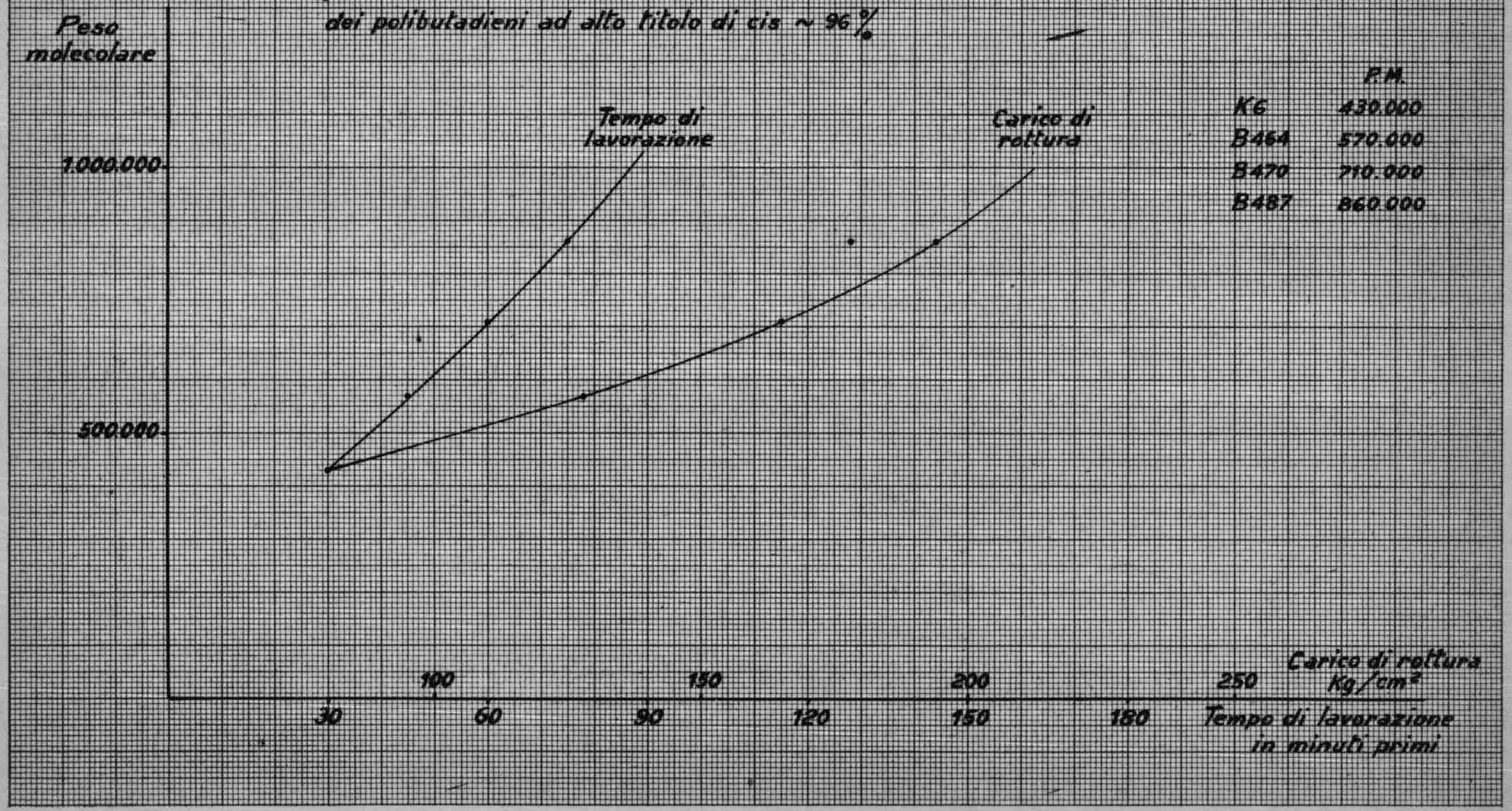
se si operasse in ambiente chiuso (mescolatore tipo Banbury) eventualmente in ambiente di gas inerte dove la plastificazione potrebbe aver luogo molto più rapidamente favorita dalla temperatura elevata. Sarebbe così presumibilmente possibile avere un prodotto plastico e omogeneo a peso molecolare medio più elevato di quanto si possa ottenere col mescolatore a cilindri, e i componenti la mescola potrebbero essere dispersi con facilità.

- La necessità di avere prodotti con peso molecolare medio elevato dell'ordine del 1.000.000 e possibilmente omogeneo per avere vulcanizzati di buone proprietà meccaniche.


Kg/cm²
Allung.%
Deformazione perm. ASTM %
150
100
50
900
700
600
500
400
20
10
0
0,5
1
1,5
Solfo %
BT 469
Allungamento %
Carico rottura
Deformaz. permanente a rottura
Polimero B 469
P.M. 600.000
cis 95,5 %
mescola con vari tenori di solfo
laverato 60'+15' a 40°C
vulcanizzato a 100°C 25'
prove di trazione a 52 mm/min.

04294/a

Relazione tra :
carico di rottura secondo le norme ASTM 412-49 provino D
tempo di lavorazione alla calandra a 40° C
peso molecolare
dei polibutadieni ad alto titolo di cis ~ 96 %



	P.M.
K6	430.000
B464	570.000
B470	710.000
B487	860.000

04294/b

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 121

Copie per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 23 al 28 Dicembre 1957

POLIBUTADIENE

Proseguendo nell'esame dell'attività catalitica dei sali di cobalto e nichel si è trovato che anche con solfuro di cobalto si ottengono polimeri con un titolo in cis di circa il 90%.

Impiegando acetilacetonati di cobalto si sono avuti polibutadieni ricchissimi di forma 1-2 (fino al 94%) cristallini nella struttura sindiotattica per oltre il 45%.

Continua intanto lo studio della polimerizzazione con catalizzatori a base di cloruro di cobalto: contiamo in tal modo di completare al più presto la conoscenza della influenza esercitata sulle caratteristiche del polimero dal variare delle principali condizioni di reazione.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 120

Copie per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio istituto

Lavoro svolto dal 16 al 21 Dicembre 1957

POLIBUTADIENE

E' stata compiuta un'ampia sperimentazione impiegando come catalizzatori numerosi composti di cobalto e di nichel diversi dagli alogenuri. Con tutti i prodotti presi in esame si sono ottenuti polimeri con titoli assai elevati in cis. In particolare con fosfato, solfato, carbonato e ossido di cobalto si sono avuti polibutadieni con oltre il 90% di cis, con idrato trivalente si è avuto l'87%, con nitrato cobaltoso il 73%. Con solfato e fosfato di nichel le percentuali di cis oscillano tra l'80 e l'85%.

Altri sali sono attualmente in corso di esame.

Prosegue intanto la sperimentazione relativa all'influenza delle condizioni di reazione sulla polimerizzazione del butadiene con catalizzatori a base di cloruro di cobalto.

Stiamo attualmente prendendo in esame l'influenza delle concentrazioni dei due costituenti del catalizzatore.

RL

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 119

Copie per :

- Sig. Ing. Giustinieni
- " Prof. Natta
- " Dr. Saccenti
- " Ing. Merullo
- " Dr. Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 9 al 14 Dicembre 1957

POLIBUTADIENI

E' proseguita la messa a punto della polimerizzazione del butadiene con catalizzatore a base di cloruro di cobalto: abbiamo potuto stabilire che il peso molecolare del polimero è fortemente influenzato dalla produzione di polimero per lt di solvente a parità di altre condizioni: tanto maggiore è il polimero prodotto, tanto più elevato ne è il peso molecolare. Siamo arrivati ad ottenere polibutadieni completamente solubili con viscosità intrinseca fino a 7,25 (corrispondente a P.M. 720.000). Lo stesso fattore non sembra invece influenzare sensibilmente il titolo in cis. Sul peso molecolare sembrano agire notevolmente anche il tipo di solvente usato (con n-eptano si hanno valori assai più bassi che con benzolo) e la finezza del cloruro di cobalto impiegato.

Sono stati intanto provati quali catalizzatori numerosi sali di cobalto e di nichel. Con solfato e fosfato di cobalto si sono ottenuti polibutadieni con un tenore di cis superiore al 90%. Sono stati provati anche nitrato e carbonato di cobalto e fosfato di nichel: tutti questi sali hanno fornito polimeri di cui è attualmente in corso l'esame.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 118

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- " archivio Istituto

Lavoro svolto dal 2 al 7 Dicembre 1957

POLIBUTADIENI

Proseguendo le esperienze sulla preparazione di polibutadieni ad alto titolo di forma 1,4-cis sono stati presi in esame alcuni altri sali di cobalto e di nichel. Con solfato di cobalto si sono ottenuti polibutadieni con percentuali di cis fino all'89%. Con gli acetati di questi metalli si formano invece polibutadieni costituiti in prevalenza dalla forma 1-2 (fino all'83%). Anche gli alcoolati sono stati sperimentati: i prodotti ottenuti sono in corso d'esame. Nei prossimi giorni proveremo numerosi altri sali.

Nel corso delle nostre prove abbiamo potuto appurare che polibutadieni ad alto tenore di cis possono essere ottenuti usando, insieme agli alogenuri dell'8° gruppo, anche l'alluminio trietile, anzichè il monocloruro di alluminio dietile; in questo caso occorre però impiegare un rapporto Al/Me inferiore ad 1. Ad es. con $Al(C_2H_5)_3$ e $CoCl_2$ in rapporto 0,33 si è ottenuto un polibutadiene con l'80% circa di cis.

Prosegue intanto la messa a punto della polimerizzazione del butadiene con catalizzatori a base di $CoCl_2$ e di $Al(C_2H_8)_2Cl$. Si è riscontrata la possibilità di ottenere polimeri completamente solubili entro un vasto campo di pesi molecolari, variando opportunamente le condizioni di reazione. La riproducibilità dei risultati per quanto riguarda il titolo in cis dei polibutadieni (tra il 90 e il 95%) è molto soddisfacente.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 117

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 25 al 30/11/1957

POLIBUTADIENE

Sono state proseguite le prove sulla preparazione di polibutadieni ad alto tenore di cis: è stato indagato l'impiego di numerosi altri elementi dell'8° gruppo del sistema periodico. In particolare con cloruro di palladio $PdCl_2$ e cloruro di Platino $PtCl_2$ sono stati ottenuti polimeri con un contenuto di cis tra il 70 e l'80%. Risultati assai inferiori sono stati raggiunti usando cloruro ferroso che ha dato solo il 40% di cis.

Si è cominciato a provare anche sali diversi dagli alogenuri: con $NiSO_4$ si è ottenuto un polimero con l'83% di cis.

Nelle prove con cloruro di cobalto, che sinora tra i composti sperimentati ha dato i risultati migliori, si è indirizzata la ricerca verso la preparazione di polimeri completamente solubili: in questo senso sono stati già conseguiti notevoli progressi.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 116

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 18 al 23/11/1957

POLIBUTADIENE

Per mezzo di una serie di prove di polimerizzazione con catalizzatori a base di alogenuri di metalli dell'8° gruppo e di monocloruro di alluminio dietile abbiamo potuto trovare un metodo per ottenere polibutadieni molto ricchi di forma 1,4-cis.

In particolare impiegando cloruro cobaltoso ci è stato possibile ottenere con ottima regolarità polibutadieni con un titolo in cis superiore al 90%, sino ad un massimo del 95%. La polimerizzazione ha andamento regolare e del tutto riproducibile, le conversioni sono pressochè totali, i polimeri sembrano parzialmente reticolati. I titoli più elevati in cis si ottengono quando la temperatura di reazione è mantenuta al disotto di 25°C. Sono in corso varie prove di controllo sui prodotti ottenuti.

Impiegando cloruro di nichel sono state eseguite sinora solamente poche prove di cui la migliore ha dato un titolo dell'80% ca. in cis. Questo tipo di polimeri si è dimostrato completamente solubile.

Impiegando alluminio trietile anzichè monocloruro con rapporti Al/Ti > 1 si ha pochissimo polimero costituito per circa il 50% dalla forma 1-2; con rapporti Al/Ti = 0,3 la conversione è invece molto elevata: l'esame del polimero ottenuto è tuttora in corso.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 114

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Merullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto nel periodo dal 28 al 31/10/57 e dal 5 al 9/11/1957

POLIBUTADIENE

Sono state eseguite alcune prove di ciclizzazione del butadiene a ciclododecatriene in continuo. Abbiamo accertato che il catalizzatore si mantiene attivo per un periodo assai lungo ed abbiamo potuto raggiungere valori notevolmente elevati di resa e di produzione specifica per gr. di catalizzatore.

Nel campo della polimerizzazione vera e propria abbiamo eseguito diverse esperienze con alcoolati e cloroalcoolati di titanio onde cercare di mettere a punto per questa via la preparazione di polibutadieni 1-2 ad alto titolo non reticolati. I prodotti ottenuti sono in corso di esame.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 113

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 21 al 26/10/1957

POLIBUTADIENE

Abbiamo provato a trattare il ciclododecatriene con catalizzatori di polimerizzazione ($TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$). Si ottiene una sostanza solida solubile in idrocarburi, ma non in alcool nè in etere, la quale ha un numero di bromo di 117-118 (il ciclododecatriene ha 295) ed un peso molecolare medio di 480 (il triplo del ciclododecatriene).

Si tratta probabilmente di un prodotto o di una miscela di prodotti di condensazione e di trasformazione del ciclododecatriene.

Un prodotto analogo si ottiene insieme a un po' di polimero nelle operazioni di preparazione del ciclododecatriene stesso.

Effettueremo qualche prova per cercare di determinare la struttura di questa sostanza.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI
Rapporto n° 112

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 14 al 19/10/1957

POLIBUTADIENE

Sono state proseguite le polimerizzazioni con alogenuri misti di titanio. Impiegando il prodotto di addizione tra $TiCl_2$ e un atomo di iodio (corrispondente a $TiCl_3J$) si è ottenuto, con un rapporto Al/Ti = 3, un polibutadiene contenente circa il 65% di forma 1,4-cis. I risultati sono perciò molto simili a quelli ottenuti con $TiCl_2J_2$. Solo l'andamento della polimerizzazione è con $TiCl_2J$ più lento e regolare.

E' stata eseguita una prima preparazione di polibutadiene 1-2. Sono in corso gli esami per caratterizzarlo: se questi daranno esito favorevole, il prodotto sarà inviato al Politecnico per gli esperimenti colà in corso di preparazione di polistirolo antiurto.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 111

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Dott. Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 7 al 12/10/1957

POLIBUTADIENE

Ulteriori prove di carattere chimico e chimico fisico hanno confermato che il prodotto liquido ottenuto con resa di circa l'80% per polimerizzazione del butadiene con particolari tipi di catalizzatori metallorganici è il cis-trans-trans ciclododecatriene. Anche con altri tipi di catalizzatori si è ottenuto lo stesso prodotto, però con rese assai inferiori. Stiamo eseguendo su questo argomento altre prove.

Abbiamo proseguito le esperienze di polimerizzazione del butadiene con alogenuri misti di titanio. Impiegando il prodotto di addizione tra $TiCl_2$ e Iodio (che dovrebbe essere $TiCl_2J_2$, ma che si trasforma subito in una miscela di $TiCl_4$, TiJ_4 e dei vari alogenuri misti) si sono ottenuti con regolarità polibutadieni con tenori di forma 1,4-cis tra il 60 e il 65% usando un rapporto in moli Al/Ti = 3. Anche su questo argomento stiamo proseguendo le prove.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 110

Copie per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 30/9 al 5/10/1957

POLIBUTADIENE

a) Con un catalizzatore a base di TiJ_4 e di $Al(C_2H_5)_2Cl$ abbiamo ottenuto, insieme a una piccola quantità di polimero solido, un olio che all'infrarosso ha dato un diagramma diverso da quelli dei normali polibutadieni. Sottoposto a distillazione è passato quasi tutto a 55°C/0,4 mm di Hg. Il peso molecolare crioscopico è risultato di 161. Il numero di bromo 275. La temperatura di fusione è di circa -19°,5 e l'indice di rifrazione N_D^{25} 1,5060. Con ogni probabilità si tratta di ciclododecatriene. E' in corso l'ossidazione e la riduzione del composto per avere conferma della sua struttura. Anche con altri tipi di catalizzatore si sono ottenuti con buone rese composti liquidi di cui è attualmente in corso l'esame.

b) Abbiamo eseguito alcune prove per cercare di identificare la struttura del catalizzatore preparato secondo il brevetto Phillips che dà polimeri ad elevato contenuto di forma 1,4-cis.
Il precipitato, accuratamente lavato ed essiccato, contiene Ti e J in rapporto 1:2 insieme a un po' di alluminio (in rapporto di 0,2-0,3 in moli rispetto al Ti): esso per decomposizione libera idrocarburi in maniera circa stechiometricamente corrispondente all'alluminio.

L'esame ai raggi X è in corso.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 109

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 23 al 28/9/1957

POLIBUTADIENE

Si è cercato di preparare alogenuri misti di titanio addizionando iodio al bicloruro di titanio. La reazione si svolge facilmente e con notevole energia. Si ottiene un prodotto liquido che dovrebbe essere TiJ_2Cl_2, ma che per distillazione dà $TiCl_4$ e lascia TiJ_4 come residuo. Anche dalle scarse notizie reperibili in letteratura sembra perciò che l'alogenuro misto non sia stabile, ma si trasformi immediatamente in una miscela di $TiCl_4$, TiJ_4 e di tutti gli alogenuri misti intermedi. L'argomento sarà approfondito.
In ogni modo con l'alogenuro così ottenuto abbiamo eseguito alcune prove di polimerizzazione con vari rapporti. I polibutadieni prodotti sono ancora in corso di esame: dai primi risultati sembra che la composizione dei polimeri non sia molto diversa da quella ottenuta, con gli stessi rapporti, a partire da $TiCl_4$. I polimeri ottenuti sono però completamente solubili, non cristallini ed a peso molecolare abbastanza basso.

POLIBUTENE

Sono state eseguite alcune prove di polimerizzazione del butene-1 in presenza di ammine. Con talune ammine primarie, mantenendole per un certo tempo sul $TiCl_3$ prima di aggiungere l'alluminio trietile, si è notato un sensibilissimo aumento della velocità di reazione.
Si nota anche una completa eliminazione del periodo di incubazione sì che, nel complesso, a parità di altre condizioni, i tempi di reazione sono ridotti a circa 1/3.
Con ammine secondarie e terziarie il fenomeno non si verifica.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 108

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 16 al 21/9/1957

POLIBUTADIENE

Abbiamo eseguito alcune prove di polimerizzazione del butadiene con catalizzatori a base di ZrJ_4 e di alluminio trietile: si sono ottenute solo piccole quantità di polimero costituito in prevalenza (75-85%) dalla forma 1,4-trans.

Stiamo attualmente cercando di preparare alcuni alogenuri misti di titanio per studiare il loro impiego nella polimerizzazione del butadiene.

Nel frattempo sono state eseguite ancora alcune prove per completare taluni aspetti della ricerca da noi svolta sulla polimerizzazione del butene col processo Phillips.

I risultati del nostro lavoro su questo argomento saranno esposti prossimamente in una relazione.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 107

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 9 al 14/9/1957

POLIBUTADIENE

Nel corso di un colloquio con il Sig. Prof. Natta è stato deciso di accantonare per il momento le prove di controllo sul processo Phillips per ottenere polibutadieni ricchi di forma 1,4-cis. Gli esperimenti condotti sinora hanno permesso di controllare l'attendibilità del brevetto: l'unico punto per il quale si registra una sensibile discordanza tra i risultati esposti nel brevetto e quelli da noi ottenuti è costituito dalle proprietà meccaniche del polibutadiene vulcanizzato per le quali (e specie per il carico di rottura) il brevetto fornisce dei valori assai più elevati di quelli registrati da noi.

Il nostro lavoro futuro, che sarà condotto in collaborazione con il Politecnico, tornerà a ricercare le condizioni che portano alla formazione dell'una o dell'altra forma di polibutadiene, avendo come fine ultimo l'identificazione di quella particolare struttura del catalizzatore che permette di ottenere un polibutadiene avente la costituzione e le proprietà desiderate.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 106

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 2 al 7/9/1957

POLIBUTADIENE

Abbiamo proseguito le prove e gli esami sui polibutadieni ricchi in forma 1,4-cis ottenuti col metodo Phillips.

In questa settimana abbiamo esaminato con particolare cura la influenza sulle caratteristiche dell'elastomero delle condizioni di vulcanizzazione. Si può dire che ogni polimero preparato ha bisogno di particolari condizioni di vulcanizzazione; è pertanto impossibile stabilire un sistema unico valido per tutti i polibutadieni di questo tipo; per ogni campione occorre eseguire almeno 3 o 4 vulcanizzazioni per stabilire le condizioni più opportune. In ogni modo, in base all'esame di numerosi polimeri da noi preparati e vulcanizzati con differenti modalità, possiamo affermare che le gomme ottenute da questi polibutadieni hanno ottima resa elastica, bassa deformazione permanente, discreto allungamento e basso carico di rottura. Il carico di rottura costituisce per ora il vero grave difetto di questi elastomeri. Il nostro futuro lavoro sarà perciò volto a cercare di migliorare questa caratteristica.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 105

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 26 al 31/8/1957

POLIBUTADIENE

Prosegue la messa a punto delle condizioni di polimerizzazione del butadiene secondo il brevettp Phillips. In particolare stiamo curando la riproducibilità dei risultati mentre cerchiamo di accrescere il peso molecolare dei polimeri ottenuti.

