

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **606005**

2° Completivo del brevetto n. 560.712

- classe

C 08 f

U 103/B

Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano
Inventori designati: Giulio Natta e Dario Sianesi

Data di deposito: 25 marzo 1958

Data di concessione: 22 giugno 1960

Polimeri lineari a struttura regolare degli stiroli sostituiti
e procedimento per la loro preparazione

Il presente brevetto si riferisce a nuovi polimeri a struttura regolare di stiroli sostituiti, piú precisamente di stiroli sostituiti nel nucleo con atomi di fluoro, ed a un procedimento per ottenerli mediante impiego di catalizzatori metallorganici.

Nel brevetto principale e nel primo completivo sono stati descritti polimeri lineari aventi elevata regolarità di struttura, ottenuti per polimerizzazione di stiroli sostituiti nel nucleo e la loro preparazione mediante impiego di catalizzatori metallorganici.

Fra i polimeri ottenuti da derivati dello stirolo sostituiti nel nucleo, soltanto alcuni presentano una cristallinità elevata, una alta temperatura di fusione o conseguentemente un particolare interesse pratico. Infatti, mentre alcuni composti, quali l'ortometil-stirolo polimerizzano con lo impiego dei catalizzatori descritti nel brevetto principale, fornendo polimeri isotattici aventi elevata temperatura di fusione, il para - metil - stirolo ed il para - cloro - stirolo polimerizzano pure facilmente con gli stessi catalizzatori, ma forniscono polimeri che non cristallizzano.

In generale la presenza di sostituenti in posizione para non impedisce la polimerizzazione degli stiroli, ma impedisce la formazione di

polimeri cristallizzabili.

Notevoli difficoltà si incontrano poi per esempio nella polimerizzazione dell'o-clorostirolo, che, nelle condizioni in cui il p-clorostirolo polimerizza a polimeri di alto peso molecolare, fornisce soltanto polimeri a peso molecolare relativamente basso.

Noi abbiamo ora trovato che gli stiroli sostituiti con atomi di fluoro polimerizzano facilmente con i catalizzatori anzidetti, a differenza degli stiroli clorosostituiti, e forniscono generalmente polimeri che risultano altamente cristallini all'esame con i raggi X.

Ciò é vero in particolare per i polimeri dell'o. e p. fluorostirolo e per i polimeri di p - fluorostiroli sostituiti in orto con gruppi alchilici inferiori, per esempio del p - fluoro - o - metil- od o - etilstirolo. Nel caso dell'isomero m-fluoro-stirolo si ottiene un polimero a struttura regolare che tuttavia non risulta cristallizzabile.

Polimeri di stiroli contenenti atomi di fluoro nel nucleo sono stati descritti in precedenza, ma si tratta di polimeri che non hanno la struttura regolare di quelli che sono oggetto della presente invenzione. In particolare non sono mai stati descritti polimeri cristallizzabili di stiroli

fluorurati nel nucleo, ai quali é da attribuire struttura isotattica.

Abbiamo inoltre sorprendentemente trovato che i polimeri dei fluorostiroli suddetti, malgrado la minore simmetria della loro molecola, rispetto a quella del polistirolo, non solo cristallizzano bene, ma cristallizzano con maggior velocità fornendo prodotti di cristallinitá piú elevata di quella che si rileva normalmente nel caso del polistirolo isotattico.

Infatti, mentre nel caso dello stirolo la cristallinitá roentgenografica dei prodotti, ottenuti per polimerizzazione con catalizzatori metallorganici, si aggira normalmente sul 30-40%, raramente superando il 40%, nel caso invece dei fluorostiroli si sono osservate cristallinitá piú alte.

Per quanto riguarda la velocità di cristallizzazione si osserva che mentre per esempio un polistirolo amorfo, ottenuto per fusione e rapido raffreddamento di un polistirolo isotattico ottenuto per polimerizzazione stereospecifica, se viene poi ricotto ad una temperatura di 150° (ca. 80° inferiore a quella di fusione), richiede dei tempi dell'ordine di grandezza di un'ora affinché metà della parte isotattica cristallizzabile veramente cristallizzi, nel caso invece dei fluorostiroli, operando in condizioni corrispondenti, la cristallizzazione avviene in pochi secondi.

Dal punto di vista pratico, questa velocità di cristallizzazione risulta di importanza enorme.

Nel caso del polistirolo isotattico risulta infatti praticamente impossibile ottenere fibre od altri manufatti ad alta cristallinitá, se non ricorrendo a procedimenti complicati e costosi.

Lo stesso stampaggio per pressione, per iniezione od estrusione del polistirolo fuso non consente di ottenere polimeri ben cristallizzati se non mantenendo il manufatto lungo tempo nella forma in cui é stato preparato.

