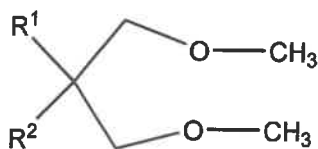


ESAMI BREVETTI 2021/2022 – TEMA DI CHIMICA

Egregi signori

Come ben sapete nei nostri laboratori di ricerca stiamo studiando dei nuovi catalizzatori per la polimerizzazione di olefine, in particolare propilene.

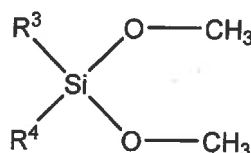
Composizioni catalitiche contenenti cloruro di magnesio, TiCl_4 e un composto elettron donatore di formula generale (I) sono già noti nell'arte. In particolare, in D1 è descritta una composizione catalitica comprendente (percentuali in moli rispetto alle moli totali della composizione catalitica) 70.0 - 80.0 % in moli di cloruro di magnesio; 20.0-28.0 % in moli di TiCl_4 e 0.1-2.0 % in moli di un composto di formula generale (I):



In cui R^1 e R^2 , uguali o differenti, sono radicali alchilici lineari da 1 a 6 atomi di carbonio.

Come riportato da D1, quando il composto elettron donatore di formula generale (I) viene usato in questi tipi di composizioni catalitiche nella polimerizzazione del propilene, il polipropilene che si ottiene ha un basso peso molecolare, che, espresso come viscosità intrinseca (IV) (misurata secondo ASTM D1795), non supera il valore di 1.1 dl/g.

Nei nostri laboratori abbiamo trovato che questo problema può essere risolto aggiungendo alla composizione descritta in D1 0.5-1.8 % in moli (in moli rispetto alle moli totali della composizione catalitica) di un altro composto elettron donatore di formula generale (II):



In cui R^3 è un radicale alchilico lineare da 1 a 3 atomi di carbonio ed R^4 è un radicale alchilico lineare da 2 a 6 atomi di carbonio.

Come risulta dalla parte sperimentale allegata, quando il composto di formula generale (II) viene usato nella composizione catalitica descritta in D1 si ottengono omopolimeri di propilene di alto peso molecolare, cioè con viscosità intrinseca (IV) superiore a 2.0 dl/g.

Riteniamo che la composizione catalitica possa avere gli stessi effetti quando usata per ottenere omopolimeri di alfa olefine, come per esempio polietilene o polipropilene.

Questo effetto sinergico però si riesce ad ottenere soltanto quando nel composto di formula generale (I) R^1 e R^2 sono uguali e sono scelti dal gruppo comprendente metile, etile, n-propile mentre non si ottiene con gli altri sostituenti descritti in D1.

Abbiamo fatto una ricerca di anteriorità e abbiamo sfortunatamente scoperto che il composto di formula generale (II) non può ritenersi nuovo. D2, infatti, cita alcuni composti appartenenti alla formula generale (II) da usare in composizioni detergenti. In particolare, nei composti citati da D2 R^3 è un radicale alchilico lineare da 3 a 10 atomi di carbonio ed R^4 è un radicale alchilico lineare che va da 5 a 8 atomi di carbonio.

Per quanto riguarda la sintesi dei composti di formula generale (I) e (II) si tratta di chimica organica di base e non riteniamo che sia necessario descriverla visto che è ampiamente alla portata dell'uomo dell'arte.

Per quanto riguarda la sintesi della composizione catalitica abbiamo usato la procedura classica di sospendere i vari componenti in esano e tenere sotto agitazione la miscela per un tempo che va da 1 a 3 ore ad una temperatura da 25° a 40°C e poi abbiamo fatto evaporare l'esano ad una pressione che va da 0.3 a 0.6 bar e ad una temperatura di 50-55°C. Abbiamo però notato che aggiungendo un passaggio di essiccare in forno la composizione catalitica risultante e ad una temperatura che va da 60°C ad 80°C per un tempo che va da 3 a 7 ore, la percentuale residua di esano nel catalizzatore passa dal 1-2 % in moli della procedura classica ad 0.02-0.04% in moli della procedura con il passaggio aggiuntivo. Questo fa aumentare l'attività della composizione catalitica in polimerizzazione così che si riescono a produrre maggiori quantità di polimero usando minori quantità di catalizzatore.

Queste composizioni catalitiche possono essere usate per polimerizzare alfa olefine, in particolare propilene e/o etilene. Nel processo il catalizzatore è messo in contatto con una o più alfa olefine, preferibilmente etilene, propilene o miscele di etilene e propilene, ad una temperatura che va da 40°C ad 90°C. Il processo può essere condotto in soluzione, in sospensione o in fase gas. Preferibilmente il processo è condotto in sospensione.