Stiamo organizzando misure di rigonfiamento della parte insolubile (solitamente molto piccola o addirittura nulla) dei polimeri ottenuti. Sulla parte solubile determiniamo la viscosità intrinseca in benzolo a 30°C. Queste misure servono a darci un'idea abbastanza esatta del grado di reticolazione e del peso molecolare dei prodotti ottenuti.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 104

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 29/7 al 3/8 e dal 20/8 al 24/8

POLIBUTADIENE

E' continuato l'esame dei polibutadieni ricchi in forma 1,4-cis, preparati con catalizzatori a base di tetraioduro di titanio, secondo il brevetto Phillips. In questo periodo stiamo provando a impiegare alluminio triisobutile invece che alluminio trietile. I polimeri ottenuti, benchè abbiano la stessa percentuale di forma 1,4-cis, sembrano presentare, dal punto di vista applicativo, proprietà migliori: in particolare il carico di rottura del polimero vulcanizzato è sensibilmente superiore a quello dei prodotti preparati con alluminio trietile.

Sono in corso esperimenti per controllare e approfondire queste osservazioni.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 103

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 22 al 27 Luglio 1957

POLIBUTADIENI

Proseguendo le polimerizzazioni di butadiene con il processo Phillips si sono raggiunti, dal punto di vista del consumo di catalizzatore, risultati simili a quelli del brevetto Phillips (solo per l'alluminio trietile abbiamo un consumo superiore di circa il 20% a quello denunciato nel brevetto).

I polimeri ottenuti, sottoposti a vulcanizzazione, hanno mostrato caratteristiche meccaniche non molto soddisfacenti: inoltre essi non cristallizzano sotto stiro.

- - -

Si è provato a polimerizzare il butadiene impiegando una forma allotropa di $TiCl_3$ ottenuta riducendo il $TiCl_4$ con idrogeno sotto l'azione di scariche oscure a bassa temperatura. Si ha un $TiCl_3$ estremamente suddiviso, sensibilissimo all'aria e all'umidità (è quasi piroforico), di color marrone.

Il $TiCl_3$ così prodotto, usato da solo dà pochissimo polimero, prevalentemente trans. Impiegato insieme con piccole quantità di alluminio trietile (rapporto $Al(et)_3$ / $TiCl_3$ = 0,3) ha dato in una prima prova un polibutadiene con il 70% circa di forma 1,4-trans. Altre prove sono in corso.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 102

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 15 al 21 Luglio 1957

Polibutadiene

E' proseguita l'indagine della polimerizzazione del butadiene secondo il processo Phillips. I risultati ottenuti in laboratorio dal punto di vista delle conversioni e della composizione del prodotto di reazione si sono avvicinati sensibilmente a quelli riscontrabili nella domanda di brevetto.

Per quanto riguarda le quantità di catalizzatore impiegate esse sono ancora superiori ai valori americani (2÷3 volte), pur essendosi già ottenute sensibili riduzioni rispetto alle quantità impiegate nelle prime indagini. Questo dipende verosimilmente dall'uso di reagenti non ancora perfettamente puri.

E' continuato l'esame applicativo dei polibutadieni ricchi in forma 1,4-cis; due campioni, con contenuto in polibutadiene 1,4-cis rispettivamente del 76 e dell'83%, dopo vulcanizzazione hanno mostrato all'analisi ai raggi X di non cristallizzare sotto stiro.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 101

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'8 al 13 Luglio 1957

Polibutadiene

Sono proseguite le prove di preparazione di polibutadiene ricco di forma 1,4-cis secondo il metodo Phillips.

Impiegando tetraioduro di titanio di fresca preparazione si è realizzata una buona riproducibilità di risultati: per il momento però i consumi di catalizzatore sono più elevati di quelli denunciati nel brevetto Phillips: ciò dovrebbe essere imputabile ad impurezze contenute nei reagenti impiegati, che cercheremo di eliminare nelle prossime prove. Dal punto di vista della costituzione, i polimeri sono formati dall'80-85% di forma 1,4-cis, dal 4-8% di forma 1,4-trans e dal 10-15% di forma 1,2.

Su questi campioni sono state eseguite alcune prove preliminari di vulcanizzazione.

La resa elastica è buona e assai bassa la deformazione permanente. I campioni sembrano invece piuttosto scadenti dal punto di vista della resistenza a trazione. Anche l'allungamento a rottura non è molto elevato.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 100

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 1° al 6 Luglio 1957

Polibutene

Nelle ultime prove di polimerizzazione nell'autoclave da 40 l. è stata raggiunta una produzione di polimero di circa 100 g/g di catalizzatore. Le concentrazioni di catalizzatore adottate in queste prove oscillavano tra 2,8 e 3 g/l di liquido di reazione.

Polibutadiene

Le prime prove sono state indirizzate nelle seguenti direzioni :

1) Preparazione di polibutadieni ricchi di forma 1,4-cis adottando le condizioni trovate al Politecnico. Si sono fatte varie polimerizzazioni con rapporto costante e quantità sempre più basse di catalizzatore: si sono ottenuti polimeri con il 45% di forma 1,4-cis.

2) Preparazione di polibutadieni ricchi di forma trans preparati con catalizzatori a base di $TiCl_2$. Impiegando rapporti $\frac{Al(alch)}{TiCl4}$ molto bassi si sono ottenuti polimeri con il 92% di forma 1,4-trans, assolutamente esenti da forma cis.

In seguito alla pubblicazione del brevetto Phillips sulla preparazione di polibutadieni ad altissimo tenore di forma 1,4-cis, abbiamo iniziato alcune prove di controllo di tale brevetto. Per il momento non tutte le polimerizzazioni eseguite nelle condizioni del brevetto riescono. Nelle operazioni riuscite si sono ottenuti però polimeri con l'83% di polibutadiene di forma 1,4-cis E' probabile che la scarsa riproducibilità riscontrata nel corso di queste prove sia dovuta in buona parte alla cattiva qualità del tetraioduro di titanio impiegato.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 99

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Merullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 24 al 28 giugno 1957

Polibutene

Abbiamo completato alcune polimerizzazioni di butene-1 nell'autoclave da 40 l. Ulteriori miglioramenti sono stati raggiunti dal punto di vista dei consumi di catalizzatore. Con queste ultime prove, su cui riferiremo in una relazione attualmente in corso di stesura, abbiamo concluso il nostro lavoro su questo argomento.

Polibutadiene

Sono stati iniziati alcuni esperimenti di polimerizzazione secondo i dati forniti ci dal Politecnico. Naturalmente siamo ancora in una fase di messa a punto e di organizzazione e stiamo cercando di preparare monomero, solventi e catalizzatori aventi le necessarie caratteristiche di purezza.

Sono in corso le determinazioni chimico-fisiche sui primi polibutadieni ottenuti.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 98

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Seccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 17 al 22 Giugno 1957

Continuando la preparazione di polibutene nell'autoclave da 40 l. è stata raggiunta la produzione di 80 g di polimero/g di catalizzatore. Riteniamo che, impiegando butene di buona purezza, si possano raggiungere senza difficoltà i 100 g/g di catalizzatore. Questi risultati sono stati ottenuti con un tempo di reazione relativamente breve grazie all'impiego di tricloruro di titanio finemente macinato, che accelera grandemente la reazione specie nel periodo iniziale.

In laboratorio, impiegando alluminio triisobutile, siamo arrivati ad ottenere pesi molecolari superiori a 350.000 benchè con conversione molto bassa (10% circa in 30 h).

Come disposto dal Prof. Natta, dalla prossima settimana abbandoneremo lo studio della polimerizzazione del butene-1 per dedicarci a quella del butadiene.

Sul polibutene stenderemo una relazione finale per riassumere i risultati ottenuti nel corso di tutta la nostra ricerca.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 97

Copia per :

- Sig.Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 10 al 15 Giugno 1957

Abbiamo proseguito la preparazione di polibutene per Castellanza.

Nelle polimerizzazioni nell'autoclave da 40 l. è stato provato per la prima volta l'impiego di tricloruro di titanio macinato, già a lungo sperimentato in laboratorio. Si è conseguito un forte incremento nella velocità di reazione, specie per le prime ore, con completa sparizione del periodo di incubazione. Con questo sistema è stato possibile anche abbassare il consumo di catalizzatori, specie per quanto riguarda il tricloruro di titanio. Non si è notato per ora diminuzione nella cristallinità dei polimeri.

Anche in laboratorio cerchiamo di ridurre ulteriormente i consumi di catalizzatore: abbiamo infatti notato che, se è necessaria una certa concentrazione minima di catalizzatore per innescare la polimerizzazione, esso, una volta iniziato, prosegue anche dopo ulteriori aggiunte di butene e di solvente. Basandoci su questo fatto abbiamo potuto già ottenere buoni miglioramenti. Stiamo ora continuando le esperienze con questo metodo, che, in un secondo tempo, applicheremo anche alle prove su scala più grande.

La ripresa delle polimerizzazioni con alluminio triisobutile sembra dimostrare che con tale catalizzatore si raggiungono con discreta facilità pesi molecolari di 300.000, ma che è molto difficile superare tale valore.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 96

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 3 al 8/6/1957

Continua regolarmente la preparazione di 10 Kg settimanali di polibutene ad elevato peso molecolare per il laboratorio di Castellanza.

In laboratorio proseguono le prove che mirano ad identificare i motivi della diminuzione di cristallinità che si riscontra talvolta polimerizzando butene preventivamente lavato con alluminio alchili. Il problema non è stato però ancora risolto.

Continuano con esito favorevole anche le prove di polimerizzazione su scala continua.

Abbiamo ripreso inoltre gli esperimenti di polimerizzazione con alluminio triisobutile. Con questo catalizzatore siamo riusciti a ottenere con facilità polimeri a peso molecolare 300.000 : cerchiamo ora di raggiungere valori ancora più elevati. I polibuteni così ottenuti sono naturalmente assai meno cristallini dei corrispondenti prodotti preparati con alluminio trietile.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 95

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- Sig. Prof.Natta
- Sig. Dott.Saccenti
- Sig. Ing. Marullo
- Sig. Dott.Langiave
- Archivio Istituto

Lavoro svolto dal 27/5 al 1°/6/1957

E' proseguita la preparazione di polibutene ad elevato peso molecolare ed alta cristallinità per il laboratorio di Castellanza. La regolarità dei risultati è ora assai soddisfacente e le prove sono ben riproducibili.

In laboratorio abbiamo seguitato a sperimentare la polimerizzazione del butene su scala continua. I risultati sono assai buoni: il peso molecolare e la cristallinità del polimero si mantengono soddisfacentemente costanti per tutta la durata della prova. I valori di conversione ottenuti sono però ancora troppo bassi. Con opportune modifiche delle condizioni di reazione e dell'apparecchiatura cercheremo ora di migliorare i risultati anche da questo punto di vista.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 94

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 20 al 25/5/1957

Nell'autoclave da 40 l. è proseguita la preparazione di polibutene per Castellanza. Approfittando di una partita di butene notevolmente buona abbiamo potuto preparare alcune partite di polimero a peso molecolare molto alto (>250.000) con un residuo all'estrazione eterea tra l'85 e il 90%. La preparazione di questo tipo di prodotto è piuttosto difficile e richiede butene di elevata purezza, perchè occorre lavorare con quantità molto basse di alluminio trietile. Anche la velocità di polimerizzazione è molto minore del normale. Sarà interessante vedere i risultati di questo tipo di polimero alla prova delle applicazioni.

In laboratorio abbiamo iniziato una serie di prove di polimerizzazione in continuo del butene su piccola scala. Sono state già eseguite, con risultati soddisfacenti, due brevi prove tendenti soprattutto a collaudare l'apparecchiatura. Nella prossima settimana eseguiremo una prova più lunga.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 93

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
→ - Sig. Prof. Natta
- Sig. Dott. Saccenti
- Sig. Ing. Morullo
- Sig. Dott. Longiave
- Archivio Istituto

Lavoro svolto dal 13 al 18/5/1957

Anche questa settimana sono stati inviati a Castellanza kg 15 di polibutene preparato nell'autoclave da 40 l.

La cristallinità dei polimeri ottenuti è in netto miglioramento: sembra che il lavaggio del butene con alluminio trietile sia la causa della diminuzione di cristallinità osservata di frequente negli ultimi tempi; stiamo ora cercando di renderci conto dei motivi di questo fatto. E' indubbio però che con butene non lavato con alluminio alchile si ottengono polimeri con un residuo all'estrazione eterea notevolmente più elevato. Naturalmente il dover rinunciare a questa purificazione comporta notevoli svantaggi tra cui quello di non riuscire a dosare con esattezza il catalizzatore e di conseguenza una certa difficoltà nel regolare il peso molecolare.

In laboratorio stiamo riprendendo le prove sull'impiego di alluminio triisobutile per ottenere polibuteni ad elevato peso molecolare.

L'esame dei polimeri preparati da miscele butene-1 - butene-2 a diverso tenore di butene-2 ha confermato ancora una volta che la presenza, durante la polimerizzazione, di quest'ultimo idrocarburo non influenza per niente le caratteristiche del polibutene.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 92

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 6 all'11/5/1957

Prosegue la preparazione di polibutene nell'autoclave da 40 l. e l'invio del prodotto a Ferrara per le prove di applicazione.

Sono stati conseguiti alcuni miglioramenti nella cristallinità del polimero: si ottengono ora con buone riproducibilità prodotti con una percentuale di residuo all'estrazione eterea abbastanza elevata. Prosegue ancora il lavoro per completare la risoluzione di questo problema.

In laboratorio sono state eseguite alcune prove per studiare l'influenza della presenza di butene-2 nel butene-1: le caratteristiche dei prodotti ottenuti sono in corso di esame.

Stiamo attrezzandoci anche per la realizzazione di qualche esperimento di polimerizzazione del butene con un processo continuo.

E' stata completata la compilazione di una relazione sul lavoro svolto in questi ultimi mesi.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 91

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 29/4 al 4/5/1957

Prosegue con ritmo regolare la preparazione di polibutene nell'autoclave da 40 l. Sono stati conseguiti alcuni miglioramenti nella quantità di polimero ottenuto per ogni g di catalizzatore. I 60 g/g vengono ora raggiunti con regolarità purchè si operi con butene depurato con trietile; riteniamo che ulteriori passi avanti potranno essere fatti adoperando butene-1 puro invece della miscela butene-1 - butene-2.

Sensibili guadagni si sono fatti anche nella velocità di reazione; in base ai risultati di prove eseguite in laboratorio è stato infatti stabilito che la velocità di reazione è funzione della quantità di tricloruro di titanio adoperato. Impiegando allora concentrazioni di $TiCl_3$ un po' più elevate di quelle adottate sinora, si è potuto ridurre fortemente il tempo di reazione senza che variassero le altre caratteristiche del polimero. Attualmente, nell'autoclave da 40 l. viene completata in 24 ore una operazione che prima ne richiedeva 40-50. A questo risultato ha contribuito anche la riduzione del tempo di incubazione, che è sceso a livelli molto bassi (1-2 h).

In laboratorio stiamo ora ricontrollando l'eventuale influenza esercitata sulla reazione dalla presenza di butene-2.

E' inoltre nostra intenzione eseguire, sempre su scala di laboratorio, alcune prove di preparazione del polibutene con un procedimento in continuo.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 90

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Seccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 23 al 27/4/1957

Anche questa settimana è proseguito la preparazione di polibutene nell'autoclave da 40 l. Oltre 15 Kg di prodotto sono stati inviati al Laboratorio Applicazioni Resine di Castellanza.

In laboratorio sono state eseguite alcune polimerizzazioni per completare e confermare alcuni dati necessari per la relazione sul lavoro svolto da dicembre ad oggi, di cui stiamo ultimando la compilazione.

Assai soddisfacente è divenuto, in questi ultimi tempi, l'andamento delle prove per quanto riguarda la regolarità e la riproducibilità dei risultati (peso molecolare, consumo di catalizzatore). Solo per quello che concerne la cristallinità si hanno ancora, tra una partita e l'altra di butene, delle oscillazioni di cui non si è finora riusciti a scoprire la causa. Queste irregolarità non si notano invece usando butene tecnico Phillips (sperimentato però esclusivamente in scala di laboratorio dato che ne abbiamo avuto a disposizione solo modesti quantitativi).

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 89

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 15 al 20/4/1957

Anche questa settimana sono state effettuate le solite preparazioni di polibutene nell'autoclave da 40 l.

In laboratorio sono state eseguite alcune prove di polimerizzazione in presenza di sali di nichel, di cobalto e di cadmio: anche questi composti esercitano un'azione amorfizzante sul polibutene ottenuto; particolarmente rilevante è l'azione esercitata dal nichel. Queste prove si riallacciano a quelle eseguite alcuni mesi fa per ottenere polimeri sensibilmente più amorfi del normale ed hanno permesso un ampliamento del brevetto preso a suo tempo su tale argomento.

Stiamo anche completando la raccolta di alcuni dati sull'influenza esercitata sulla polimerizzazione da impurezze solforate.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 88

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Merullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'8 al 13/4/1957

Abbiamo preparato e spedito al laboratorio Polymer di Terni 15 Kg di polibutene in tre partite di peso molecolare rispettivamente 80.000 - 140.000 - 160.000.-

Proseguono intanto altre preparazioni di prodotto che sarà inviato a Castellanza.

In laboratorio è stato accuratamente riesaminato l'influenza dell'isobutene sulla polimerizzazione: contrariamente a quanto avevamo notato in un primo ciclo di prove in cui sembrava che l'isobutene avesse un'azione ritardante sull'innesco della reazione, non abbiamo più osservato tale fenomeno: è stato così dimostrato con numerose prove che può essere sopportata agevolmente la presenza nel butene di concentrazioni di isobutene anche del 5-6%. Probabilmente l'effetto negativo riscontrato nelle esperienze eseguite a suo tempo era dovuto ad impurezze di altro genere contenute nell'isobutene usato.

Alcune polimerizzazioni eseguite con catalizzatore ECLAT dealogenato hanno permesso di ottenere un polibutene avente caratteristiche perfettamente uguali a quelle ottenibili con alluminio trietile.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 87

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 1° al 6/4/1957

Continua la preparazione di polibutene nell'autoclave da 40 l: ogni volta che cambiamo partita di alcool butilico si riscontrano differenze sensibili nel comportamento alla polimerizzazione del butene, in particolare per quanto riguarda la cristallinità e il consumo di catalizzatore. Alcune delle impurezze che causano tali differenze sono state identificate, altre non ancora, e proseguono gli studi sull'argomento. Un semplice lavaggio del butene con alluminio trietile freddo non è sufficiente ad eliminare tutte le impurezze dannose. Una permanenza del butene su alluminio trietile per alcuni giorni è invece molto più efficace; in laboratorio questo sistema è stato già da tempo applicato con netto vantaggio per la regolarità e riproducibilità dei risultati; stiamo ora provvedendo ad adottarlo anche nelle prove più in grande, benchè ciò comporti qualche complicazione date le forti quantità di butene da purificare. La cristallinità dei polimeri fatti con butene da alcool, anche dopo purificazione, è però generalmente sempre inferiore a quella dei prodotti ottenuti a partire da butene tecnico Phillips.

Sarebbe indubbiamente utile poter disporre di qualche centinaio di Kg di butene petrochimico avente caratteristiche analoghe a quello che sarà usato nell'impianto pilota e successivamente in quello industriale: in tal modo potremmo definitivamente mettere a punto le condizioni di reazione con un gas uguale a quello che verrà effettivamente impiegato e senza dover ricorrere a trattamenti di purificazione, che sono lontani dalla realtà pratica.

In laboratorio stiamo eseguendo alcune prove di polimerizzazione con catalizzatore tipo ECLAT deologenato: i risultati sono per ora soddisfacenti.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 86

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 25 al 30/3/1957

Prosegue regolarmente la preparazione di polibutene nell'autoclave da 40 l.

In laboratorio abbiamo continuato le prove di polimerizzazione con $TiCl_3$ previamente macinato in presenza di alluminio trietile: si nota un notevole aumento della velocità di reazione (conversione circa doppia in 12 h di reazione) mentre non si hanno sensibili variazioni nel peso molecolare e nella cristallinità: non appena terminata la preparazione di polibutene per Terni, sperimenteremo l'impiego di $TiCl_3$ macinato nell'autoclave grande.

In laboratorio abbiamo anche proseguito lo studio della influenza sulla polimerizzazione di impurezze solforate (H_2S e mercaptani). Il metilmercaptano blocca completamente la reazione quando è presente già ad una concentrazione corrispondente a 1/3 di quella del trietile.

Meno marcata sembra l'azione dell'idrogeno solforato per la quale sono ancora in corso le prove.

Purtroppo abbiamo quasi terminato il butene Phillips, particolarmente adatto a queste prove delicate, mentre il butene da alcool presenta sempre una certa incostanza di caratteristiche da una partita all'altra che rende difficilmente paragonabili i risultati ottenuti.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 85

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott. Saccenti
- " Ing. Morullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 18 al 23/3/1957

Abbiamo ripreso la preparazione di polibutene nell'autoclave da 40 l. Sarà preparata una partita di 20 Kg di polimero a diverso peso molecolare per il laboratorio Polymer di Terni che lo ha richiesto.