Una ricottura del manufatto fatta successivamente alla sua formazione, fuori della forma in cui é stato stampato, porta a distorsioni del manufatto stesso, a causa del minor volume specifico del polimero cristallino rispetto a quello amorfo.

Nel caso invece dei polimeri dei

fluorostiroli, é facile ottenere delle fibre orientate, usando gli stessi procedimenti attualmente adottati per materiali aventi simili temperature di fusione, quali il nylon ed il terilene. E' inoltre possibile ottenere con essi oggetti stampati, estrusi od iniettati usando la tecnologia usata per il polipropilene e per altri materiali termoplastici cristallini.

Un altro interessante aspetto della polimerizzazione stereospecifica dei fluorostiroli é che essa permette di ottenere polimeri cristallizzabili direttamente da miscele di diversi fluorostiroli isomeri.

Come si vedrá infatti negli esempi riportati, una miscela di fluorostiroli monomeri isomeri, ottenuta per deidrogenazione di una miscela di fluoroetilbenzoli isomeri (66% isomero orto; 19% para; 15% meta), fornisce per polimerizzazione stereospecifica un polimero cristallino la cui struttura, come si può vedere dai dati riportati nella tabella, é in parte diversa da quella del poli-orto-fluorostirolo, del quale viene invece conservato il reticolo cristallino.

Le distanze tra i piani reticolati ed il periodo di identitá lungo l'asse della fibra sono praticamente gli stessi per il poli-o-fluorostirolo e per il polimero ottenuto dalla miscela di fluorostiroli. Ciò corrisponde ad una uguale disposizione relativa delle molecole spiralizzate. Le intensitá relative dei vari riflessi osservati negli spettri dei due polimeri presentano invece sensibili differenze, giustificate solo pensando che nel caso del polimero ottenuto da miscele di fluorostiroli isomeri sia possibile l'accomodamento nel reticolo del polimero dell'orto fluorostirolo anche di unitá derivata da monomeri sostituiti con un atomo di fluoro in posizione para o meta.

Il fatto che per polimerizzazione di miscele di fluorostiroli isomeri si possano ottenere polimeri cristallizzabili pregiati, di caratteristiche analoghe a quelle dei polimeri ottenibili da monomeri puri, consente di ridurre notevolmente il costo dei prodotti.

Si possono infatti ottenere polimeri cristallini da miscele di monomeri preparate per esempio usando, come

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

intermedi, derivati del monofluorobenzolo ottenuti introducendo in esso gruppi alchilici, ossialchilici, acet-

lici, ecc. e sottoponendo poi gli intermedi a opportune trasformazioni.

TABELLA I 65

5	P.F.	Poli-o-fluorostirolo	Polimero da miscele di fluorostiroli isomeri	70																																
		Esempio 1	Esempio 5																																	
10	periodo di identità lungo l'asse della fibra	270 - 5°C	ca. 260°C	75																																
15		6,6 Å	6,65 ± 0,05 Å																																	
Spettro di polveri registrato con contatore di Geiger (Cu K α)																																				
20		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Intensità relat.</th> <th>d_{hkl}</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>f.f.</td> <td>11,1</td> </tr> <tr> <td>m.</td> <td>6,4</td> </tr> <tr> <td>m.f.</td> <td>5,6</td> </tr> <tr> <td>diffusa f.f.</td> <td>5,0</td> </tr> <tr> <td>m.f.</td> <td>4,2</td> </tr> <tr> <td>diffusa m.</td> <td>3,7</td> </tr> <tr> <td>diffusa m.</td> <td>3,2</td> </tr> </tbody> </table>	Intensità relat.	d _{hkl}	f.f.	11,1	m.	6,4	m.f.	5,6	diffusa f.f.	5,0	m.f.	4,2	diffusa m.	3,7	diffusa m.	3,2	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Intensità relat.</th> <th>d_{hkl}</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>d.d.</td> <td>11,1</td> </tr> <tr> <td>d.d.</td> <td>6,4</td> </tr> <tr> <td>m.f.</td> <td>5,6</td> </tr> <tr> <td>diffusa f.f.</td> <td>5,0</td> </tr> <tr> <td>m.</td> <td>4,2</td> </tr> <tr> <td>diffusa m.</td> <td>3,7</td> </tr> <tr> <td>diffusa m.</td> <td>3,2</td> </tr> </tbody> </table>	Intensità relat.	d _{hkl}	d.d.	11,1	d.d.	6,4	m.f.	5,6	diffusa f.f.	5,0	m.	4,2	diffusa m.	3,7	diffusa m.	3,2	80
Intensità relat.	d _{hkl}																																			
f.f.	11,1																																			
m.	6,4																																			
m.f.	5,6																																			
diffusa f.f.	5,0																																			
m.f.	4,2																																			
diffusa m.	3,7																																			
diffusa m.	3,2																																			
Intensità relat.	d _{hkl}																																			
d.d.	11,1																																			
d.d.	6,4																																			
m.f.	5,6																																			
diffusa f.f.	5,0																																			
m.	4,2																																			
diffusa m.	3,7																																			
diffusa m.	3,2																																			
25				85																																
30		(f.f. = fortissima, m = media, m.f. = media forte)		90																																

Così introducendo nel fluorobenzolo ad esempio dei gruppi etilici e poi deidrogenando, si ottiene una miscela di isomeri, che può essere prevalentemente costituita da orto-fluorostirolo contenendo però anche gli altri isomeri.