The bottom of the page features several handwritten signatures and initials in black ink. From left to right, there is a stylized signature, a signature that appears to be 'M.G. Susca', another signature, and a final signature on the far right.

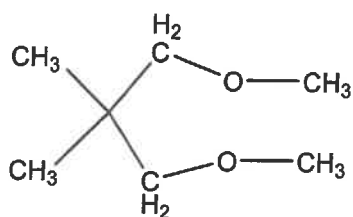
Parte sperimentale

Preparazione del catalizzatore

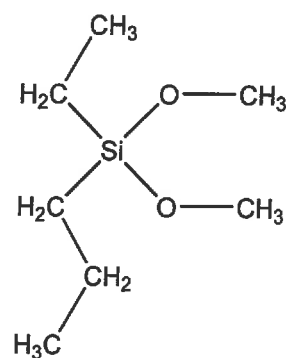
In un pallone di vetro da 500 cm³ cloruro di magnesio, TiCl₄, e i composti di formula (Ia) e (IIg) e 200 ml di esano sono contattati nelle percentuali indicate in tabella (1), la sospensione viene riscaldata a 30 gradi sotto agitazione per 2 ore poi l'esano viene evaporato ad una pressione di 0.5 bar e una temperatura di 52°C e la composizione catalitica viene posta in una stufa per 5 ore a 60 °C.

Tabella 1

		Ex1	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5	Ex6	Ex7	Ex 8 comparativo
MgCl ₂	mol%	75	75	75	75	75	75	75	75
TiCl ₄	mol%	23	23	23	23	23	23	23	24
comp Ia	mol%	0.3	0.5	0.8	1.0	1.2	1.5	1.7	1
comp IIg	mol%	1.7	1.5	1.2	1.0	0.8	0.5	0.3	0



comp Ia



comp IIg

Abbiamo ragione di credere che i risultati ottenuti con i composti di formula Ia e IIg possano essere validi anche per gli altri composti descritti nelle formule generali (I) e (II).

I catalizzatori della tabella 1 sono usati in un processo di polimerizzazione del propilene

Polimerizzazione procedura generale




[Handwritten signatures and marks]

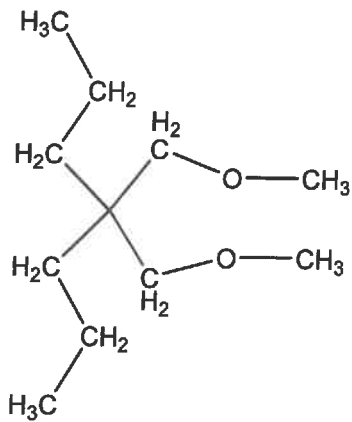
Una autoclave di acciaio di 4.25 l, precedentemente bonificata attraverso lavaggi successivi con esano ad 80°C per un'ora e poi con propilene gassoso ad 80°C per un'ora viene riempita con 1450 g di propilene liquido, la temperatura viene portata a 70°C. e vengono iniettati nell'autoclave 0.0255 g del catalizzatore preparato secondo la procedura sopra descritta, sospesi in 10 ml di esano. La polimerizzazione viene lasciata andare per 90 minuti. Il propilene residuo viene poi lasciato uscire e il polimero formato viene raccolto, lavato con vapore ad alta pressione per disattivare il catalizzatore e seccato in forno per 24 ore a 60°C. Le caratteristiche del polimero ottenuto sono riportate in Tab 2.

Tab 2

	viscosita intrinseca (dl/g)
cat ex 1	2.3
cat ex 2	2.1
cat ex 3	3.0
cat ex 4	3.5
cat ex 5	3.0
cat ex 6	2.1
cat ex 7	2.2
cat ex 8	0.8

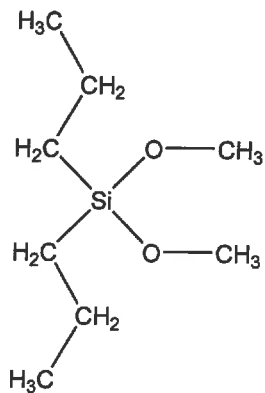
Composizioni catalitiche contenenti una serie di diversi composti di formula generale (II) sono stati anche sperimentati. Le Composizioni catalitiche ottenuti secondo il processo descritto sopra hanno la seguente composizione (% in moli basate sul peso totale del catalizzatore) MgCl₂ 75 % in moli; TiCl₄ 23% in moli; composto di formula (Ib) 1 % in moli; composti di formula (IIa-h) 1% in moli. In cui il composto di formula (Ib) ha la seguente struttura

GA  DISCO  
4

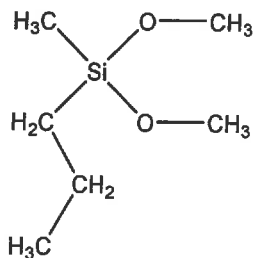


(Ib)