In laboratorio abbiamo pressochè ultimata la ricerca sulla influenza esercitata sulla polimerizzazione da varie impurezze: di questo argomento e degli altri che abbiamo esaminato in questi ultimi mesi riferiremo prossimamente in una relazione.

Stiamo ora provando l'impiego di $TiCl_3$ macinato in presenza di alluminio trietile. Ci interessa in particolare controllare l'andamento della polimerizzazione e le caratteristiche dei polimeri, mentre contiamo di ridurre ulteriormente la quantità minima di $TiCl_3$ necessaria perchè la polimerizzazione abbia luogo.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 84

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'11 al 16/3/1957

Abbiamo completato la preparazione del campione di polibutadiene per la U.S.Rubber.

Dalla prossima settimana riprenderemo perciò ad eseguire nella autoclave da 40 l la polimerizzazione del butene.

In laboratorio stiamo ripetendo alcune prove con catalizzatori a base di tricloruro di titanio preventivamente macinato: l'esame dei polimeri ottenuti è ancora in corso.

Proseguendo l'indagine sulle impurezze nocive alla polimerizzazione, stiamo ora esaminando l'influenza di prodotti solforati. Anche l'effetto della presenza di isobutene è stata ripresa in esame, a causa di alcuni risultati contrastanti ottenuti negli ultimi tempi.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 83

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Dott. Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott. Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 4 al 9/3/1957

Sono state proseguite le preparazioni di polibutadiene con catalizzatore a base di $TiCl_3$.

Sull'argomento della polimerizzazione del butene è stata nuovamente esaminata in laboratorio l'influenza della concentrazione del butene sul solvente e della quantità di catalizzatore.

Per quanto riguarda la concentrazione del butene si osserva che, a parità di rapporto catalizzatore/solvente, il peso molecolare del polibutene aumenta con la concentrazione: la quantità di polimero prodotto è funzione lineare della concentrazione.

L'esame della influenza della quantità di catalizzatore ha confermato nuovamente quanto già noto e cioè una notevole azione sul peso molecolare, specie nelle prove con basse quantità di catalizzatore. In tal caso infatti è sufficiente una piccola variazione nella concentrazione del catalizzatore per causare notevoli differenze nel peso molecolare.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 82

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Dott. Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott. Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 25/2 al 2/3/1957

Abbiamo iniziato le preparazioni di polibutadiene con catalizzatore a base di $TiCl_3$: questo tipo di polimerizzazione è notevolmente più lenta di quella con $TiCl_4$ e pertanto la preparazione di 25 Kg di prodotto richiederà un tempo più lungo. Le operazioni si sono svolte regolarmente: le caratteristiche del polimero ottenuto sono in corso di esame.

In fase di laboratorio sono proseguite le prove su taluni aspetti della polimerizzazione del butene-1. Tentativi di ottenere polibutene a cristallinità più elevata mediante particolari tecniche di preparazione del catalizzatore, come ad esempio un accurato lavaggio del catalizzatore prima del suo impiego, non hanno sortito effetto.

Stiamo completando la raccolta dei dati sull'influenza del CO sulla polimerizzazione: a differenza della CO_2 esso, in piccole concentrazioni, non sembra influire sul peso molecolare ma, superata una certa concentrazione limite, piuttosto basso, blocca bruscamente la reazione.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 81

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 18 al 23/2/1957

Abbiamo proseguito le polimerizzazioni del butadiene, completando la preparazione dei 25 Kg di polimero ottenuto con catalizzatore a base di tetracloruro di titanio: la condotta di questa polimerizzazione, dopo i miglioramenti apportati nel corso delle ultime preparazioni, è ora molto migliorata, l'andamento è perfettamente controllabile e le conversioni sono assai soddisfacenti.

Continuiamo in laboratorio le prove sull'influenza di impurezze presenti nel butene insieme ad altre che tendono a studiare i fattori che influiscono sulla cristallinità.

Per la CO_2 presente nel butene appare chiaro che la sua azione di disturbo sulla polimerizzazione consiste nella distruzione del catalizzatore e in particolare dell'alluminio trietile; secondo Ziegler la reazione tra CO_2 e alluminio trietile è la seguente :

$$3Al(C_2H_5)_3 + CO_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2Al-O-C(=O)-C_2H_5 + (C_2H_5)_2Al-O-Al(C_2H_5)_2$$

Cioè una molecola di CO_2 porta all'eliminazione di tre molecole di alluminio alchile: ciò è confermato dal fatto che la polimerizzazione viene impedita quando è presente CO_2 in quantità corrispondenti a 1/3 delle molecole di alluminio alchile. Con quantità minori di CO_2 si ha solo una distruzione parziale del catalizzatore con conseguente aumento del peso molecolare del polimero rispetto alle condizioni normali.

Per il CO il fenomeno è più complesso: la sua azione negativa è molto più energica (circa 4 volte più forte) ed è ancora in corso di esame.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 80

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto nella settimana dall'11 al 16/2/1957

E' proseguita nell'autoclave da 40 l. la preparazione di polibutadiene al ritmo di una prova al giorno: l'andamento di queste operazioni è stato perfettamente regolare e controllabile e le conversioni sufficientemente elevate.

Prosegue in laboratorio lo studio dell'influenza della presenza di impurezze nel butene. Con una concentrazione di catalizzatore di 4,3 g di $Al(et)_3$ e di 1,9 g di $TiCl_3$ per l. di liquido di reazione, impiegando butene da alcool butilico, il tenore massimo sopportabile di CO_2 nel butene è di circa 1500-1700 p.p.m. Man mano che aumenta la concentrazione della CO_2 si osserva un elevarsi del peso molecolare (dovuto alla distruzione di una parte del catalizzatore). Non si notano invece differenze nella cristallinità del polimero.

L'influenza del CO è stata provata in polimerizzazioni con butene Phillips: con 7,5 g di $Al(et)_3$ e 4 g di $TiCl_3$ per l. di liquido di reazione il tenore massimo sopportabile di CO si aggira sulle 800-1000 p.p.m.- Sembra cioè da queste prove che il CO sia più dannoso della CO_2, specie se si considera la più elevata concentrazione di catalizzatore nelle prove con CO. Stiamo completando e confermando i risultati ottenuti.

In laboratorio continuano anche le prove per cercare di aumentare la cristallinità del polibutene.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 78

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 28/1 al 2/2/1957

Abbiamo proseguito la preparazione di polibutene per Castellanza: eliminati gli inconvenienti che si erano verificati negli ultimi tempi in seguito a difetto di purezza sia del butene che del solvente impiegati, le operazioni nell'autoclave da 40 l hanno ripreso a svolgersi con andamento regolare e soddisfacente: l'unico difetto che ancora si registra nel polimero è costituito da una percentuale di residuo all'estrazione eterea più bassa di quella ottenuta in una precedente serie di prove. Questo fatto, il cui motivo non è ancora stato chiarito, sarà oggetto di ulteriori studi.

Verso il termine della settimana abbiamo interrotto la preparazione del polibutene, per collaborare alla preparazione del polibutadiene per la U.S.Rubber.

In laboratorio stiamo continuando lo studio sull'influenza esercitata dalla presenza di impurezze sulla polimerizzazione del butene: nelle condizioni da noi adottate, e cioè con una concentrazione di catalizzatore tra i 6 e i 7 g/l di liquido di reazione sembra che le quantità massime di CO e di CO_2 sopportabili si aggirino intorno alle 500 p.p.m.- Sono in corso prove di controllo e di conferma: stiamo inoltre esaminando le caratteristiche dei polimeri ottenuti in presenza di CO o di CO_2 per individuarne le eventuali differenze da quelli preparati in assenza di tali impurezze. Tutto questo lavoro richiede un certo tempo perchè le prove vengono eseguite parallelamente sia con butene Phillips che con butene da alcool butilico.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 77

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 21 al 26 Gennaio 1957

E' proseguita la preparazione di polibutene per il laboratorio di Castellanza.

In laboratorio stiamo continuando l'esame sistematico dell'influenza di impurezze sulla polimerizzazione. Stiamo attualmente prendendo in esame l'effetto esercitato sulla reazione dalla presenza di CO e di CO_2. Ambedue queste impurezze, che si trovano talvolta presenti in piccole quantità nel butene che noi usiamo abitualmente, sembrano esercitare un'azione fortemente negativa, bloccando la reazione anche se presenti solo in limitate concentrazioni; stiamo proseguendo le prove per indagare a fondo questo fenomeno e stabilire i tenori massimi sopportabili di tali impurezze.

Abbiamo anche iniziato alcuni esperimenti per studiare la cinetica della polimerizzazione del butene.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 76

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 14 al 19 Gennaio 1957

Abbiamo iniziato nell'autoclave da 40 l la polimerizzazione con butene proveniente da una nuova partita di alcool butilico. I risultati sono stati per ora assai soddisfacenti e si è ottenuto del polimero con elevato peso molecolare ed alta cristallinità.

In laboratorio abbiamo proseguito le prove per studiare l'influenza della presenza di impurezze sulla reazione: si usa come base butene Phillips con un tenore in butene-1 di oltre il 95% a cui si aggiungono quantità crescenti delle varie impurezze. Intendiamo così studiare l'influenza di tutte le sostanze che si trovano, anche in piccolissima quantità, nel butene da noi usato o che si prevede possano trovarsi nel butene petrochimico allo scopo di spiegare le irregolarità che si riscontrano talvolta, senza motivo apparente, nell'andamento della polimerizzazione e nelle caratteristiche del prodotto.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 75

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 7 al 12 gennaio 1957

Anche questa settimana abbiamo proceduto alle solite preparazioni di polibutene nell'autoclave da 40 l. Dato che il butene di cui disponiamo attualmente contiene sensibili quantità di isobutene, non è però possibile effettuare le polimerizzazioni con poco catalizzatore e pertanto si ottengono prodotti con pesi molecolari inferiori a 100.000: abbiamo provveduto ad ordinare una nuova partita di alcool butilico di migliori caratteristiche e la prossima settimana contiamo di poter riprendere la produzione del polimero ad alto peso molecolare.

Con il butene Phillips abbiamo eseguito una serie di polimerizzazioni aggiungendo al gas quantità crescenti di butadiene da 0 a 3%. Si è notata una regolare diminuzione della cristallinità con il crescere del contenuto in butadiene: il residuo all'estrazione eterea dal 76% nelle prove con butene puro si è abbassato gradualmente fino a raggiungere il 66% nelle prove con il 3% di butadiene.

Non si notano invece differenze sensibili nel peso molecolare e nella velocità di reazione.

L'esame dei polimeri all'infrarosso mostra la presenza di doppi legami: l'esame ai raggi X è tuttora in corso.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 74

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 27/12/56 al 5/1/57

Nel corso delle prove svolte negli ultimi mesi è apparso chiaro che differenze sostanziali nell'andamento della reazione e nelle caratteristiche del polimero si hanno cambiando il tipo di butene impiegato: queste differenze, abbastanza leggere e sopportabili quando si operi con quantità rilevanti di catalizzatore, divengono molto forti non appena si scende alle basse concentrazioni necessarie per ottenere i pesi molecolari elevati. Non sempre è possibile identificare esattamente le impurezze colpevoli di tale comportamento. Ad es. le ultime tre partite di alcool butilico pervenuteci hanno dato luogo alle seguenti differenze :

a) con la prima, andamento di reazione e polimeri regolari sia dal punto di vista del peso molecolare che della cristallinità;

b) con la seconda, andamento di polimerizzazione regolare, bassi consumi di catalizzatore, ma polimeri sensibilmente più amorfi che nel caso precedente: non è stato possibile identificare sia nell'alcool butilico sia nel butene alcuna impurezza cui addebitare tale comportamento, malgrado siano state effettuate accurate analisi con tutti i mezzi chimici e fisici a nostra disposizione;

c) con la terza partita si è dovuti ricorrere, per ottenere la polimerizzazione, ad impieghi di catalizzatore assai più elevati; il motivo di ciò è stato identificato nella presenza nel butene di quantità ragguardevoli di isobutene (2-4%); ciò è in accordo con i risultati precedentemente ottenuti in laboratorio nelle prove concernenti la influenza dell'isobutene sulla reazione.

Che questo comportamento anormale sia dovuto ad impurezze contenute nel butene è ulteriormente confermato dal fatto che prove condotte in scala di laboratorio con butene Phillips, di cui abbiamo ricevuto una piccola partita, hanno avuto andamento del tutto regolare.

I fatti prima elencati confermano la necessità, in questa fase finale di messa a punto della polimerizzazione del butene-1, di disporre di un gas sempre costante ed uguale a quello che sarà usato industrialmente onde poter stabilire in maniera definitiva e sicura le condizioni di reazione necessarie per avere il tipo di polimero desiderato.

— — —

Il butene Phillips di cui disponiamo sarà usato in prove di laboratorio per studiare l'influenza di varie impurezze, aggiunte artificialmente, sulla polimerizzazione. Un'altra parte di tale gas sarà impiegata in alcuni studi di cinetica necessari per completare la nostra conoscenza di questa polimerizzazione.

— — —

Il lavoro svolto da aprile a metà dicembre sulla polimerizzazione del butene-1 è stato raccolto in una relazione (rapporto riservato n° 22).

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 73

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Dott. Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott. Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 17 al 22 dicembre 1956

Abbiamo proseguito le polimerizzazioni in scala di laboratorio per studiare l'influenza della presenza di impurezze nel butene: abbiamo eseguito una serie di prove con quantità crescenti di isobutene; con una concentrazione di catalizzatore di 6,5 g/l di liquido di reazione è sufficiente la presenza del 2,5 - 3% di isobutene nel butene per bloccare quasi completamente la reazione. Con concentrazioni di isobutene inferiori la reazione viene semplicemente rallentata: le caratteristiche dei polimeri ottenuti sono normali.

La serie di polimerizzazioni in presenza di quantità crescenti di butadiene è ancora in corso.

Sono proseguite intanto le preparazioni di polibutene nell'autoclave da 40 l. Esse sono affiancate da prove di laboratorio per studiare i motivi delle discontinuità dei risultati e soprattutto di una minore cristallità dei polimeri che si è riscontrata in questo ultimo periodo senza nessuna causa apparente.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI
Rapporto n° 71

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 3 al 7 Dicembre 1956

Polibutene

Proseguono nell'autoclave da 40 l la preparazione di polibutene e la messa a punto delle condizioni per ottenere polimero ad alto peso molecolare ed alta cristallinità: malgrado la purificazione del butene con alluminio trietile, la riproducibilità dei risultati nella preparazione di questo tipo di polibutene non è ancora del tutto soddisfacente; probabilmente vi sono tracce di impurezze non identificate che agiscono sulla reazione. Anche il periodo di incubazione, diverso da prova a prova, potrebbe essere causato da minime impurezze (ad esempio isobutene). Questi effetti si risentono solamente nelle polimerizzazioni effettuate con pochissimo catalizzatore, mentre negli altri casi la riproducibilità è buona.
Per quanto riguarda il periodo di incubazione stiamo cercando di ridurlo facendo subire al catalizzatore un processo di invecchiamento, secondo quanto sperimentato in laboratorio.
Sarà anche provato su scala più grande l'impiego di tricloruro di titanio preventivamente macinato.

In laboratorio sono attualmente in corso tre serie di polimerizzazioni con butene cui si sono aggiunte quantità crescenti rispettivamente di butadiene, di propilene, di isobutene. Contiamo così di studiare a fondo l'influenza sulla reazione di queste impurezze.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 70

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 26 Novembre al 1° Dicembre 1956

Polibutene

Proseguendo nella preparazione di polibutene nell'autoclave da 40 lt abbiamo potuto appurare che la concentrazione minima di alluminio trietile necessaria perchè si abbia la polimerizzazione è tra 2,2 e 2,5 g/l di liquido di reazione (solvente + butene). Ciò vale naturalmente per le materie prime di cui disponiamo attualmente, perchè variazioni nella purezza dei reagenti possono alterare sensibilmente tale valore. Per il tricloruro di titanio le concentrazioni minime necessarie sono assai minori: con 0,75 g/l di liquido si ha ancora polimerizzazione; non è escluso si possa scendere a valori ancora più bassi; con concentrazioni molto ridotte di tricloruro di titanio sembra però si abbiano polimeri notevolmente più amorfi. Questo fatto è attualmente sotto controllo, sia in laboratorio che in scala più grande.

L'invecchiamento del catalizzatore, nelle prove di laboratorio, porta a una forte diminuzione del periodo di incubazione; sarà provato anche su scala più grande.

2-metilpentene(1)

E' in corso la progettazione di un piccolo impianto continuo per la dimerizzazione del propilene.

- - -

Sono state compilate due brevi relazioni: una riguardante l'impiego del catalizzatore ECLAT nella preparazione di copolimeri butene-etilene, l'altra concernente prove di polimerizzazione dell'etilene effettuate con il residuo alla distillazione del catalizzatore ECLAT.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 69

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Merullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 19 al 24 Novembre 1956

Polibutene

E' stata ripresa la produzione di polibutene nell'autoclave da 40 litri.

Proseguendo nella graduale riduzione della quantità di catalizzatore impiegato siamo giunti a condurre la reazione con 3,5 g di catalizzatore per litro di liquido di reazione (benzolo + butene). Le reazioni sono naturalmente piuttosto lente, i pesi molecolari elevati (superiori a 150.000). I polimeri vengono però più amorfi di quanto non ci si potesse attendere: stiamo cercando di spiegare questo fatto.

Le prove in scala di laboratorio con catalizzatore invecchiato non mostrano nessuna sensibile variazione nelle caratteristiche del polimero, ma la polimerizzazione si innesca assai più rapidamente che nelle operazioni normali.

Saranno fatte altre prove per studiare il fenomeno.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 65

Copia per :

- Sig.Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 22 al 27 ottobre 1956

Polibutene

Prosegue la produzione di polibutene per il L.A.R. di Castellanza.

Le prove di laboratorio eseguite con butene-1 puro, preparato per dimerizzazione dell'etilene, non hanno mostrato nelle caratteristiche del polimero differenze sensibili rispetto al prodotto ottenuto con butene al 60-70% (il resto a 100% è butene-2).

Sono in corso esperimenti di polimerizzazione del butene a temperature molto basse (-30°÷-60°C). Impiegando come catalizzatore $TiCl_4$ la reazione procede con sufficiente velocità. L'esame delle caratteristiche dei prodotti ottenuti è tuttora in corso.
E' interessante il fatto che, operando a tali temperature, il polibutene resta in parte disciolto nel polimero e in parte no.
La frazione in soluzione è completamente amorfa. Operando una separazione della parte indisciolta si ottiene automaticamente una frazione fortemente cristallina. Queste prove saranno proseguite.

Copolimeri etilene-butene

Stiamo provando nella preparazione di copolimeri etilene-butene il catalizzatore ECLAT. Impieghiamo una soluzione di catalizzatore preparato a 100°-110°C che già in precedenti esperimenti si era dimostrata assai adatta per la preparazione di copolimeri.

Le prove sono tuttora in corso, ma i risultati sembrano sin da ora assai soddisfacenti.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 64

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 15 al 20 Ottobre 1956

Nel corso di questa settimana abbiamo ripreso la produzione di polibutene per il L.A.R. Castellanza che era stata sospesa per il mancato arrivo del butanolo.

Prove di laboratorio effettuate con butene preventivamente essiccato con alluminio trietile hanno mostrato che in tal modo si riesce a diminuire sensibilmente i consumi di catalizzatore. In pratica la concentrazione di catalizzatore necessaria per ottenere la polimerizzazione è stata uguale a quella raggiunta impiegando butene-1 puro: si è riusciti cioè ad operare con meno di 5 g complessivi di catalizzatore per litro di liquido di reazione (tra solvente, butene-1 e butene-2). Praticamente ciò corrisponde a una produzione di 50-80 g/g di catalizzatore.

E' stata eseguita una prova di polimerizzazione con $TiCl_4$ su butene-1 puro. Si sono impiegati alti rapporti $\frac{Al(alch)3}{TiCl_4}$.
Si è ottenuto un polimero di cristallinità inferiore a quella ottenibile con il $TiCl_3$.

Si è preparata una certa quantità di butene-1 per dimerizzazione di etilene: sarà impiegata in prove di polimerizzazione per poter stabilire un confronto tra i polibuteni ottenuti con butene-1 puro e quelli preparati con una miscela di buteni 1 e 2.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 63

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
→ - " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'8 al 13 Ottobre 1956

POLIBUTENE

Nel corso di questa settimana, causa il mancato rifornimento di alcool butilico, non abbiamo potuto procedere alla consueta preparazione di polibutene per il L.A.R. di Castellanza.

Nel corso delle nostre prove di laboratorio per cercare di ridurre il consumo di catalizzatore, dopo un accurato esame della purezza di tutti i reagenti impiegati, abbiamo accertato che, mediante un'accurata purificazione del butene, si riescono ad ottenere notevoli miglioramenti. L'analisi sia spettrografica che chimica del butene ha dato esito negativo, sia per l'acqua che per gli alcool: ciononostante effettuando un trattamento preventivo dell'olefina con alluminio trietile e impiegandola poi, dopo distillazione, nella polimerizzazione si sono sensibilmente ridotti i consumi di catalizzatore: è probabile la presenza nel butene di piccole quantità di alcool butilico che distruggerebbero una parte dell'alluminio trietile. Proseguono le prove su questo argomento.

L'impiego nella reazione di $TiCl_3$ macinato accresce sensibilmente la velocità della reazione, eliminando quasi il periodo di incubazione: non si notano sensibili differenze nella cristallinità del polimero.

Continuano anche le prove per ottenere polibutene a blocchi: manca però un efficiente mezzo per il controllo del contenuto in polimero a blocchi; la semplice estrazione con solventi non è sufficiente allo scopo.

Il polibutene preparato a secco e in fase gassosa, cui accennammo in un nostro precedente rapporto, è risultato all'esame con i raggi X leggermente più cristallino (2-3%) dei polibuteni normali.

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 62

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 1° al 6/10/1956

Polibutene

Abbiamo iniziato un ciclo di prove per cercare di ridurre ulteriormente il consumo di catalizzatore: a tale scopo verrà curata particolarmente la purificazione dei solventi e dei reattivi usati e la pulizia ed essiccazione delle autoclavi. Anche l'alluminio trietile o triisobutile sarà preso in esame per determinare l'influenza sulla polimerizzazione della eventuale presenza di alcoolato o di idruro.

Abbiamo iniziato anche prove con $TiCl_3$ preventivamente macinato, nella speranza di poter con ciò ridurre il consumo, già ora non molto elevato, di questo catalizzatore.

Si sono fatte alcune prove con catalizzatori di vari tipi allo scopo di studiare quale di essi dia un polibutene più ricco di polimeri a blocchi: i prodotti ottenuti sono sottoposti a estrazione con i seguenti solventi: acetone, etere, pentano, 2-2 dimetilbutano, n-esano, n-eptano: siamo in attesa dei risultati dell'esame che deve essere eseguito al Politecnico su tali frazioni per determinarne il contenuto in polimeri a blocchi.

Copolimeri etilene-butene

Abbiamo preparato un copolimero contenente solo il 9% in peso di butene-1: siamo in attesa dei risultati dell'esame ai raggi X.

1168 Aprile

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 52

Copia per : - Sig.Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dr. Saccenti
- " Ing. Morullo
- " Dr. Longieve
- archivio Istituto

Duplicato per : Sig. Prof. Natta

Lavoro svolto nella settimana dal 2 al 7/7/1956

Polibutene

Gli obiettivi che perseguiamo in questa fase della ricerca sono essenzialmente i seguenti :

1) Miglioramento della cristallinità del polibutene; a questo riguardo le prove sinora effettuate con butene-1 puro hanno dato prodotti con un residuo all'estrazione etereo superiore in media del 5% a quelli preparati nelle stesse condizioni con butene-1 al 60%.

2) Riduzione del consumo di catalizzatore: l'impiego di butene-1 puro ha permesso anche in questo settore di conseguire notevoli miglioramenti. Si è raggiunta una produzione di 245 gr di polimero/gr $TiCl_3$ e di 64 gr di polimero/gr $Al(alch)_3$. In totale la produzione di polibutene è stata superiore al 50 gr/gr di catalizzatore complessivo. Siamo ancora lontani dai limiti raggiunti per il polipropilene, ma contiamo di migliorare ancora specie per quanto riguarda il consumo di alluminio-alchili che è tuttora assai elevato.

3) Miglioramento delle caratteristiche del polimero per quello che riguarda il colore e l'odore: il sospetto che il denaturante contenuto negli alcoli di lavaggio o gli alcoli stessi siano responsabili, almeno in parte, di tali inconvenienti ci ha indotto a preparare campioni di polibutene lavati con alcole non denaturato o sottoposti solamente a lavaggio ammoniacale senza trattamento con alcoli. Tali campioni saranno inviati a Castellanza per le prove relative.

Prosegue intanto la preparazione di 10-12 Kg settimanali di prodotto.

Copolimeri etilene-butilene

Sono state eseguite alcune prove con catalizzatori di tipo particolare: si è sperimentato l'impiego di cloruri di alluminio-alchili e di cloruro di cromo. Sono in corso gli esami sui prodotti ottenuti.

1155 Aprile

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 51

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Dr. Seccenti
- " Ing. Merulle
- " Dr. Longiave
- archivio Istituto

Duplicato per :

→ - Sig. Prof. Natta

Lavoro svolto nella settimana dal 25 al 28/6/1956

Polibutene

Mentre proseguono le preparazioni di polibuteni di vario tipo per le prove di applicazione, abbiamo eseguito in laboratorio alcune polimerizzazioni con butene-1 puro.

Mentre l'andamento della reazione è analogo a quello delle prove effettuate con la solita miscela al 60-70% di butene-1, il polimero ottenuto sembra essere assai più cristallino: in due prove eseguite con butene-1 puro si sono avuti estratti eptanici del 77% e dell'80% contro valori del 71-72% ottenuti in uguali condizioni e con la normale miscela di buteni. Questi risultati saranno ulteriormente controllati.
L'uso di butene-1 puro sembra anche permettere una produzione di polimero per grammo di catalizzatore sensibilmente più elevata: questo comportamento è tuttora in fase di esame.

Copolimeri etilene-butilene

Nostro obiettivo in questo primo periodo di lavoro sui copolimeri etilene-butilene è stato l'esame dell'influenza delle condizioni di preparazione sulle caratteristiche dei prodotti che si ottengono

Tra breve questa prima fase della ricerca sarà ultimata e disporremo allora di un quadro sufficientemente preciso dell'intervallo in cui possono variare le caratteristiche di questi copolimeri e della maniera con cui farle variare.
In base a queste conoscenze e ai risultati ottenuti nelle prove di applicazione sarà allora possibile indirizzare la ricerca verso i più interessanti tra i prodotti ottenibili.
Nel quadro dell'attuazione di questo piano di lavoro stiamo ora completando lo studio dell'influenza esercitata sulla polimerizzazione da vari tipi di catalizzatori.

1100 f

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 30

Copia per : - Sig.Ing.Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dott.Saccenti
- " Ing. Morullo
- " Dott.Longiave
- archivio Istituto

Duplicato per : → Sig.Prof. Natta

Lavoro svolto nella settimana dal 18 al 23/6/1956

POLIBUTENE

Sono continuate le preparazioni di polibutene: tra l'altro è stata effettuata con andamento regolare e buoni risultati una polimerizzazione in grande impiegando come solvente butene-2.

Su scala di laboratorio si è confermato che con la frazione C_4 tal quale proveniente da Ferrara dopo separazione del butadiene si ottiene un polimero in grande prevalenza amorfo; la separazione per estrazione ha dato i seguenti risultati: solubile in etere 84%, solubile in eptano 8%, residuo 8%. Il residuo è costituito da polibutadiene: il gas usato contiene infatti ancora il 7% di butadiene. Non si nota invece traccia di polipropilene cristallino benchè ve ne fosse nel gas circa il 6%. Evidentemente esso ha reagito dando copolimeri con il butene-1.

E' stata effettuata una polimerizzazione usando butene-1 puro: l'andamento della reazione è stato del tutto normale; è in corso l'esame del prodotto per determinare se presenta caratteristiche diverse da quello ottenuto in presenza di butene-2.

COPOLIMERI ETILENE-BUTILENE

Ci sono pervenuti dal laboratorio dell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico i primi risultati delle prove di solfoclorurazione e di vulcanizzazione sui copolimeri etilene-butilene.

Da quanto si può giudicare sino ad ora il comportamento di questi prodotti è del tutto simile a quello dei copolimeri etilene-propilene sia dal punto di vista dell'andamento della solfoclorurazione sia da quello delle caratteristiche del prodotto vulcanizzato; solo si osserva, nel nostro caso, un'assai più elevata deformazione a rottura.

L'esame dei copolimeri ottenuti con catalizzatori a base di $TiCl_4$ e di VCl_4 ha confermato che tali sali non sono adatti per queste copolimerizzazioni: con il primo infatti si sono avuti copolimeri a basso peso molecolare, appiccicosi e privi di proprietà elastiche, con il secondo prodotti troppo cristallini.

1071 H

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 49

Copia per : - Sig.Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Dr. Seccenti
- " Ing. Marullo
- " Dr. Longieve
- archivio Istituto

Duplicato per : - Sig.Ing. Giustiniani
→ - " Prof.Natta

Lavoro svolto nella settimana dall'11 al 16/6/1956

Polibutene

Mentre nell'autoclave da 40 lt proseguono le prove per la preparazione di polibutene per il L.A.R. di Castellenza, in laboratorio continuano i tentativi di diminuire il consumo specifico di catalizzatore: non è facile superare i limiti già raggiunti in quanto, scendendo al disotto di un certo livello, la reazione non si innesca: questa soglia di reattività è purtroppo abbastanza elevata, specie per quanto riguarda l'alluminio trietile, e ciò pone un limite, sinora invalicabile, ai nostri sforzi.

Una prova di polimerizzazione eseguita sulla frazione C_4 proveniente da Pescara ha portato alla formazione di un polimero a basso peso molecolare, amorfo per l'85%. E' da notare che nel prodotto usato si trovano, oltre al butene, forti quantità di isobutene (35%), di butadiene (10%) e di propilene (5%). Pertanto il polimero è costituito in pratica da una miscela di copolimeri e di omopolimeri di tutti questi composti. Provvederemo ora a separare l'isobutilene e il butadiene e a ripetere la prova.

Copolimeri etilene-butilene

L'effetto della temperatura sulla preparazione dei copolimeri (a parità di rapporto C_4H_8/C_2H_4 nella fase liquida) si mostra evidente nel peso molecolare, che diminuisce con il crescere della temperatura. Anche la composizione del polimero sembra però influenzata nel senso che a temperature più basse si ottengono prodotti più ricchi in butene.
Abbiamo fatto alcune prove di polimerizzazione impiegando $TiCl_4$ e VCl_4 nella preparazione dei catalizzatori: non è ancora terminato l'esame dei prodotti ottenuti, ma dal loro aspetto ci sembra che, anche nel caso di questi copolimeri come per quelli etilene-propilene, questi catalizzatori non diano buoni risultati.

1050 A

Duplicato per il Sig. Prof. Natta

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 48

Copie per :

- sig. Ing. Giustiniani
- " prof. Natta
- " dr. Seccenti
- " Ing. Marullo
- " dr. Longieve
- archivio Istituto

Lavoro svolto nella settimana dal 4 al 9/6/1956

Polibutene

Prosegue la preparazione di polibutene per le prove di applicazione.

Abbiamo proseguito i tentativi di ridurre nella preparazione del polibutene-1 il consumo di catalizzatore: si è raggiunta una produzione di 127 gr/gr di $TiCl_3$ e di 55 gr/gr di $Al(et)_3$: proseguiremo le prove per cercare di raggiungere valori ancora più elevati.

E' stata eseguita una prima prova di polimerizzazione sulla frazione C_4 proveniente da Ferrara. E' in corso l'esame del polimero ottenuto.

Copolimeri etilene-butilene

Una serie di polimerizzazioni eseguite con rapporti $\frac{C_4H_8}{C_2H_4}$ variabili da 60 a 12 ha mostrato che con il diminuire del rapporto cresce il peso molecolare, mentre naturalmente si abbassa la percentuale di butene nel polimero.

Sono ora in corso prove intese a studiare l'influenza della temperatura. In seguito proveremo a variare il tipo di catalizzatore impiegato e le condizioni della sua preparazione.

1021H

DUPLICATO per il Sig. Prof. NATTA

NUCLEO POLIMERI ISOTATTICI

Rapporto n° 47

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Dott. Saccenti
- " Ing. Marullo
- " Dott. Longiave
- archivio Istituto

Lavoro svolto nella settimana dal 28/5 al 1/6/1956

POLIBUTENE

Prosegue la preparazione del polibutene e l'invio del prodotto al laboratorio di Castellanza.

Continuano anche le prove per cercare di diminuire il consumo specifico di catalizzatore.

Da Ferrara ci è pervenuto un campione di frazione C_4, proveniente dal cracking. Su di esso eseguiremo prove di polimerizzazione.

COPOLIMERI ETILENE-BUTILENE

Si sta studiando l'influenza della variazione del rapporto C_4H_8/C_2H_4 sulle caratteristiche del copolimero. A temperatura costante (60°C) variando il rapporto C_4H_8/C_2H_4 nella fase liquida da 60 a 12 si nota un aumento nel peso molecolare: ancora in fase di determinazione è la percentuale delle varie olefine nei copolimeri così ottenuti.

E' stata anche esaminata l'influenza dell'impiego di alluminio alchili diversi-($Al(et)_3$ - $Al(isob)_3$ - $Al(isoes)_3$ - sui copolimeri ottenuti: non si sono notate differenze sensibili.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 67

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Prof.Baroni
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'8 al 15 Giugno 1957

Le prove di polimerizzazione del butadiene effettuate con trietile(quasi esente da idruro e contenente circa 7% di alcolato) e TiCl4 hanno mostrato che per avere una buona riproducibilità e prodotti di caratteristiche meccaniche uniformi, è necessario operare nel seguente modo :

Preparazione del catalizzatore - Il catalizzatore deve essere preparato aggiungendo alla soluzione di TiCl4 in eptano la soluzione eptanica di alluminio trietile. Tale aggiunta deve essere fatta in modo lento ed uniforme, in un tempo non inferiore a 90'. Il catalizzatore che si ottiene risulta così di granulometria uniforme e possiede una elevata reattività.

Temperatura di polimerizzazione - E' bene non superare i 20°C per tutta la durata della polimerizzazione. La temperatura deve essere accuratamente controllata.

Aggiunta del butadiene - L'aggiunta del butadiene deve essere fatta nell'autoclave di polimerizzazione in fase gassosa. L'autoclave, prima della introduzione del butadiene, deve essere riempita con azoto a pressione atmosferica. Durante la polimerizzazione si deve tenere una bassa tensione parziale del butadiene stesso. Operando in questo modo, contrariamente a quanto si verifica con l'aggiunta di tutto il butadiene in fase liquida all'inizio della polimerizzazione, il controllo della temperatura risulta facile e l'andamento molto regolare.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 66

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Merullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Prof.Baroni
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 18/5 al 8/6/1957

Sono state effettuate numerose prove di polimerizzazione del butadiene col tetracloruro di titanio in presenza di ECLAN e di alluminio trietile a tenori variabili in alcoolato.

Le prove con ECLAN a temperature variabili hanno mostrato che esse hanno una scarsa influenza sulla ripartizione delle varie forme nei polimeri ottenuti. La temperatura, almeno nel campo esaminato, cioè fra 0° e 75°C, sembra eserciti solo un'azione accelerante sulla velocità di polimerizzazione e un incremento nel rapporto oli:polimero solido che è tanto maggiore quanto più elevata è la temperatura.

Impiegando alluminio trietile a tenori in alcoolato variabili dal 5 al 50%, non si osserva una sensibile variazione nel rapporto oli:polimero solido e nella ripartizione cis, trans, 1,2. Col crescere del tenore in alcoolato diminuisce però fortemente la quantità di polimero totale ottenibile con la stessa quantità di catalizzatore.

Nel corso delle prove si è osservata una difficile e non sicura riproducibilità anche impiegando le stesse materie prime e curando che la tecnologia sia sempre uguale. Stiamo indagando le cause che possono determinare questo fenomeno.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 64

Copie per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott. Maffezzoni
- " Dott. De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 6 all'11 Maggio 1957

Polibutadiene 1,2

Abbiamo inviato al Politecnico dell'altro polimero estratto con etere etilico ed il relativo residuo. E' stato preparato dell'altro prodotto grezzo, di cui è in corso il frazionamento.

Prove di laboratorio

Si è fatta una serie di prove usando alluminio-alchili da noi parzialmente ossidati per gorgogliamento di aria secca in quantità misurata.

Si è nel complesso notato che, coll'aumentare dell'ossigeno presente, si ha un sensibile rallentamento della velocità di reazione, mentre tende a salire la percentuale della forma 1,4-trans nel polimero ottenuto.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 60

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'1 al 6 Aprile 1957

Polibutadiene per U.S.Rubber

I quattro campioni sono stati spediti.

Polibutadiene da TICl3

Nel complesso le prove con TICl3, rispetto a quelle con TICl4, vengono poco influenzate dalla variazione del rapporto Al-alchile/alogenuro, dalle modalità di preparazione del catalizzatore e dalla natura dell'Al-alchile, anche se si impiegano Al-dietilmonocloruro ed Al-alchili superiori.

Ha invece influenza notevole la temperatura di polimerizzazione; se però la temperatura viene aumentata progressivamente, è possibile aumentare la conversione senza influire praticamente sulla composizione del prodotto.

E' in corso una polimerizzazione a temperatura ambiente di lunghissima durata, per vedere se la composizione varia con le altissime conversioni.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 59

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 25 al 30 Marzo 1957

Polibutadiene per U.S.Rubber

Le quattro partite sono pronte. Attendiamo disposizioni.

Prove di laboratorio

Abbiamo ripreso in considerazione il catalizzatore al $TiCl_3$.

Si è osservato che, specialmente operando in certe condizioni, il polimero risultante è costituito da una parte cristallina ricca in forma 1,4-trans e da una parte amorfa costituita prevalentemente dalle forme 1,4-trans ed 1,2.

Per estrazione con solventi abbiamo separato una frazione insolubile contenente il 70% della forma 1,4-trans e che presenta una cristallinità ai RX dell'ordine del 60%.

Intendiamo continuare la ricerca in questo senso, sia per aumentare la quantità della frazione insolubile cristallina, sia per identificare, se possibile, il particolare catalizzatore.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 58

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'11 al 16 Marzo 1957

Polibutadiene con catalizzatore al TiCl3 per U.S.Rubber

Abbiamo terminato la preparazione e il lavaggio del polimero. Una parte è stata parzialmente estratta con acetone (campione E), l'altra è stata lasciata tal quale (campione F). I pesi sono rispettivamente 5 e 10 Kg.

Ambedue sono state addizionate del 2% di Santowhite Cristal. Sono stati inviati i campioni al Politecnico.

		Campione E	Campione F
Ceneri	%	0,36	0,14
Ti	p.p.m.	97,-	88,-
Solubile in etere	%	39,4	41,8
Cristallinità RX	"	31,5	26,1
C	"	87,31	88,-
H	"	11,15	11,20
N. bromo		277	247
Perossidi		tracce	tracce o assenti
H_2O	"	0,18	0,06
Solventi	"	assenti	assenti

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 57

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'11 al 16 Marzo 1957

Polibutadiene da $TiCl_3$

Con questa settimana sono terminate le polimerizzazioni. Le partite preparate con poco solvente e che presentavano una più elevata frazione solubile, sono state riunite in un'unica partita media, che stiamo estraendo con acetone per eliminare la parte oleosa.

Le altre partite, preparate con quantità di solvente maggiore, verranno esse pure riunite.

Entro mercoledì faremo avere al Politecnico i relativi campioni.

Contiamo, entro la settimana ventura, di completare la lavorazione e le analisi.

Polibutadiene da VCl_4

Il campione di polibutadiene 1,4-trans ad alta purezza fornito al L.A.R. di Castellanza ha confermato la bassa ossidabilità, ma ha confermato anche la difficile lavorabilità già riscontrata al Politecnico.

NUCLEO ELASTOMERI
Rapporto n° 56

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 4 al 9 Marzo 1957

Polibutadiene con catalizzatore al $TiCl_4$

E' pronta per la spedizione una partita da 23 Kg suddivisa in due fustini. Siamo in attesa di disposizioni.

Polibutadiene con catalizzatore al $TiCl_3$

Continua la produzione operando in presenza di molto solvente. Il polimero contiene il 30-35% di forma 1,4-trans cristallina, il 30-35% di frazione solubile in etere e lo 0,5% di ceneri.

Polibutadiene con catalizzatore al VCl_4

Abbiamo pronti Kg 4,5 di polibutadiene 1,4 trans a granuli molto fini, e che si è perciò potuto lavare evitando la macinazione.

Il polimero contiene come antiossidante il 2,3% di Santowhite Crystals (determinato).

L'analisi calcolata da quelle delle singole partite (eseguita sul campione esente da antiossidante) è la seguente :

Ceneri	0,16 %
V p.p.m.	< 80
P.F. al microscopio	138°
Solubile in etere	10,00 %
Cristallinità RX	58,00 "
C	88,20 "
H	11,16 "
Perossidi	assenti o tracce
H_2O	0,11 %
O_2 per differenza	0,37 "

E' in corso l'analisi del campione medio.
E' stato inviato a Castellanza un campione per le prove di ossidazione.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 55

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott. Maffezzoni
- " Dott. De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 25/2 al 2/3/1957

Polibutadiene con catalizzatore al TiCl4

Terminata la prima partita di 27 Kg, si sono inviati al Politecnico i campioni per i controlli d'analisi e di impiego.

La partita è stata divisa in due parti, riunendo separatamente i campioni che avevano fino al 20% di frazione solubile, e quelli che superavano tale limite.

Polibutadiene con catalizzatore al TiCl3

Si è iniziata la polimerizzazione con TiCl3.

Le conversioni sono basse ed i consumi di catalizzatore notevoli. In trentacinque ore non si ottengono più di 5÷8 g di polimero per grammo di catalizzatore.

Il lavaggio del polimero è messo a punto e non presenta difficoltà. La quantità di cenere residua è dell'ordine dello 0,5%, cioè più elevata che nel polimero precedente.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 54

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 18 al 23/2/1957

Polibutadiene per U.S.Rubber

Si è terminata la polimerizzazione della prima partita con catalizzatore al $TiCl_4$; entro martedì dovrebbero essere terminati anche il lavaggio e l'essiccamento. Ci siamo messi in contatto con Castellanza per l'imballaggio e la spedizione.