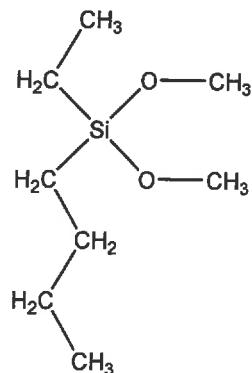
I composti di formula generale (II) hanno le seguenti strutture



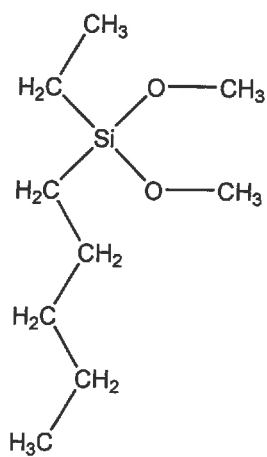
IIa



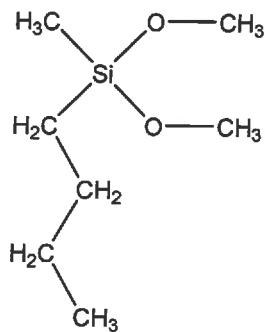
IIb



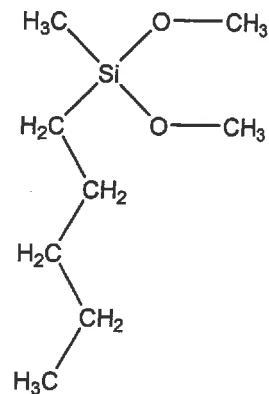
IIc



IIId

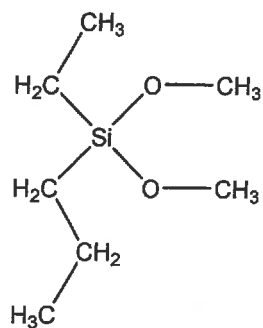


IIe

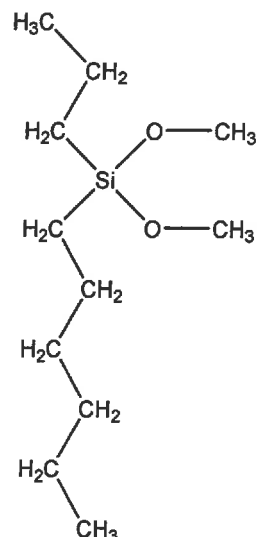


IIIf

Handwritten signatures and marks at the bottom of the page.



IIg



IIh

La polimerizzazione è stata eseguita secondo il processo descritto sopra e le analisi del polimero sono riportate in tab 3

Tab 3

	viscosità intrinseca (dl/g)
comp IIa	3.4
comp IIb	4.0
comp IIc	3.2
comp IId	2.6
comp IIe	3.9
comp IIf	3.9
comp IIg	3.5
comp IIh	3.4

Si chiede di stilare un set di rivendicazioni che tutelino al meglio l'invenzione.

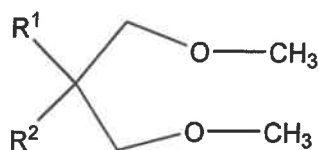
Il candidato può fornire argomentazioni a supporto delle scelte effettuate nello stilare le rivendicazioni.

[Handwritten signatures and initials]

D1

Nuove composizioni catalitiche per la polimerizzazione di alfa olefine in particolare propilene contengono (percentuali in moli rispetto al peso del catalizzatore):

70.0-80 %	cloruro di magnesio
20.0-28.0%	TiCl ₄
0.1-2.0 %	composto elettron donatore di formula (I)



(I)

In cui R¹ e R² uguali o differenti sono radicali alchilici lineari aventi da 1 a 6 atomi di carbonio.

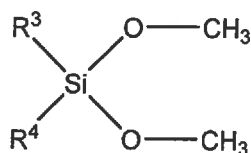
Il catalizzatore, quando usato in un processo di polimerizzazione di alfa olefine in particolare per polimerizzare il propilene, ha una attività considerevolmente alta (gpol/gcat).

I pesi molecolari dei polimeri ottenuti, espressi come viscosità intrinseca (IV) (misurata secondo ASTM D1795) vanno da 0.5 dl/g a 1.1 dl/g

D2

Composizione detergente ecologica indicata per il lavaggio a mano di piatti e stoviglie comprendente:

- 55-70% in moli di acqua di mare
- 20-25 % in moli di dodecilbenzensolfonato di sodio
- 5-20 % in moli di alchil etero solfato di sodio
- 1-5 % in moli un composto di formula (II)



(II)

[Handwritten signatures and marks]

In cui R^3 è un radicale alchilico lineare da 3 a 10 atomi di carbonio ed R^4 è un radicale alchilico lineare che va da 5 a 8 atomi di carbonio.

[Handwritten signatures and marks]