Polibutadiene da $TiCl_3$

Abbiamo condotto in laboratorio ed in scala più grossa le prove per adattare la ricetta del Politecnico secondo la quale dovrà essere fatta la seconda partita da spedire alla U.S.Rubber.

Le conversioni sono risultate più basse, per cui siamo in contatto con il Politecnico per le modifiche da apportare.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 53

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott. Maffezzoni
- " Dott. De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'11 al 16 Febbraio 1957

Polibutadiene 1,4-trans

Continua la produzione della partita di 25 Kg di polibutadiene 1,4-trans con catalizzatore al $TiCl_4$.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 51

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 28 gennaio al 2 febbraio 1957

Polibutadiene 1,4-trans - Produzione per U.S.Rubber

Stiamo ampliando la nostra attrezzatura in modo da aumentare la capacità di produzione. Entro pochi giorni dovremmo essere in grado di produrre settimanalmente una decina di chilogrammi di polibutadiene 1,4-trans con catalizzatore al vanadio.

In attesa di ricevere la nuova ricetta del catalizzatore a base di titanio abbiamo continuato a lavorare con catalizzatore al VCl_4. Purtroppo abbiamo perso parecchi giorni avendo per errore ricevuto, anzichè il solito butadiene Phillips, butadiene dello stabilimento di Ferrara. Con esso le conversioni sono state estremamente basse.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 47

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott. De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 2 al 5 gennaio 1957

Polibutadiene da catalizzatori ottenuti con miscele $TiCl_4$-TiJ_4.

Le polimerizzazioni effettuate usando come solvente il n-eptano danno conversioni minime.

Dalle prove fatte in solventi aromatici si possono in complesso trarre le seguenti conclusioni :

- la sostituzione totale del cloro con iodio nell'alogenuro di Ti annulla le conversioni;
- la sostituzione parziale diminuisce la conversione quanto maggiore è la quantità di iodio e diminuisce la frazione solubile, senza migliorare in modo sostanziale il contenuto in forma 1-4 cis;
- i pesi molecolari sono più elevati che non nel caso del $TiCl_4$ puro.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 46

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
→ - " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 17 al 31 Dicembre 1956

Polibutadiene 1-4 cis - Prove di laboratorio

Nel tentativo di aumentare il contenuto di forma 1-4 cis nei polibutadieni Ziegler da Al-alchili e sali di Ti, abbiamo preso in considerazione l'azione del TiJ_4, delle sue miscele con $TiCl_4$ e degli eventuali composti intermedi $TiCl_xJ_y$.

A) TiJ_4

Il TiJ_4 è un solido pochissimo solubile nei comuni solventi (n-eptano, benzolo). Abbiamo perciò usato tetralina o dodecilbenzolo.

Nei rapporti molari Al/Ti di 1,5 - 2, normalmente usati per il $TiCl_4$, le conversioni sono state praticamente trascurabili. Le tracce di polimero formatosi sono prevalentemente costituite dalla forma 1-4 trans.

B) Miscele TiJ_4 - $TiCl_4$ e composti $TiCl_xJ_y$

Le miscele TiJ_4 - $TiCl_4$ sono normalmente liquide e solubili in idrocarburi aromatici (benzolo, dodecilbenzolo, tetralina).

Le prove effettuate con miscele TiJ_4 - $TiCl_4$ preriscaldate all'ebollizione del $TiCl_4$ hanno dato in genere buone conversioni, che diminuiscono coll'aumentare della quantità di iodio contenuta nel catalizzatore.

Non abbiamo ancora i dati completi delle analisi.

Le miscele TiJ_4 - $TiCl_4$ non preriscaldate denno conversioni molto inferiori.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 44

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 3 al 7 Dicembre 1956

Polibutadiene 1-2

L'analisi della seconda partita inviata alla U.S.Rubber è la seguente :

Solubile in etere etilico		65,3 %
% 1-2	85,3	
" 1-4 cis	9,9	
" 1-4 trans	4,8	
[η]	1,17	(P.M. ca. 80.000)
Solubile in cloruro di metilene		5,5 %
% 1-2	92,6	
" 1-4 cis	3,5	
" 1-4 trans	3,9	
Insolubile in cloruro di metilene		27,3 %
Cenere		2,1 %
Cristallinità RX; 1-2 isotattico		1,8 %
1-2 sindiotattico		9,2 %

Prove di laboratorio

Negli ultimi tempi abbiamo seguito due vie distinte, impiegando $TiCl_3$ macinato e $TiCl_4$. Nel complesso abbiamo finora tratto queste conclusioni :

1) Il $TiCl_3$ non sembra molto indicato per l'ottenimento della forma cis ad alta concentrazione, anche adoperando Al- alchili superiori;

2) operando con $TiCl_3$ ed Al-dietilmonocloruro si ottengono forti quantità di olii, tuttavia la parte solida è ad alto tenore di forma 1-4 trans a peso molecolare basso; questo potrebbe essere interessante;

3) operando con $TiCl_4$, il contenuto di forma 1-4 cis sembra fortemente legato alla suddivisione ed alla disorganizzazione del catalizzatore solido.

Oltre alle solite variabili (rapporti, temperature, solventi, ecc.) abbiamo cercato di approfondire lo studio della funzione dei supporti del catalizzatore, l'influenza dei vari agenti inibitori (monomeri molto polari, eteri, ammine terziarie) e la sostituzione parziale o totale del $TiCl_4$ con il TiJ_4.

Siamo riusciti ad ottenere solubilità elevate (fino al 90%). Tuttavia la quantità di forma cis, finora, non supera il 60%.

Stiamo continuando su questa strada. Ci proponiamo anche di sublimare il $TiCl_3$ per ottenerlo più puro e più suddiviso, di precipitare, almeno in parte, il catalizzatore con reattivi di Grignard, di provare l'Al-trifenile.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 42

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 19 al 24 Novembre 1956

Polibutadiene 1-2 - Produzione

Continua la produzione di polibutadiene 1-2 per la seconda partita destinata alla U.S.Rubber.

Abbiamo concentrato la produzione anche in laboratorio impiegando tutti gli autoclavi normalmente usati per la ricerca.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 38

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 22 al 27 Ottobre 1956

Polibutadiene 1-4 trans - Produzione:

Continuano i lavaggi e gli essiccamenti.

Polibutadiene 1-2 - Produzione :

Continua la produzione.

Polibutadiene 1-4 cis :

Continua l'estrazione del polimero grezzo e la cristallizzazione degli estratti eterei a bassa temperatura (-30° e -50°). Lavoriamo con concentrazioni del 5 %. Il prodotto separato è dell'ordine dell'1-2%.

Il polimero separato a -30°C è più ricco in forma 1-4 cis di quello successivamente isolato a -50°C. Dall'analisi ai raggi infrarossi il prodotto però non è ancora sufficientemente puro.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 37

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- → Sig. Prof.Natta
- Sig. Ing. Marullo
- Sig. Dott.Maffezzoni
- Sig. Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 15 al 20 Ottobre 1956

Polibutadiene 1-4 trans - Produzione

Abbiamo concluso la polimerizzazione vera e propria, e stiamo continuando i lavaggi e l'essiccamento.

Polibutadiene 1-2 - Produzione

Abbiamo iniziato la produzione.

Polibutadiene 1-4 cis

Abbiamo completato l'estrazione primaria della prima partita di grezzo e cristallizzato gli estratti eterei diluiti a -30° e a -50°C.

Abbiamo anche preparato un'altra partita di prodotto ricco in forma 1-4 cis, che estrarremo in base all'esperienza delle prove precedenti.

Le prove di estrazione con etere dimetilico non hanno per ora dato risultati apprezzabili.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 36

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'8 al 13 Ottobre 1956

Produzione polibutadiene 1-4 trans

Continua la produzione.

Polibutadiene 1-4 cis

Abbiamo iniziato l'estrazione con etere etilico di circa 1 Kg dei campioni delle prove di laboratorio aventi un titolo medio di polimero 1-4 cis superiore al 40% nella frazione eterea; gli estratti concentrati verranno quindi precipitati in metiletilchetone ed eventualmente ricristallizzati a bassa temperatura.

Come solvente di estrazione stiamo provando anche l'etere dimetilico.

Prove di laboratorio

Abbiamo continuato le prove con "carbon black"; le conversioni ora sono soddisfacenti, ma dobbiamo ancora trovare empiricamente un giusto rapporto polimero/carbone.

Nelle prove con $TiCl_3$ con basso rapporto Al/Ti abbiamo notato che le conversioni sono in genere basse, mentre la quantità di forma 1-2 è notevolmente maggiore rispetto alle prove con $TiCl_4$. La quantità di forma 1-4 cis non è aumentata.

Abbiamo voluto tentare qualche prova con Li-butile e $TiCl_3$ a 80°C, ma i risultati sono stati anche per noi praticamente negativi.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 35

Copia per :

- Sig. Ing. Giustinioni
- → " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 1° al 6 ottobre 1956

Produzione polibutadiene 1-4 trans :

Continua la produzione.

Prove di laboratorio :

Le prime prove effettuate in presenza di quantità massicce di "carbon black" hanno dato conversioni trascurabili.

Abbiamo ripreso le prove con il $TiCl_3$ e bassissimi rapporti $AlEt_3$/alogenuro.

Preparando il catalizzatore e polimerizzando a temperatura ambiente le conversioni sono trascurabili.
Lo stesso risultato si è avuto preparando il catalizzatore a caldo e polimerizzando a caldo.

Ci proponiamo tuttavia di rifare queste prove aumentando fortemente la quantità di catalizzatore.

Con rapporto Al/Ti di 0,5 a 50°C le conversioni sono apprezzabili; il polimero risulta una miscela delle varie forme.

1162/11 Ca

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 26

Copia per : - Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dr. Maffezzoni
- " Dr. De Ponte
- archivio Istituto

Duplicato per : → Sig. Prof. Natta

Lavoro svolto dal 2 al 7 luglio 1956

Polibutadiene 1-2

Non abbiamo fatto altre preparazioni non avendo ancora estratto tutte le precedenti.

Abbiamo consegnato al Politecnico altro polimero (residuo) e il relativo estratto etereo. I campioni già forniti sono stati sottoposti dall'Ing. Crespi a prove di impiego come elastomeri.

Polibutadiene 1-4 trans a basso punto di fusione

Abbiamo consegnato al Politecnico i campioni mancanti al completamento della serie, e cioè l'estratto in n-eptano a caldo, che rappresenta la frazione maggiore, e il relativo residuo.

Nel complesso ci pare che questa prima estrazione non sia stata molto selettiva. In quelle attualmente in corso, nelle quali abbiamo cercato di spingere al massimo l'estrazione etereo, non abbiamo poi ottenuto estratti in pentano, e un minimo estratto in n-esano a freddo.

Di questa serie abbiamo consegnato al Dott. Porri la frazione dell'estratto etereo insolubile a freddo nell'etere (cioè il polimero precipitato per raffreddamento) e la frazione solubile in esano a freddo.

1155 Ater

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 25

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Merullo
- " Dr. Maffezzoni
- " Dr. De Ponte
- archivio Istituto

Duplicato per :

→ - Sig. Prof. Natta

Lavoro svolto dal 25 al 28/6/1956

Polibutadiene 1-2

Abbiamo consegnato al Politecnico il primo campione di polimero 1-2 (residuo all'estrazione con etere etilico). Continuiamo la produzione e l'estrazione di altre partite.

Polibutadiene 1-4 trans a basso punto di fusione

Stiamo completando il frazionamento con n-eptano a caldo.

Abbiamo consegnato al Politecnico sei campioni di frazioni estratte.

Dei tre campioni ottenuti per frazionamento dell'estratto in n-esano il Dr. Porri ci ha comunicato i punti di fusione ai raggi X: essi risultano nell'ordine 85-87°, 113-115° e 132-134°.

Da ciò sembra si possa dedurre che le frazioni più interessanti per il basso punto di fusione siano quelle immediatamente successive all'estrazione etereo.

Stiamo perciò estraendo a fondo con etere discrete quantità di polimero, che passeremo in seguito all'estrazione con n-pentano anzichè con n-esano.

1099 A

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 24

Copie per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Duplicato per :

→ - Sig. Prof. Natta

Lavoro svolto dal 18 al 23 giugno 1956

Polibutadiene 1-2

Abbiamo continuato la produzione e portato a termine l'estrazione della prima partita; consegneremo il residuo al Dott. Porri.

Polibutadiene 1-4 trans a basso punto di fusione

Abbiamo pronti i seguenti campioni :

- estratto acetonico
- estratto in metiletilchetone
- estratto in etere etilico
- estratto in esano a freddo solubile in etere etilico
- estratto in esano a freddo residuo all'estrazione in etere
- estratto in esano a caldo solubile in etere etilico
- estratto in esano a caldo residuo all'estrazione in etere
- estratto in eptano

Consegneremo i campioni al Dott. Porri. Nel frattempo ne completeremo le analisi.

1070/A

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 73

Copie per : -Sig. Ing° Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Duplicato per: -Sig. Ing. Giustiniani
→ - " Prof. Natta

Lavoro svolto dall'11 al 16 giugno 1956

Polibutadiene 1-2 - Produzione

Continuiamo la produzione con tempi di reazione di 48 ore per aumentare le conversioni; sono in corso le operazioni di estrazione.

Polibutadiene 1-4 trans a basso punto di fusione

Proseguiamo la produzione di polibutadiene 1-4 trans da sottoporre ad estrazione per ricavare frazioni a basso punto di fusione. Avevamo finora prodotto un polimero contenente, oltre alla forma 1-4 trans, anche discrete quantità delle forme 1-4 cis e 1-2.

Nelle ultime partite invece abbiamo preparato un prodotto a scarso contenuto della forma 1-4 cis. Abbiamo scelto, tra le prove indicate dal Prof. Natta, una il cui catalizzatore è costituito da AlEt3 e tricloromonolaurato di vanadio.

Continuiamo intanto le estrazioni delle vecchie partite. Esse sono piuttosto laboriose, data la tendenza del polimero a rigonfiare fortemente: un chilogrammo di prodotto secco arriva a occupare dopo rigonfiamento un volume di 20 litri. Portate a termine le estrazioni con etere etilico, ricavandone una frazione ricca di forma 1-4 cis, abbiamo iniziato le estrazioni con idrocarburi.

E' nostra intenzione sottoporre la frazione eterea ad ulteriori lavaggi e separazioni, in modo da ottenere del polibutadiene 1-4 cis alla massima purezza possibile.
Per il motivo sopra indicato l'apparecchiatura di estrazione e di filtrazione di cui disponiamo si sta dimostrando poco adatta allo scopo; stiamo perciò rinnovandola.

1020 A

DUPLICATO per il Sig. Prof. NATTA

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 21

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott. Maffezzoni
- " Dott. De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 28 maggio al 1° giugno 1956

POLIBUTADIENE 1-4 TRANS - Produzione

Abbiamo spedito dell'altro prodotto a Castellanza ed al Politecnico. Abbiamo inviato 2 Kg di polibutadiene 1-4 trans puro al Sig.Ing. Orsoni, destinato alla Chemische Werke Hüls.
Abbiamo cominciato a preparare del polibutadiene contenente una forte percentuale di parti solubili usando come catalizzatore $AlEt_3$ e $TiCl_4$ nel rapporto molare di 2,5 e opportunamente preparato. Questo prodotto sarà sottoposto a frazionamento spinto con una serie di solventi.

POLIBUTADIENE 1-2 - Produzione

Abbiamo cominciato a preparare del polibutadiene 1-2 richiestoci dal Politecnico per prove di applicazione. Abbiamo usato come catalizzatore $AlEt_3$ ed acetilacetonato di vanadio.
La prerarazione in grosse quantità è piuttosto complicata dal fatto che le conversioni sono basse ed il rapporto che interesse è il residuo all'estrazione eterea, che rappresenta soltanto il 50% del polimerizzato.

POLIBUTADIENE 1-4 TRANS - Prove di laboratorio

Poichè si dovrà effettuare la produzione in grande a Ferrara, abbiamo eseguito delle prove con il monomero disponibile colà, che contiene quantità apprezzabili di vinilacetilene.
Facendo la solita prova base di laboratorio, le conversioni sono dello stesso ordine di grandezza di quelle che si ottengono col butadiene di Castellanza da noi fino ad ora impiegato; operando invece nelle condizioni della produzione, cioè impiegando metà quantità di catalizzatore, si sono avute conversioni inferiori. Se ne deduce che sarà forse necessario aumentare la quantità di catalizzatore.

1049A

Duplicato per il Sig. Prof. NATTA

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 22

Copie per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott. Maffezzoni
- " Dott. De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 4 al 9 Giugno 1956

POLIBUTADIENE 1-4 TRANS - Produzione

Poichè il SEID per il momento non può mettere a disposizione la sua apparecchiature di Ferrara, la produzione di 100 Kg di polibutadiene 1-4 trans è stata rimandata. Attualmente disponiamo di Kg 20 di prodotto.

POLIBUTADIENE 1-2 TRANS - Produzione

La preparazione in autoclave da 20 lt ha dato il 74% di solubile in etere anzichè il 52% delle prove fatte in piccolo al Politecnico. Il dott. Porri da noi interpellato ritiene che la discrepanza sia dovuta alla diversa scala in cui sono state fatte le preparazioni. Data la mancanza di tempo continueremo a produrre il polimero senza preoccuparci di ricercare le cause che ci danno una così bassa resa in prodotto utile.

POLIBUTADIENE 1-4 TRANS A BASSO PUNTO DI FUSIONE

Abbiamo pronti alcuni chilogrammi di polimero lavato e seccato. Si tratta del prodotto preparato con $AlEt_3$ e $TiCl_4$ con basso rapporto molare e contenente, oltre alla forma 1-4 trans, anche la forma 1-4 cis ed 1-2. Abbiamo già eseguito alcune estrazioni con acetone e con metiletilchetone (olii) su partite da 500 g. Proseguiremo ora con etere etilico (forma 1-4 cis) e colla serie degli idrocarburi, che ci dovrebbero dare le frazioni più interessanti. Non siamo invece ancora riusciti a procurarci la serie degli eteri, dato che ne occorrono quantità rilevanti.

NUCLEO ELASTOMERI

Rapporto n° 43

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.De Ponte
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 26 Novembre al 1° Dicembre 1956

Polibutadiene 1-2 - Produzione :

Abbiamo completato la preparazione della seconda partita per la U.S.Rubber, di Kg 10,5.-

La spedizione a Milano verrà eseguita martedì 4 corr., quando saranno completate le analisi del campione medio; riferiremo i dati nel prossimo rapporto.

Polibutadiene 1-4 trans - Produzione :

Disponiamo attualmente di 10-15 Kg di polibutadiene 1-4 trans lavato ed in parte già seccato. Attendiamo disposizioni sulla destinazione.

Prove di laboratorio :

Abbiamo ripreso il normale lavoro di ricerca, finora limitato dalla produzione e dai frazionamenti per estrazione.

Stiamo ora prendendo soprattutto in considerazione l'influenza di altri monomeri nella preparazione del catalizzatore, sempre allo scopo di aumentare la quantità di polibutadiene 1-4 cis.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 85

Copie per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 16 al 21/12/1957

Ulteriori prove di preparazione dell'ECLA a 200°C senza catalizzatore hanno confermato l'ottenimento di un prodotto da cui è separabile per distillazione circa l'85% dell'alluminio. Le esperienze continuano operando a temperatura più elevata senza catalizzatore ed in presenza di catalizzatori.

Abbiamo messo a punto una variante del processo ECLAN impiegando come materia prima l'$AlCl_3$ in luogo dell'ECLA. La reazione è condotta attraverso le seguenti fasi :

$$Al(C_2H_5)_3 + AlCl_3 = Al(C_2H_5)_2Cl + AlC_2H_5Cl_2$$

$$3Al(C_2H_5)_3 + 3NaH = 3Al(C_2H_5)_3HNa$$

$$3Al(C_2H_5)_3HNa + Al(C_2H_5)_2Cl + AlC_2H_5Cl_2 = 3Al(C_2H_5)_3 + AlH(C_2H_5)_2 + AlH_2C_2H_5 + 3NaCl$$

$$AlH(C_2H_5)_2 + AlH_2C_2H_5 + 3C_2H_4 = 2Al(C_2H_5)_3$$

Il procedimento, pur essendo più conveniente rispetto al processo Ziegler, presenta tuttavia un costo di materie prime superiore al processo ECLAN. In compenso esso consente di arrivare alla produzione di $AlHEt_2$ e $AlEt_3$ puri.

Natta
Fanna

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 84

Copia per :

- Sig. Ing. Giustinieni
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dr. Maffezzoni
- " Dr. Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 2 al 14 Dicembre 1957

Sono proseguite le prove di preparazione dell'ECLA in autoclave di ferro con impiego di nichel Raney come catalizzatore. I risultati finora raggiunti mostrano che la resa in Al solubilizzato rimane, nei confronti delle prove senza catalizzatore, praticamente inalterata. Si è invece riscontrato un lieve incremento nell'Al estraibile per distillazione.

Si sono intravisti risultati più interessanti mediante un esame della temperatura di reazione. Così in una preparazione a 200°C abbiamo notato che le caratteristiche del prodotto migliorevano sensibilmente rispetto al contenuto in Al alchili leggeri in quanto è stato possibile raggiungere una resa in Al estraibile per distillazione superiore all'85%.
Le prove proseguono attualmente per confermare questo risultato e per un esame sistematico della temperatura e delle altre variabili del procedimento.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 82

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 28/10 al 23/11/1957

Stiamo terminando la messa a punto dell'ECLA in presenza di Ni e di altri catalizzatori.

Avendo completato l'esame del processo per la produzione di alcoli primari in fase di laboratorio e con operazioni discontinue, abbiamo iniziato lo studio per la realizzazione del processo in fase continua, in particolare per quanto riguarda la reazione di addizione dell'etilene all'Al alchile. Per la realizzazione pratica di questa reazione sarà necessario disporre di adeguate quantità di Al alchili che si prevedono non inferiori ai 3 Kg/giorno.

Rimane scoperta la questione circa la scelta dell'Al alchile più conveniente (ECLAN o $AlEt_3$) poichè dal punto di vista dei rendimenti questi due prodotti si presentano ugualmente buoni. La scelta può dipendere solo da considerazioni sul costo.

Presso l'Istituto si potrà provvedere, adeguando le apparecchiature necessarie, alla produzione di ECLAN nei quantitativi richiesti per lo studio delle apparecchiature continue.

Abbiamo frattanto interpellato SEID per sapere se è in grado di fornirci circa 3 Kg/giorno di $AlEt_3$.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 81

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 21 al 26/10/1957

Abbiamo proseguito le prove di preparazione dell'ECLA in presenza di Ni Raney. Queste prove, come già accennato in precedenti rapporti, si propongono di ottenere un cloruro alluminio alchilico avente radicali legati all'alluminio di lunghezza non superiore a 4 atomi di carbonio. Avevamo già accertato che era possibile ottenere un prodotto costituito da circa il 35% di catene C4 e il 65% di catene C2 con una resa sull'Al solubilizzato dell'80%.

Nel corso delle ultime prove abbiamo potuto migliorare questo risultato elevando la resa al 94% circa. Stiamo attualmente esaminando dettagliatamente le variabili che influenzano la reazione (temperatura, durata, optimum di catalizzatore, ecc.) allo scopo di stabilirne le condizioni migliori sia nei confronti della resa che della qualità del prodotto ottenuto.

Abbiamo frattanto eseguito un esame preliminare anche con altri catalizzatori ottenendo risultati particolarmente significativi con impiego di piccole quantità di palladio. Questo catalizzatore permetterebbe di pervenire agli stessi risultati del Ni agendo a temperature inferiori. L'esame dettagliato sarà eseguito non appena terminate le prove con Ni.

Su richiesta del Nucleo Elastomeri, abbiamo preparato dell'alluminio trietile e del cloruro di alluminio dietile.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 79

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 7 al 12/10/1957

Abbiamo completato la serie di prove di separazione degli alluminio alchili impiegando il distillatore molecolare centrifugo. Nella tabella che segue sono riportati i risultati ottenuti nei confronti di quelli realizzati con il distillatore di tipo a film cadente, impiegato in precedenza (relazione n° 20).

Prova n°	Al alchili % peso		Al $\leq C_6$ %		Al $> C_6$ %	
	Dist.	Residuo	Dist.	Residuo	Dist.	Residuo
1	38,5	57,7	83,4	16,6	21,9	78,1
2	42,0	54,0	83,7	16,3	23,2	76,8
3	34,6	63,6	76,6	23,4	12,4	87,6
4	38,8	56,0	84,9	15,1	20,3	79,7
Rel.20	35,3	60,7	69,6	30,4	19,5	80,5

Per uniformare i vari risultati abbiamo espresso il distillato ed il residuo in base al loro contenuto in Al legato a gruppi alchilici fino a C6 e superiori a C6, e riferendo i valori % di Al $\leq C_6$ e di Al $> C_6$ al totale dell'Al legato rispettivamente a gruppi C_2-C_6 e superiori.

Dalla tabella risulta che il % di Al ricircolabile ($\leq C_6$), estratto nel distillato, viene elevato dal 70 all'84% circa pur rimanendo praticamente invariato il % di Al $> C_6$ contenuto nel medesimo.

Stiamo calcolando il nuovo schema quantitativo risultante dalla più efficace separazione degli Al alchili ottenuti col distillatore centrifugo.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 78

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 30/8 al 5/10/1957

Stiamo ultimando la serie di prove di separazione degli alluminio alchili secondo le modalità indicate nel rapporto 77.

Le distillazioni e la determinazione della composizione delle singole frazioni e residui saranno completati nel corso della presente settimana.

Abbiamo frattanto preparato una aliquota di alluminio alchili, costituita in prevalenza da $AlEt_3$ e $AlBut_3$, ottenuta separando i prodotti leggeri dall'ECLANE. Con questo prodotto è stata eseguita l'addizione di etilene in modo da ottenere un allungamento medio delle catene alchiliche di circa 7 atomi di carbonio (cioè pari al rapporto C_2H_4 / 1/3 $AlEt_3$ = 2,5). La miscela Al alchilica così ottenuta sarà impiegata per prove di separazione nel distillatore molecolare allo scopo di eseguire un confronto tra il prodotto di addizione ottenuto dall'ECLANE e quello ottenuto dall'$AlEt_3$.

Abbiamo eseguito alcune prove di bilancio nella preparazione dell'ECLA in presenza di nichel Raney. I risultati fin qui conseguiti mostrano una resa in Al solubilizzato dell'80%. Riteniamo che questi dati siano suscettibili di miglioramento.

Su richiesta del Nucleo Elastomeri abbiamo preparato dell'alluminio tripropile e del monofluoruro di alluminio dietile.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 77

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 23 al 28/9/1957

E' stato messo a punto il distillatore molecolare. Abbiamo iniziato una serie di distillazioni per stabilire le condizioni optimum di separazione degli alluminio alchili. Esse vengono eseguite operando :

a) la separazione in due frazioni, di cui la prima contenente tutti gli alluminio alchili distillabili;

b) la separazione del prodotto in tre frazioni ottenute tutte alla temperatura di 60°C e pressioni variabili fino a 50 microns, da 50 a 5 microns e residuo;

c) la separazione del prodotto in tre frazioni ottenute a pressione costante di 5 microns e temperature fino a 60°C, da 60 a 70°C e residuo;

d) la separazione a 70°C e pressione di 5 microns raccogliendo il distillato ogni 10%.

L'esecuzione di queste prove e l'esame dei risultati che mano a mano si ottengono sono in fase di svolgimento.

Abbiamo proseguito le prove di preparazione dell'ECLA in presenza di nichel Raney.
A temperatura di 170°C si è ottenuta la eliminazione completa delle catene superiori a C4. Il prodotto risulta all'analisi gas volumetrica essere costituito mediamente da circa il 65% di catene C_2 e dal 35% di catene C4.

Abbiamo continuato le preparazioni di Al trialchili superiori a C4 e di fluoruri alluminio alchilici richiestici dal Nucleo Elastomeri.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 76

Copie per :

- sig. Ing. Giustiniani
- " prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " dr. Maffezzoni
- " dr. Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 16 al 21 Settembre 1957

Allo scopo di esaminare l'andamento della separazione della frazione Al-alchilica leggera impiegando il distillatore molecolare centrifugo, abbiamo preparato circa 2 Kg di alluminio alchili statistici ottenuti per addizione di etilene all'$AlEt_3$. Si è operato con un rapporto etilene/1/3 $AlEt_3$ di 2,5 circa.

Alla prova di collaudo il distillatore centrifugo ha rivelato una piccola perdita di acqua dal serpentino di raffreddamento del rotore. Ne è in corso la eliminazione.

Abbiamo proseguito le prove di spostamento delle catene Al-alchiliche pesanti dall'ECLA per mezzo di catalizzatori. Si sono impiegati nichel e cobalto Raney e si è esaminato il campo di temperatura tra 120 e 170°C. Si sono ottenuti alcuni risultati interessanti a 170°C e stiamo cercando di confermarli.

Su richiesta del Nucleo Elastomeri abbiamo iniziato la preparazione di Al-trialchili superiori al C_4 per reazione tra $LiAlH_4$, le relative olefine e $AlCl_3$.

E' in atto anche la preparazione di monofluoruro di alluminio dietile.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 75

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 9 al 14 Settembre 1957

Allo scopo di evitare o di ridurre la formazione di alluminio alchili ad elevato peso molecolare, abbiamo eseguito alcune prove di preparazione dell'ECLA in presenza di catalizzatori di spostamento. Con impiego di nichel acetilacetonato, alle consuete condizioni di reazione, non si sono ottenuti miglioramenti degni di rilievo. Stiamo ora provando con nichel Raney il cui impiego, in caso di esito favorevole, presenterebbe anche il vantaggio di permettere la separazione del metallo dagli Al alchili per semplice filtrazione.

Abbiamo separato dall'ECLAN la frazione leggera. Il prodotto, provato per la produzione di alcoli, ha condotto agli stessi risultati ottenuti con $AlEt_3$ preparato per dealogenazione del monocloruro di Al dietile.

Stiamo nel contempo riesaminando il ciclo di produzione degli alcoli via $AlEt_3$ già studiato nella relazione n° 20, allo scopo di stabilire se, impiegando il distillatore molecolare centrifugo, sia possibile ottenere una migliore separazione della frazione leggera ricircolabile.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 74

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 22 al 27 Luglio 1957

Abbiamo eseguito alcune prove di spostamento degli alluminio alchili pesanti contenuti nell'ECLAN impiegando nicheacetilacetonato quale catalizzatore.

I risultati finora ottenuti hanno mostrato che è possibile, per questa via, trasformare in $AlEt_3$ fino a 50% degli Al alchili superiori.

Abbiamo anche iniziato delle prove di preparazione dell'ECLA in presenza di catalizzatori di spostamento, in modo da evitare dall'inizio la formazione di catene alchiliche maggiori di C_2.

E' stata eseguita una serie di prove di confronto delle caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche di polipropileni ottenuti con $AlEt_3$ e con ECLAN.

I risultati sono stati identici in entrambi i casi, sia per quanto riguarda la quantità di polimero ottenuto per grammo di catalizzatore, sia per quanto riguarda la isotatticità e la temperatura di scomparsa della cristallinità.

E' in corso l'esame delle caratteristiche meccaniche.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 73

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 15 al 21 Luglio 1957

Dall'insieme delle prove eseguite si è constatato che, nella reazione di addizione di etilene all'ECLAN, si formano quantità non trascurabili di alluminio alchili con catene a numero di atomi superiore a 16.
Ciò è, verosimilmente, dovuto al fatto che nell'ECLAN esistono, già preformati, alluminio trialchili di elevato peso molecolare. Questi, nelle condizioni della reazione di addizione con etilene, subiscono un ulteriore allungamento a prodotti che sono fuori del campo da noi desiderato.

Per superare questa situazione, abbiamo iniziato delle prove di trasformazione in $AlEt_3$ degli alluminio alchili contenuti nell'ECLAN, mediante reazione di spostamento con etilene in presenza di nichelacetilacetone.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 72

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'8 al 13 Luglio 1957

L'ossidazione del prodotto di addizione ottenuto nella reazione tra ECLAN ed etilene, di cui al rapporto n° 71, ha avuto un andamento regolare. Abbiamo operato ad una pressione di ossigeno da 100 mm Hg iniziali a 3500 finali e ad una temperatura da 35° a 60°C.

Dal prodotto sono stati quindi messi in libertà gli alcoli mediante idrolisi con ac.solforico.

Stiamo ultimando la distillazione e l'analisi delle singole frazioni di alcoli separate.

Su un'altra aliquota del prodotto di addizione ECLAN-etilene abbiamo eseguito la separazione degli alluminio alchili leggeri per distillazione molecolare. I risultati sono riportati nella seguente tabella :

Pressione microns	Temp. °C	Frazione %	Osservazioni
350-75	20-45	12,1	Solvente
45-5	45-75	12,1	Alluminio alchili
7-5	75-100	12,6	Alluminio alchili
-	-	3,6	Raccolto in trappola
-	-	59,6	Residuo

L'esame delle singole frazioni e del residuo è in corso.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 71

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Morullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 1° al 6 Luglio 1957

Allo scopo di ottenere alluminio alchili idonei alla fabbricazione di alcoli primari, abbiamo eseguito alcune prove di addizione di etilene all'ECLAN impiegando il prodotto concentrato di cui al rapporto n° 70.

L'addizione è stata condotta in due tempi, effettuando l'etilazione dell'idruro di alluminio dialchile contenuto nell'ECLAN a 45°C e 10 atm di pressione di etilene ed eseguendo la reazione di addizione vera e propria a 106°C e 100 atm.

L'assorbimento è stato regolato in modo da condurre ad un prodotto avente catene alchiliche di lunghezza media di 8 atomi di carbonio.

L'andamento della reazione è stato regolare senza mostrare variazioni di rilievo nei confronti del procedimento da $AlEt_3$.

Con il prodotto ottenuto saranno studiate le fasi successive di ossidazione e idrolisi ad alcoli, nonchè la separazione della frazione ricircolabile mediante distillazione molecolare.

Stiamo conducendo delle prove per stabilire le migliori condizioni per la preparazione dell'ECLA in funzione della quantità di solvente impiegato.

Le prove saranno ultimate la prossima settimana.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 70

Copie per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 24 al 28 Giugno 1957

Abbiamo completato la sistemazione della parte elettrica del distillatore molecolare. L'apparecchio è stato quindi sottoposto alla prova di tenuta al vuoto e collaudato distillando una frazione paraffinica alto bollente. L'andamento dell'operazione è risultato regolare e l'apparecchio è quindi pronto per l'impiego nella distillazione di alluminio alchili. Ciò avverrà non appena disporremo di un quantitativo sufficiente del prodotto ottenuto per addizione di etilene all'ECLAN.

A tale riguardo abbiamo ultimato la preparazione di circa 5 Kg di ECLAN concentrato da impiegare nella produzione di alcoli primari.

L'operazione è stata condotta a bassa temperatura e sotto vuoto (si sono raggiunti a fine distillazione 60°C a 1,5 mm Hg) allo scopo di evitare una alterazione degli alluminio alchili.

Il prodotto è stato analizzato ed è risultato costituito da

$AlH(C_2H_5)2$	16,22 %
$Al(C_2H_5)3$	18,97 "
$Al(C_4H9)_3$	6,14 "
Al alch. > C4	13,47 "
Solvente	45,20 "

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 69

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 17 al 22/6/1957

Abbiamo completato il montaggio del distillatore molecolare centrifugo. Attendiamo, per la sua messa in marcia, l'arrivo dei due autotrasformatori necessari per l'adattamento alla nostra tensione e che dovrebbero giungere in questi giorni.

Abbiamo eseguito un certo numero di bilanci e rese per la produzione di ECLAN. Impiegando NaH al 100% la resa è quantitativa. Con NaH di normale produzione, contenente circa il 5% di Na, la resa è, in dipendenza di questo fattore, del 99,4%. La filtrazione per separare l'ECLAN dal pannello di NaCl avviene, in laboratorio, con un rendimento del 96-97%. La resa complessiva del procedimento risulta, quindi, del 94,4-95,4%.

Abbiamo preparato una seconda aliquota di $AlHEt_2$ secondo il procedimento da NaH, $AlEt_3$ e $AlEt_2Cl$.

Il prodotto è stato successivamente isolato mediante distillazione a 55°C e 1×10^{-3} mm Hg. Esso è costituito dal 5,8% di $AlEt_3$, 6,3% di monoalcolato e 87,9% di monoidruro.

Dietro richiesta del Nucleo Elastomeri abbiamo preparato Kg 0,5 di $AlEt_3$ ad elevata purezza esente da idruro di Al dietile.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 68

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 10 al 15/6/1957

Abbiamo iniziato il montaggio del distillatore molecolare centrifugo. E' stato necessario apportare alcune modifiche al circuito elettrico per adattarlo alla nostra frequenza. Tali modifiche sono in fase di completamento.

Abbiamo proseguito la preparazione e la concentrazione di ECLAN da impiegare per la produzione di alcoli primari. Questo lavoro ha subito un rallentamento perchè si sono dovute impiegare le colonne di concentrazione per la preparazione di $AlEt_3$ e $AlEt_2Cl$ rettificati, necessari per la preparazione di idruro di alluminio dietile di elevata purezza.

E' stato ultimato il campione di $AlHEt_2$ richiestoci dal Politecnico e ottenuto da $AlEt_3$, NaH e $AlEt_2Cl$ con il procedimento dell'ECLAN. Ne abbiamo ora in corso la fabbricazione di una seconda aliquota, che cercheremo di purificare per distillazione.

Per tale operazione è necessario l'impiego di alto vuoto (pressione residua di 1×10^{-4} a 55°C) perchè il prodotto non è stabile a temperature superiore agli 80°C.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 67

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 3 al 8/6/1957

E' in atto la preparazione di ECLAN per le prove relative agli alcoli primari. Se ne preparano due tipi a diversa concentrazione in Al-alchile.

E' pure in corso la preparazione di idruro di alluminio dietile richiestoci dal Politecnico; il prodotto è preparato con il procedimento per l'ECLAN a partire da monocloruro purificato. Si desidera arrivare ad un composto il più possibile esente da monoalcolato e da trietile.

E' arrivato il distillatore molecolare centrifugo, che verrà montato nei prossimi giorni.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 66

Lavoro svolto dal 27/5/1957 al 1°/6/1957

Copia per :

- sig. Ing. Giustiniani
- sig. prof.Natta
- sig. Ing. Marullo
- sig. Dott.Maffezzoni
- sig. dott.Aloigi
- archivio Istituto

Abbiamo completato la preparazione dei 100 l di ECLAN da impiegare a Ferrara per la polimerizzazione del propilene nelle autoclavi da 8 mc.

Il prodotto è già stato spedito e presenta le seguenti caratteristiche :

densità	0,775	
Al totale	5,55	%
Al attivo	5,05	"
OH	0,26	"
Cl	tracce	

Stiamo attualmente preparando un certo quantitativo di prodotto etilato (ECLANE) da impiegare per la preparazione di alcoli primari.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 65

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 20 al 25/5/1957

Abbiamo proseguito la preparazione dei 100 l di ECLAN da inviare a Ferrara.

Il quantitativo sarà ultimato entro la prossima settimana.

E' stata ultimata la relazione relativa alla preparazione del catalizzatore ed è in corso la progettazione di un impiantino pilota capace di produrre Kg 10/giorno.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 64

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 14 al 18/5/1957

Abbiamo prodotto a tutt'oggi circa 50 l. di soluzione di ECLAN al 5-6% di Al e contiamo di completare la preparazione entro una diecina di giorni.

Abbiamo apportato alcuni miglioramenti al ciclo di produzione, che ci hanno permesso di ridurre al 33% l'aliquota di monoidruro da etilare.
Inoltre, delle due filtrazioni previste ne abbiamo eliminata una.

Stiamo raccogliendo le apparecchiature necessarie per il montaggio di un impiantino da 10 Kg/giorno di ECLAN al 100%.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 63

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi

Lavoro svolto dal 6 all'11 Maggio 1957

Abbiamo proseguito la preparazione dei 100 l di ECLAN in soluzione al 5-6% di Al, pari a circa 15 Kg di AlEt3 100%, da inviare a Ferrara per le prove nelle autoclavi da 8 mc.

Questa produzione viene attualmente eseguita con mezzi di laboratorio, il che comporta una limitazione della produzione.

In vista di ulteriori forniture, stiamo esaminando la possibilità di montare un impiantino in grado di produrre una diecina di Kg/D di ECLAN 100%.

Presenteremo, entro la prossima settimana, un preventivo di spesa per la relativa autorizzazione.

Possediamo già una buona parte delle apparecchiature necessarie.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 62

Copie per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 29/4 al 4/5/1957

Catalizzatore di polimerizzazione

Il catalizzatore sperimentato a Ferrara, sia in autoclave di laboratorio che in quella dell'impianto in semiscala da 120 l, ha dato luogo a risultati del tutto soddisfacenti. In particolare, nelle due prove di laboratorio, si sono ottenuti 178 e 184 g di polimero per g di catalizzatore in 10 ore di polimerizzazione.
Con l'AlEt3 si ottengono, mediamente, 150 g con massimi di 180.
Nell'autoclave da 120 l sono stati prodotti 134 g di polimero per g di catalizzatore, impiegando propilene non rettificato al Kittel ed eptano disidratato su cloruro di zinco.

L'IRI di Ferrara, nel dare un primo giudizio sul catalizzatore, si è espresso in questa maniera :

" dalle prove eseguite si può concludere che l'ECLAN si
" è comportato in modo senz'altro buono per quanto ri-
" guarda l'attività catalitica ed in modo discreto per
" quanto riguarda la isotatticità del prodotto ottenuto.

Per completare l'esame del prodotto, anche nelle autoclavi da 8 mc dell'impianto pilota, abbiamo concordato di preparare circa 100 l di soluzione al 5-6% di Al, corrispondenti a 15 Kg circa di AlEt3 100%.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 61

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 22 al 27 Aprile 1957

Abbiamo completato la preparazione di Kg 2 di Al(alch)3 per le prove da eseguire a Ferrara. Le caratteristiche del prodotto inviato sono le seguenti :

d_{20}	0,762
Al	5,7 %
-OH	0,24 "
Cl_2	0,04 "

analisi gas volumetrica

H_2	20,2 %
C_2H_6	54,5 "
C_4H_{10}	12,0 "
$>C_4H_{10}$	13,3 "

Le prove di polimerizzazione eseguite a Novara hanno dato risultato positivo.

Sono attualmente in corso prove per la compilazione degli esempi da inserire nel brevetto per la preparazione degli idruri di Al alchile.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 60

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 15 al 20 Aprile 1957

Catalizzatori di polimerizzazione

Sono in corso di completamento le prove per definire il diagramma quantificato per la produzione di Al(alch)3 da ECLA.

Stiamo producendo qualche Kg di Al(alch)3da sperimentare, con la nostra assistenza, presso l'IRI di Ferrara.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 59

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'8 al 13 Aprile 1957

a) Catalizzatori di polimerizzazione

Il prodotto derivato dall'ECLA è stato sperimentato nella polimerizzazione del propilene. La media di 16 polimerizzazioni ha dato luogo ad una produzione di polipropilene isotattico (esclusi i polimeri oleosi) di 160 g/g di catalizzatore (calcolato come $AlEt_3+TiCl_3$). Durante queste prove sono stati inseriti 4 "test" usando catalizzatore da $AlEt_3$ preparato secondo il metodo tradizionale da monocloruro. Essi hanno dato una media di 163 g/g. Le caratteristiche del polipropilene dei 2 tipi sono state trovate del tutto simili e cioè :

Peso molecolare	160-180.000
Residuo eptanico	85-90%
Punto di fusione	162°
OIT	16-20 g/g

E' in corso la messa a punto del procedimento per stabilire le masse ed i volumi in ciclo onde definirne il diagramma quantificato.

E' stato calcolato, in base ai risultati già ottenuti, il costo del prodotto che assomma a 476,70 £/Kg.

E' pure in atto la stesura di un brevetto sul nuovo procedimento per ottenere composti alluminio organici.

b) Alcoli primari

Allo scopo di proseguire il lavoro sugli alcoli primari, stiamo preparando una partita di prodotto alluminio alchilico da ECLA.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 58

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Merullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 1° al 6 Aprile 1957

1) Alcoli primari da Al(alch)3

Abbiamo esaminato la possibilità di impiegare l'Al(alch)3, ottenuto dall'ECLA, nella fabbricazione di alcoli primari mediante addizione di etilene.

Si è constatato che la reazione di addizione con etilene, come pure le successive di ossidazione e di idrolisi, avvengono nelle stesse condizioni e con le medesime modalità del procedimento, a suo tempo, messo a punto per l'$AlEt_3$.

Gli alcoli formati sono a numero pari di atomi di carbonio ed a catena lineare. Abbiamo separato, per distillazione, i termini da C_2 a C_{10} che sono passati al loro punto di ebollizione teorico.

L'ottenimento di alcoli primari lineari dall'ECLA è quindi possibile. Il procedimento richiederà, per la sua messa a punto, uno studio dettagliato per stabilirne il ciclo quantitativo ed i rendimenti.

2) Catalizzatori di polimerizzazione

Abbiamo iniziato le prove per la messa a punto quantitativa del ciclo di produzione di Al(alch)3 da ECLA e NaH secondo il procedimento descritto nei rapporti precedenti.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 57

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 25 al 30/3/1957

Catalizzatori di polimerizzazione

Proseguendo nello studio di dealogenazione dell'ECLA, abbiamo constatato che la reazione tra trialchilidruro di sodio e alluminio e cloruro di alluminio alchile avviene e si completa anche impiegando ECLA tal quale.

Abbiamo messo a punto la fase di etilazione. La reazione si completa in maniera pressochè quantitativa a circa 60°C e 20 atm.

Tutti i prodotti preparati sono stati sperimentati nella polimerizzazione del propilene ottenendo rese di polimerizzazione del tutto paragonabili a quelle che si hanno con AlEt3. Abbiamo anche trovato che il prodotto non etilato dà luogo, nella polimerizzazione del propilene, alle stesse rese di quello etilato e, pertanto, la fase di etilazione può limitarsi alla aliquota di prodotto da ricircolare.

Abbiamo iniziato delle prove di impiego di qûesto prodotto nella produzione di alcoli primari lineari dato che il costo dell'Al trialchile così prodotto si aggira sulle Lit. 500/Kg.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 56

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 18 al 23/3/1957

Catalizzatori di polimerizzazione

Proseguendo nello studio della dealogenazione dell'ECLAT con impiego di idruro di sodio abbiamo trovato che si possono ottenere rese praticamente quantitative eseguendo la reazione in due tempi, e precisamente :

1) Formazione di un complesso tra Al trialchile e idruro di sodio secondo :

$$Al(alch)_3 + NaH = NaAlalch_3H$$

2) Reazione tra il complesso sodio alluminio alchilidruro e l'ECLAT con formazione di idruro di Al alchile :

$$NaAlalch_3H + Alalch_2Cl = Alalch3 + AlHalch_2 + NaCl$$

3) Etilazione dell'idruro a trialchile :

$$AlHalch_2 + C_2H_4 = AlC_2H_5(alch)_2$$

Si è constatato che le reazioni 1 e 2 avvengono a bassa temperatura (circa 60°C) e si completano immediatamente. Esse sono già state da noi sperimentate con risultati positivi impiegando ECLAT distillato. La reazione 3) è in fase di messa a punto, ma non sembra presentare difficoltà.

Il prodotto ottenuto nelle reazioni 1) e 2) con impiego di ECLAT distillato è in corso di sperimentazione nella polimerizzazione del propilene.

Passeremo quanto prima all'impiego di ECLAT tal quale.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 55

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott. Maffezzoni
- " Dott. Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'11 al 16/3/1957

a) Alcoli primari da $Al(IC_4)_3$

Abbiamo completato il lavoro sperimentale sulla utilizzazione dell'alluminio triisobutile avendo potuto disporre in quantità sufficienti di prodotto di buona purezza.

E' risultato che, nelle condizioni di reazione (100-110°C), l'$Al(C_4H_9)_3$ perde il 20% circa di isobutene trasformandosi in buona parte in monoidruro. Concomitantemente alle reazioni principali ne avvengono altre del tipo :

$$AlH(C_4H_9)_2 + C_2H_4 \rightarrow AlC_2H_5(C_4H_9)_2 + nC_2H_4 \rightarrow Al(mC_2H_4.C_2H_5)p(C_2H_4.C_4H_9)_2,$$

dove $m + \frac{p}{2} = n$.

Ciò conduce alla formazione contemporanea di alcoli lineari e ramificati che, come avevamo già osservato, non sono separabili perchè i campi delle temperature di ebollizione interferiscono tra loro.

E' da ritenere pertanto conclusa la ricerca, sulla quale verrà compilata una relazione dettagliata.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Il complesso deelogenato con NaH è stato provato nella polimerizzazione del propilene usando $TiCl_3$. Sono stati ottenuti 100 g di polimero per g di catalizzatore. L'ECLAT t.q. dà circa 30 g e l'$AlEt_3$ 150-200 g.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 54

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 4 al 9/3/1957

a) Alcoli primari da $Al(IC4)3$

Abbiamo completato l'analisi dell'Al isobutile di cui al rapporto 53. I risultati ottenuti sono riepilogati nella seguente tabella :

Frazione	%	Al %	$AlO(IC_4)_3$ %	$AlH(IC_4)_2$ %	$AlEt_3$ %	$Al(IC_4)_3$ %
→45°/0,5 mm	18,8	4,6	2,40	--	0,26	14,2
45°/0,5-46/0,3 mm	47,6	13,1	2,40	0,45	1,08	89,4
46°/0,3-58/0,15 mm	16,8	13,4	3,28	3,56	0,90	74,3
residuo	16,8	14,8	1,13	19,80	0,60	28,6

La prima frazione è costituita essenzialmente da solvente contenente $Al(IC_4)_3$; la seconda e la terza da $Al(IC_4)_3$ insieme a piccole quantità di Al alchili superiori; il residuo da Al alchili superiori, $Al(IC_4)_3$ e idruro di Al isobutile.

La seconda frazione, pur non rappresentando un Al(IC4)3 di grande purezza, è stata scelta per l'esecuzione della reazione di addizione.

Ci è pervenuto da Ferrara circa 1 Kg di $Al(IC_4)_3$ distillato sotto vuoto, che sarà impiegato non appena ultimati i controlli analitici.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Proseguendo le prove di dealogenazione con NaH dell'ECLAT distillato, abbiamo constatato che la reazione si completa a 65°C impiegando un lieve eccesso di NaH. Il prodotto ottenuto (n° 18) presentava le seguenti caratteristiche: Al 5,8% - Cl ass. - $Al(C_2+C_4)$ 64,6%. E' in corso il suo esame nella polimerizzazione del propilene.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 53

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 25/2 al 2/3/1957

a) Alcoli primari da Al(IC4)3

Ci è pervenuta da Ferrara una fornitura di Al(IC4)3 concentrato da impiegare per la fabbricazione degli alcoli. Poichè il prodotto tal quale contiene, oltre all'Al(IC4)3 anche Al alchili superiori e monoalcolato di alluminio isobutile che non lo rendono idoneo per lo scopo in oggetto, lo abbiamo sottoposto a distillazione per accertare se sia possibile, con questo mezzo, separare una frazione di $Al(IC_4)_3$ puro sulla quale eseguire la reazione con etilene.

La distillazione ha permesso la separazione delle seguenti frazioni :

→ 45° / 0,5 mm		18,8 %
45° / 0,8 mm	- 46° / 0,3 mm	47,6 "
46° / 0,3 "	- 58° / 0,15 "	16,8 "
Residuo		16,8 "

L'esame analitico delle singole frazioni è in corso.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Proseguendo nello studio della reazione di dealogenazione con impiego di idruro sodico, abbiamo concluso le prime prove per una messa a punto del procedimento con monocloruro di Al etile.
Si è constatato che, con questo prodotto, la reazione avviene in maniera relativamente facile in presenza di eptano ad una temperatura di circa 65°C.

Abbiamo ora iniziato le prove per la dealogenazione, in condizioni similari, di un ECLAT ad elevata concentrazione ottenuto distillando il prodotto di normale produzione.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 52

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 18 al 23/2/1957

Continua la collaborazione con il Nucleo Elastomeri per la preparazione di polibutadiene 1,4-trans al $TiCl_4$ per la U.S.Rubber.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 51

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'11 al 16/2/1957

Abbiamo proseguito la collaborazione con il Nucleo Elastomeri per la preparazione del polibutadiene 1,4-trans al $TiCl_4$ per la U.S.Rubber.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 49

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 28 Gennaio al 2 Febbraio 1957

a) Alcoli primari da alluminio triisobutile

Abbiamo comunicato a Ferrara SEID i nostri rilievi sulla qualità dell'$Al(IC_4)_3$ fornitoci, che abbiamo corredati della descrizione dei controlli eseguiti.

Non ci è finora pervenuta alcuna fornitura di $Al(IC_4)3$ al 100%.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Mentre proseguiamo le prove di dealogenazione dell'ECLAT con sodio abbiamo effettuato alcuni tentativi per la eliminazione del cloro con impiego di NaH secondo la reazione :

$$Al(C_2H_5)_2Cl + NaH = AlH(C_2H_5)_2 + NaCl$$

Ciò avrebbe il vantaggio, se realizzabile, di permettere la utilizzazione di tutto l'alluminio organico, mentre nella dealogenazione con sodio ne va perduto 1/3. L'idruro formatosi sarebbe poi facilmente trasformabile in trialchile con etilene a bassa pressione.

Stiamo completando le analisi dei prodotti ottenuti allo scopo di valutare i risultati raggiunti.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 48

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 21 al 26 gennaio 1957

a) Alcoli primari da alluminio triisobutile

A conclusione dell'esame dell'Al(IC4)3 fornitoci per le nostre prove, è risultato che questo prodotto non è impiegabile in quanto :

1) contiene forti quantità di impurezze, non eliminabili;
2) non è possibile, neppure per distillazione, separare Al(IC4)3 di sufficiente purezza;
3) non presenta caratteristiche costanti, ma varianti ad ogni fornitura.

Per queste ragioni riteniamo che il lavoro debba essere sospeso fino a che non disporremo di alluminio triisobutile di sufficiente purezza e di caratteristiche costanti.

Abbiamo interpellato Ferrara per la fornitura di alluminio triisobutile puro e, qualora ciò non sia possibile, perchè ci venga fornito AlEt3 ottenuto da triisobutile, in quanto riteniamo che sia da provare se questo prodotto possiede le caratteristiche e la purezza sufficienti per l'impiego nella fabbricazione di alcoli nei confronti di quello impiegato nelle nostre prove e proveniente dalla dealogenazione del monocloruro di alluminio dietile.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

L'esame dei prodotti dealogenati con CaF2 ha mostrato che la eliminazione del cloro è accompagnata dalla formazione di composti alluminio alchilici fluorurati con conseguente passaggio di fluoro in soluzione.

Attualmente le nostre prove sono indirizzate allo studio delle condizioni migliori per l'eliminazione del cloro con impiego di sodio, senza alterare la struttura delle catene alluminio alchiliche.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 47

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
→ " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 14 al 19 Gennaio 1957

a) Alcoli primari da $Al(IC4)_3$

Proseguendo nell'esame dell'$Al(IC4)_3$ di cui disponiamo abbiamo accertato che in esso sono presenti circa il 67% di gruppi isobutilici rispetto a quelli che competerebbero al titolo in Al. Questo valore, ottenuto mediante ossidazione del prodotto ad alcool, è in buon accordo con quello ricavato dall'analisi gas volumetrica che è del 64% circa.

Mentre continua la ricerca dei componenti non isobutilici, stiamo distillando il prodotto in oggetto allo scopo di stabilire se sia possibile, con questo mezzo, ottenere una frazione contenente $Al(IC_4)_3$ sufficientemente puro per le prove di fabbricazione degli alcoli.

Su richiesta del Nucleo Elastomeri, abbiamo preparato 700 g di alluminio alchili C_{12} a partire da $AlEt_3$ ed etilene.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Allo scopo di stabilire le reali possibilità di impiego del CaF_2 nella dealogenazione dell'ECLAT, stiamo ultimando alcune prove e completando gli esami di quelle finora eseguite.

Sono in corso di svolgimento prove di dealogenazione dell'ECLAT con impiego di sodio ed in condizioni che impediscono l'allungamento delle catene alchiliche (forte concentrazione di etilene, presenza di catalizzatori di spostamento).

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 46

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 7 al 12 Gennaio 1957

a) Alcoli primari da $Al(IC4)_3$

Proseguendo nella indagine sulla purezza dell'$Al(IC4)_3$ fornitoci per la produzione degli alcoli abbiamo constatato che il prodotto attualmente in nostro possesso è costituito da :

10,89 % Al isobutile monoalcolato
8,92 " Al isobutile monoidruro
15,57 " Al triisobutile
ca.50,00 " solvente
" 14,62 " Al alchili superiori

Con un prodotto di questo genere si avrà :

1) Rendimento basso a causa della presenza di monoalcolato.
2) Necessità di isobutilare il composto per eliminare l'idruro onde evitare la formazione contemporanea di alcoli lineari.
3) Necessità di individuare ed eliminare i metallo alchili costituiti da gruppi diversi da quello isobutilico in quanto darebbero luogo ad alcoli di natura differente.

Abbiamo interpellato Ferrara circa la possibilità di fornirci $Al(IC4)3$ di maggiore purezza.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Dall'esame dei vari prodotti dealogenati con impiego di sodio metallico o di fluoruri si è constatato che le catene alchiliche legate all'alluminio subiscono un appesantimento. E' probabile che ciò sia dovuto allo stabilirsi di una reazione di somma tra l'Al-alchile formato e l'olefina che si libera dal complesso $AlCl3$ - olefina durante il trattamento di dealogenazione.
Se questa ipotesi è valida pensiamo che l'inconveniente potrà essere probabilmente superato effettuando la dealogenazione in presenza di etilene ed in condizioni che favoriscano l'instaurarsi delle reazioni di spostamento.

Le nostre prove sono, pertanto, indirizzate verso l'ottenimento di prodotti dealogenati nei quali la catena alchilica sia costituita, almeno in gran parte, da radicali etilici.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 45

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 27/12/56 al 5/1/1957

a) Alcoli primari da $Al(IC4)_3$

Dall'insieme delle prove finora eseguite si è constatato che il procedimento di produzione di alcoli primari, già sperimentato per l'$AlEt_3$, è applicabile all'$Al(IC4)_3$. Anche in questo caso occorre che il prodotto di partenza sia puro. Si è constatato invece che l'$Al(IC4)_3$ che abbiamo impiegato contiene impurità tali che alterano la natura dei prodotti finali. Ci stiamo quindi attualmente occupando della purificazione dell'$Al(IC_4)_3$.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Prendendo le mosse da una comunicazione di Ziegler comparsa nell'Angewandte Chemie dell'aprile 1955 abbiamo operato la dealogenazione dell'ECLAT con fluoruro di sodio secondo la reazione :

$$3(C_2H_5)_2AlCl + 6NaF = 3NaAl(C_2H_5)_2F_2 + 3NaCl$$

$$3NaAl(C_2H_5)_2F_2 \xrightarrow{\text{calore}} Na_3AlF_6 + Al(C_2H_5)_3$$

Si è constatato che la dealogenazione procede bene e siamo riusciti ad abbassare il rapporto Cl/Al nel prodotto in esame da un valore iniziale di 1,17 a 0,3 dopo reazione con NaF. L'impiego di questo composto non deve superare lo stechiometrico per evitare la formazione di complessi del tipo $AlEt_3$.NaF o 2AlEt3.NaF dai quali non è possibile riottenere il composto trialchilico originatosi nella prima reazione.

Per questa ragione e, soprattutto, per l'elevato costo del fluoruro di sodio, ci siamo orientati verso prodotti più convenienti come il CaF_2 (spato fluore).

I risultati delle prime prove hanno dimostrato che l'impiego di questo prodotto quale dealogenante è possibile. In prove preliminari si è infatti potuto ridurre il rapporto Cl/Al dell'ECLAT da 1,1 a 0,33.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 44

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Morullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 17 al 22 Dicembre 1956

a) Alcoli primari secondo Ziegler

Perdurando la mancanza di $Al(IC_4)_3$ non abbiamo potuto eseguire le prove in programma con la ricircolazione della frazione leggera. In questa settimana abbiamo proseguito nel lavoro di ricerca della costituzione degli alcoli ottenuti da $Al(IC_4)_3$. E' stato possibile individuare che, insieme agli alcoli con catena ramificata, sono presenti anche alcoli lineari. Ciò è indubbiamente dovuto alla presenza nell'$Al(IC_4)_3$ di una certa quantità di idruro che è stata accertata analiticamente.
La presenza di alcoli a catena lineare determina difficoltà nella separazione per distillazione, in quanto i loro punti di ebollizione vengono a cadere vicino a quelli degli omologhi superiori ramificati.
Da ciò si può dedurre che condizione indispensabile per la produzione di alcoli da Al(IC4)3 è la purezza del prodotto di partenza per quanto riguarda la presenza di idruro. Le prove in avvenire saranno orientate verso la realizzazione di queste condizioni.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Abbiamo eseguito la preparazione del catalizzatore ECLAT in autoclave con agitatore anzichè rotativo, allo scopo di migliorare i rendimenti di solubilizzazione dell'alluminio, senza però ottenere miglioramenti degni di rilievo.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 42

Copia per :
- Sig.Ing.Giustiniani
→ " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 3 all'8 dicembre 1956

a) Alcoli primari da alluminio triisobutile

La distillazione molecolare di un prodotto ottenuto per reazione tra etilene e Al(IC4)3 ha mostrato che il 26% di frazione avente catene di lunghezza media 5,75 si separa a 130°C. Dato il particolare tipo di distillatore impiegato sono necessari tre passaggi a questa temperatura per ottenere la separazione del quantitativo su riportato. Abbiamo anche spinto la distillazione a temperature più elevate per esaminare le variazioni di composizione del distillato. I risultati sono riassunti nella seguente tabella :

Frazione	Distillato		Indice di carbonio	
	%	tit. Al	Distillato	Residuo
→ 130°	11	-	-	7,66
130°	26	10	5,75	8,88
140°	3	9	6,41	9,13
150°	4	8,8	6,50	9,33
Residuo	56	6,1	-	9,33

Su richiesta del Nucleo Elastomeri abbiamo preparato del prodotto con catene di lunghezza media di 20 atomi di C, per reazione tra etilene e $AlEt_3$.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Proseguendo nei tentativi di spostare verso valori più bassi il rapporto cloro/alluminio nel catalizzatore ECLAT abbiamo trovato che :

1) a mezzo di sodio metallico si può arrivare a prodotti praticamente esenti da cloro. Stiamo preparando una serie di prodotti a rapporto variante tra 1 e 0 per sperimentarli nella polimerizzazione con propilene.
2) A mezzo di magnesio non si ottengono prodotti con rapporto inferiore a 0,9 nonostante che la presenza di questo metallo favorisca la solubilizzazione dell'alluminio. La dealogenazione quindi viene fermata intorno a valori corrispondenti all'ultimo atomo di cloro.
3) Il calcio metallico sembra avere un comportamento intermedio tra quello del magnesio e quello del sodio. E' quindi probabile che si possa con questo metallo preparare prodotti a basso rapporto Cl/Al in una sola fase.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 41

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 26 Novembre al 1° Dicembre 1956

a) Alcoli primari da alluminio triisobutile

Mentre continuano le preparazioni di alluminio alchili da $Al(IC_4)_3$ abbiamo iniziato la separazione delle frazioni leggere mediante distillazione molecolare.

Da quanto finora osservato non si notano alterazioni del prodotto e l'andamento risulta, nel suo insieme, simile a quello avuto con il prodotto ottenuto da $Al(Et)_3$. Saremo in grado di fornire i risultati delle distillazione entro questa settimana.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Il residuo delle preparazioni dell'ECLAT, costituito da Al e $AlCl_3$ non reagiti, è stato impiegato per preparare il complesso Al alchilico facendolo reagire con eptano ed etilene.Si è constatato che detto residuo è inattivo e non dà luogo a formazione di alluminio alchili.

Si è confermata l'avvenuta dealogenazione in presenza di magnesio di cui al rapporto della scorsa settimana, ottenendo una resa in Al solubilizzato del 126% che dimostra come una aliquota dell'Al separato nella dealogenazione ha continuato a reagire per formare del complesso Al alchilico.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 40

Copia per :
- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 19 al 24 Novembre 1956

a) Alcoli primari da alluminio triisobutile

Abbiamo eseguito la idrolisi e la distillazione degli alcoli ottenuti da $Al(IC_4)_3$ ed etilene con rapporto 2,04. Da 100 g di prodotto grezzo si sono ottenuti i seguenti alcoli :

Frazione	Alcole	%
Teste	-	3,4
41°/29 mm	$C_4H_{10}O$	11,4
56°/8 mm	$C_6H_{14}O$	11,4
68°/2,5 mm	$C_8H_{18}O$	15,6
75°/1,5 mm	$C_{10}H_{22}O$	17,6
87°/0,5 mm	$C_{12}H_{26}O$	17,6
	oltre C_{12}	23,0

Dalle prove finora eseguite si è constatato che la preparazione di alcoli da $Al(IC_4)_3$ ed etilene ha un andamento regolare in tutte le fasi del procedimento. Stiamo attualmente preparando un certo quantitativo di prodotto per eseguire le prove di separazione e ricircolo delle frazioni leggere.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Allo scopo di abbassare il rapporto Cl/Al si sono eseguite alcune prove di dealogenazione del complesso alluminio-alchilico con magnesio a varie temperature. Fino a 200° non si è avuta nessuna reazione, a 250° si è manifestata una lenta dealogenazione, mentre a 300° si è avuta alterazione del prodotto.

Un tentativo di operare la dealogenazione con Mg concomitantemente alla preparazione del complesso ha condotto ad una resa in Al solubilizzato superiore al 100%. Ciò dimostra che parte del cloruro di alluminio è passato in soluzione come $Al(Et_3)_3$. Il procedimento ci sembra quindi interessante per la formazione di complessi Al alchilici a basso tenore in cloro.

E' stato provato il catalizzatore ECLAT preparato con solvente benzina di cui al rapporto n° 39. Il suo andamento nella polimerizzazione dell'etilene è stato eccellente dando una produzione di 350 g di polietilene per grammo di catalizzatore.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 36

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- → " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott. Maffezzoni
- " Dott. Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 22 al 27 Ottobre 1956

a) Alcoli primari da alluminio triisobutile

Dato il costo presumibilmente più basso dell'alluminio triisobutile ($Al(IC_4)_3$) rispetto al trietile, inizieremo delle prove di addizione di etilene a questo composto per studiare l'andamento delle varie reazioni e le caratteristiche dei prodotti finiti.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Mentre continua lo studio sul catalizzatore al sodio allo scopo di perfezionarne la preparazione, per valutare poi le possibilità quantitative e qualitative nel campo delle polimerizzazioni, abbiamo eseguito alcune preparazioni di un catalizzatore tipo ECLAT nel quale l'$AlCl_3$ è stato sostituito con $FeCl_3$. Anche questo prodotto, associato con il $TiCl_4$ e con il $TiCl_3$, ha consentito di polimerizzare l'etilene ed il propilene, ottenendo polimeri di buone caratteristiche.

Questo fatto, oltre che confermare la teoria prospettata circa la formazione del catalizzatore ECLAT, dimostrerebbe che tutti i catalizzatori di Friedel-Crafts dovrebbero avere un comportamento similare all'$AlCl_3$. Sarà forse possibile trovarne qualcuno che impartisca ai prodotti ottenuti particolari caratteristiche che li rendano interessanti dal punto di vista applicativo e brevettuale.

Su questo concetto esamineremo dapprima in via orientativa tutti i catalizzatori Friedel-Crafts per approfondire in seguito lo studio di quelli che appariranno i più interessanti.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 35

Copia per :

- sig. ing. Giustiniani
- sig. prof. Natta
- sig. ing. Marullo
- sig. dott. Maffezzoni
- sig. dott. Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 15 al 20 Ottobre 1956

a) Alcoli primari secondo Ziegler

A conferma di quanto già accennato nel rapporto precedente, lo studio, dal punto di vista chimico, sulla produzione di alcoli primari da alluminio trietile ed etilene può dirsi completo. I risultati ottenuti hanno dimostrato che è possibile influire favorevolmente sulla distribuzione statistica dei prodotti di addizione. Riteniamo che i risultati raggiunti potranno essere migliorati qualora fosse possibile disporre di un apparecchio di distillazione molecolare centrifugo. Abbiamo ricevuto in questi giorni un'offerta della A.F. Smith Co. di New York per la fornitura di un apparecchio di laboratorio al prezzo di dollari 645. Qualora ci fosse data l'autorizzazione per l'acquisto di questo apparecchio, si potranno riprendere le prove limitatamente alla separazione degli alluminio alchili.

Non riteniamo conveniente, almeno per ora, passare lo studio nella fase di esperienze in semiscala perchè, anche supponendo di migliorare notevolmente i risultati già acquisiti, l'incidenza dell'$AlEt_3$ è tale, al costo attuale, da rendere non economica questa produzione. La questione potrà essere riesaminata quando si potrà disporre di una valutazione effettiva dell'$AlEt_3$.

Abbiamo ritenuto opportuno passare il personale dedicato a questo lavoro alle ricerche su altri tipi di catalizzatori di polimerizzazione. Ci siamo per il momento particolarmente soffermati su catalizzatori ottenuti da sodio metallico.

b) Catalizzatori di polimerizzazione

Per reazione tra sodio, cloruro di alluminio, eptano ed etilene si è ottenuto un prodotto solido che, macinato e addizionato di tetracloruro di titanio, polimerizza l'etilene. Il prodotto ottenuto in una prova di polimerizzazione presentava le seguenti caratteristiche :

- Punto di fusione ottico	132°
- Cristallino (raggi X)	82,9 %
- Peso molecolare	135.000

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER
Rapporto n° 34

Copia per :
- Sig.Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dall'8 al 13 Ottobre 1956

a) Alcoli primari secondo Ziegler

In seguito alle prove di distillazione molecolare effettuate a 130°C abbiamo constatato che è possibile ottenere una migliore separazione delle frazioni leggere. Ciò richiede però ripetuti passaggi del distillato e del residuo nel distillatore a causa delle limitazioni imposteci dall'apparecchio di cui disponiamo.
Abbiamo pertanto ritenuto opportuno sospendere le prove nell'attesa di poter disporre di un distillatore centrifugo il cui impiego dovrebbe migliorare i risultati finora raggiunti.

Sul lavoro svolto è stata fatta una relazione di carattere generale, mentre è in corso di stesura una relazione tecnica più dettagliata.

b) Studi sul catalizzatore ECLAT

E' in corso la preparazione di una partita di Kg 5 di complesso alluminio organico da impiegare per la polimerizzazione dell'etilene nello stabilimento di Ferrara.

Per distillazione del complesso alluminio organico si ottiene una frazione che contiene il 60-70% dell'alluminio solubile. Il rapporto atomico Cl/Al di questo prodotto è 1,1 e quindi è molto vicino a quello del monocloruro di alluminio alchile. Per dealogenazione con sodio di questa frazione si ottengono, con una resa del 60%, degli alluminio alchili che contengono non meno dell'80% di alluminio trietile. L'analisi dettagliata è in corso.

Il residuo della distillazione è stato provato, con esito favorevole, per la polimerizzazione dell'etilene. E' nostra intenzione sperimentare pure il residuo della dealogenazione.

Il procedimento è interessante, in quanto permetterebbe così di ottenere alluminio alchili insieme a residui che possono prestarsi alla polimerizzazione delle olefine e, in particolare, dell'etilene.

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 33

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 1° al 6 Ottobre 1956

a) Studi sul catalizzatore ECLAT

E' stato completato l'esame della temperatura nel campo 150-200°C nella preparazione del complesso Al-organico. Si è trovato che, a parità di ogni altra condizione, le rese più elevate si ottengono a 150°C. Stiamo attualmente esaminando l'azione della temperatura tra 110 e 150°C.

Abbiamo eseguito una prova di addizione di etilene al complesso alluminio alchilico a 110°C e 100 atm con risultato negativo.

Per l'esecuzione di prove di applicazione dell'ECLAT presso il Laboratorio del Prof. Natta abbiamo preparato due partite di catalizzatore ottenute a 150 e 200°C.

b) Alcoli primari secondo Ziegler

Abbiamo terminato l'installazione dell'autoclave nel rifugio antiscoppio e abbiamo ripreso le prove di ricircolazione della frazione distillata fino a 160°C.
Riteniamo di completare i primi due cicli di prove in questa settimana.

Sarà nostro compito successivo di studiare l'azione del ricircolo di una frazione più ricca percentualmente di prodotti leggeri quale è quella ottenuta mediante vari passaggi del prodotto a 130°C.

Dato il tipo di distillatore molecolare di cui disponiamo, che è a film cadente, lo strato di sostanza che viene distillata non è così sottile da essere esaurito in un solo passaggio. Si rende pertanto necessario ripetere il trattamento alcune volte. Ciò può essere ovviato disponendo di un distillatore di tipo centrifugo con il quale si possono ottenere films molecolari. La A.F.Smith (Rochester) fabbrica un distillatore molecolare centrifugo da laboratorio che viene venduto al prezzo di 570 $. Abbiamo richiesto a questa Ditta ulteriori informazioni sull'apparecchio da loro prodotto.

1162 A bis

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 24

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof.Natta
- " Ing. Merullo
- " Dott.Maffezzoni
- " Dott.Aloigi
- archivio Istituto.

→ Duplicato per : Sig. Prof. Natta

Lavoro svolto dal 2 al 7 Luglio 1956

La distillazione degli alcoli, ottenuti per ossidazione degli alluminio alchili con ossigeno puro e successiva idrolisi con soluzione di ac.solforico al 15%, è eseguita in due tempi.

Con una prima rettifica si ottengono 5 tagli di alcoli non completamente puri, ciascuno dei quali rappresenta il concentrato di ogni tipo di alcole.

Con una seconda rettifica ogni taglio è trattato separatamente per ottenere l'alcole puro.
Le teste e le code di questa seconda rettifica sono unite rispettivamente alle frazioni inferiore e superiore provenienti dalla prima rettifica.

Abbiamo già eseguito, con esito soddisfacente, un certo numero di rettifiche limitatamente alla prima fase per poter disporre di un quantitativo sufficiente di frazioni da purificare.

1155 A bis

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 23

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Morullo
- " Dr. Maffezzoni
- " Dr. Aloigi
- archivio Istituto

Duplicato per :

→ - Sig. Prof. Natta

Lavoro svolto dal 25 al 28/6/1956

Abbiamo iniziato le prove di produzione di alluminio alchili ricircolando la frazione separata per distillazione molecolare fino a 160°C.
Queste prove e i successivi trattamenti dei prodotti ottenuti seguiranno il ciclo riportato nel rapporto n° 22 fino all'ottenimento e separazione degli alcoli.

La reazione di addizione dell'etilene in presenza di prodotto ricircolato non ha presentato variazioni nei confronti dell'impiego di solo alluminio trietile.

1098 A

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 22

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Merullo
- " Dr. Maffezzoni
- " Dr. Alolgi
- archivio Istituto

Duplicato per :

→ - Sig. Prof. Natta

Lavoro svolto dal 18 al 23/6/1956

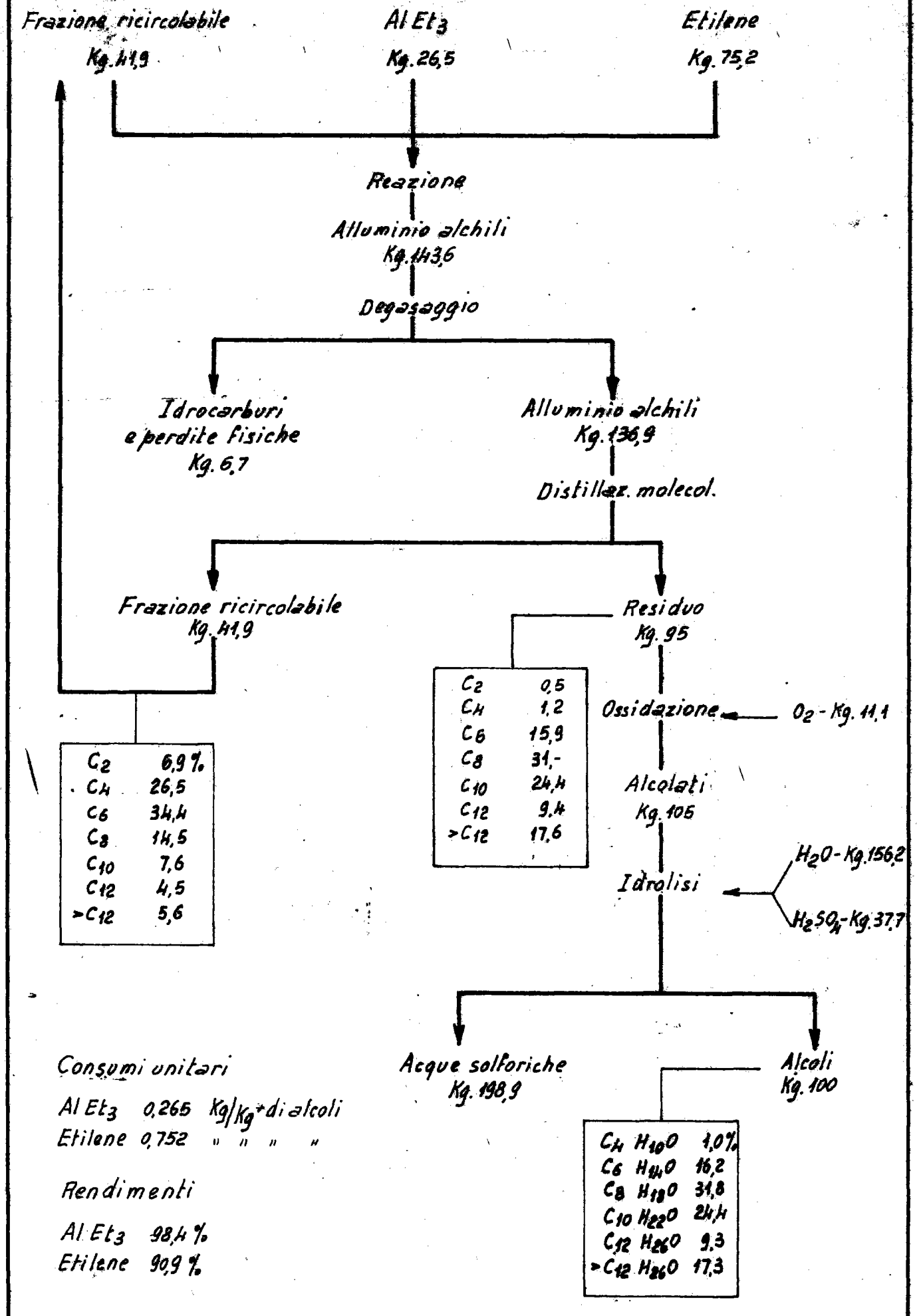
Alleghiamo un bilancio quantificato del procedimento di fabbrificazione degli alcoli. In esso non si è tenuto conto della influenza esercitata dalla frazione ricircolabile sulla distribuzione dei prodotti. Riteniamo tuttavia che esso non varierà sensibilmente e sarà limitato a un leggero appesantimento dei prodotti.

Dai dati riportati risulta che il prezzo di costo di 1 Kg di alcoli superiori, limitato alle sole materie prime, è il seguente :

Alluminio trietile	kg 0,265 a	£. 1.000/Kg	£.	265
Etilene	" 0,750 "	" 60/"	"	45
Acido solforico	" 0,377 "	" 11/"	"	4
Ossigeno	" 0,111 "	" 70/m³	"	5
			£.	319

Sul prezzo totale l'alluminio trietile incide per l'83% se è valutato a £. 1.000/Kg. Ne deriva quindi che la convenienza del procedimento è strettamente legata alla diminuzione del prezzo di costo di questo prodotto.

Schema quantitativo Alcoli primari secondo Ziegler



Consumi unitari

Al Et3 0,265 Kg/Kg di alcoli
Etilene 0,752 " " " "

Rendimenti

Al Et3 98,4 %
Etilene 90,9 %

1069A

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 21

Copia per : Sig.Ing.Giustiniani
" Prof.Natta
" Ing. Marullo
" Dr. Maffezzoni
" Dr. Aloigi
archivio istituto

Duplicato per : Sig.Ing.Giustiniani
" Prof. Natta

Lavoro svolto dall'11 al 19/6/1956

Proseguendo nella messa a punto della separazione dei metalli alchili mediante distillazione molecolare abbiamo potuto ridurre la quantità di prodotti pesanti che passavano nel distillato dal 22 al 12%. Questo risultato consiglia di insistere ulteriormente sulla questione. Siamo in attesa dell'offerta di un distillatore molecolare centrifugo Consolidated Vacuum, Consolidated Electrodynamics Corp. di Rochester N.Y., tipo CMS/5.

Circa l'ossidazione abbiamo riconfermato i tempi di reazione per una reazione quantitativa. Di particolare importanza è la efficace sottrazione del calore di reazione.

Ulteriori prove sulla idrolisi degli alcolati hanno chiarito che è necessario un eccesso del 10% di H_2SO_4 per evitare la formazione di solfato basico di alluminio insolubile che trattiene parte degli alcoli. Un altro procedimento in esame consentirebbe il ricupero dell'$Al(OH)_3$ di grande purezza. Si tratta di eseguire l'idrolisi con il teorico di acqua ed estrarre gli alcoli con etere. Stiamo eseguendo la caratterizzazione dell'$Al(OH)_3$. Se quest'ultimo prodotto dimostrasse qualità di particolare interesse, cioè tali da compensare il maggior costo di lavorazione, si potrà pensare alla sua attuazione.

Stiamo raccogliendo i dati quantitativi di tutte le fasi del processo allo scopo di stendere un primo schema quantificato.

1048 A

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 20

Copie per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott. Maffezzoni
- " Dott. Aloigi
- archivio Istituto

- duplicato per :
  Sig. Ing. Giustiniani
→ " Prof. Natta

Lavoro svolto dal 4 al 9/6/1956

Mentre continuano le prove di distillazione molecolare allo scopo di migliorare i rendimenti di separazione, abbiamo realizzato ulteriori progressi nella esecuzione delle fasi successive e cioè ossidazione ed idrolisi.

Nell'ossidazione è stato messo a punto un apparecchio discontinuo, che lavora con O_2 puro. L'operazione ha luogo a 50°C, la pressione passa da 100 mm Hg assoluti inizialmente a 3000 mm Hg finali. L'operazione dura circa 3 ore.

L'idrolisi in sè è una fase già messa a punto da tempo. Attualmente abbiamo perfezionato il trattamento dei prodotti idrolizzati.

Siamo passati dal ricupero degli alcoli a mezzo della distillazione in corrente di vapore surriscaldato all'impiego di H_2SO_4.
La solubilizzazione dell'$Al(OH)_3$ consente una più facile separazione.

1019 A

DUPLICATO per il Sig. Prof. NATTA

ALCOLI PRIMARI SECONDO ZIEGLER

Rapporto n° 19

Copia per :

- Sig. Ing. Giustiniani
- " Prof. Natta
- " Ing. Marullo
- " Dott. Maffezzoni
- " Dott. Aloigi
- archivio Istituto

Lavoro svolto dal 28/5 al 1/6/1956

Stiamo cercando di perfezionare la separazione, per distillazione molecolare, della frazione ricircolabile, in modo da stabilire se sia possibile elevarne il tenore in prodotti fino a C_6 oltre il limite del 72% riportato nel rapporto n° 18, senza, nello stesso tempo, aumentare sensibilmente la quantità di alluminio alchili superiori separati nel distillato. Le prove e le relative analisi dei prodotti ottenuti sono in via di svolgimento.

Si è ripresa in esame la fase di ossidazione degli alluminio alchili prodotti. Normalmente la reazione è effettuata con O2, inizialmente diluito con N_2 e via via più concentrato fino all'impiego di O_2 puro nella fase finale.

Noi abbiamo esaminato la possibilità di effettuare la reazione con impiego soltanto di O_2 puro, regolandone la concentrazione a mezzo della pressione. Si è constatato che l'applicazione di questi concetti è possibile. Si è finora accertato che l'80-85% dei prodotti può essere ossidato elevando la pressione di O_2 gradualmente da 100 mm Hg iniziali a 760. Per accelerare la velocità di reazione nella fase finale, riteniamo sia necessario elevare la pressione oltre 1 ata. Ciò è attualmente in corso di studio.

Le operazioni sono state, per il momento, condotte in fase discontinua.