E' anche possibile ottenere miscele di fluorostiroli polimerizzabili a polimeri isotattici, attraverso le seguenti operazioni:

1) alchilazione del fluorobenzolo con etilene e separazione per rettifica di una miscela di monoetil-fluorobenzoli;

2) deidrogenazione catalitica parziale degli etil-fluorobenzoli e fluorostiroli;

3) polimerizzazione della miscela di fluorostiroli nelle condizioni sopra indicate.

E' interessante osservare che non è necessario separare i fluorostiroli dai fluoro-etilbenzoli rimasti inalterati, prima della polimerizzazione. Infatti, nella polimerizzazione della miscela, i fluoro-etilbenzoli rimangono inalterati e sono facil-

mente separabili per semplice filtrazione dai polimeri, che sono per la maggior parte cristallini.

I fluoroetilbenzoli, dopo eventuale eliminazione del polimero amorfo, eventualmente in esso disciolto, possono essere rinviati alla deidrogenazione per la produzione di fluorostiroli.

Si evita così, attraverso il riciclo degli etil-fluorobenzoli inalterati dopo polimerizzazione, una separazione dei fluorostiroli dagli etil-fluorobenzoli, che sarebbe molto onerosa.

I polimeri degli stiroli sostituiti nel nucleo con atomi di fluoro hanno il vantaggio di presentare temperature di fusione più alte di quella del polistirolo, ma non così alte come quella del polimetilstirolo isotattico. Ciò consente una più facile lavorabilità con le tecnologie note per altre materie plastiche, operando a temperature alle quali tali polimeri sono ancora termicamente stabili.

I polifluorostiroli presentano inoltre, soprattutto quelli polisostituiti,

95
100
105
110
115
120

interesse, o a causa della loro minore infiammabilità rispetto al polistirolo ed agli altri polimeri idrocarburici.

5 I catalizzatori impiegabili per la polimerizzazione dei fluorostiroli ad alti polimeri lineari di struttura regolare sono quelli già indicati nel brevetto principale e nel primo completivo per la polimerizzazione di altri monomeri vinilaromatici, e cioè

10 quelli ottenuti da composti metallorganici di metalli del 2° e 3° gruppo del sistema periodico, specie dell'alluminio e del berillio, e da composti, specie cloruri, di metalli di transizione, in particolare del titanio e del vanadio, come per esempio $TiCl_3$, $TiCl_4$, VCl_4 , o loro miscele.

20 La polimerizzazione è condotta di preferenza in presenza di un solvente idrocarburico inerte, per esempio benzolo, a temperature fra 30° e 80° C.

25 I prodotti di polimerizzazione contengono in generale piccole quantità di polimero amorfo solubile in solventi come l'acetone o l'etere etilico, ed il resto è costituito da polimeri altamente cristallini, insolubili.

30 Una eccezione è, come abbiamo indicato, il polimero del m-fluorostirolo che è notevolmente solubile in vari solventi e non risulta cristallizzabile neanche dopo prolungata ricottura.

35 E' da ritenere tuttavia che anche questo polimero abbia una struttura lineare, regolare.

Esempio 1

45 In un palloncino di vetro da 250 cc fornito di agitatore in vetro ed imbuto gocciolatore, adattato in modo da essere mantenuto in atmosfera di gas inerte ed immerso in bagno regolato alla temperatura di 70°, si

50 introducono, in atmosfera di azoto secco, 0,5 g di $TiCl_4$ disciolti in 20 cc di benzolo.

A questi si aggiungono per gocciolamento, in un intervallo di tempo di circa 2 minuti, 20 cc di benzolo contenenti in soluzione 0,90 g di trietilalluminio; subito dopo si introducono nel pallone 20 g di parafluoro stirolo.

55 Dopo 24 ore si interrompe la rea-

ione per aggiunta di un eccesso di alcool metilico, che decompone il catalizzatore presente e coagula il polimero formato. Il polimero, separato per filtrazione dalla soluzione, viene lavato con altro metanolo e liberato dalle tracce di sali inorganici contenuti, per digestione con metanolo ed acido cloridrico.

Il polimero viene poi sottoposto ad estrusione con acetone.

Al termine della estrazione si recuperano dall'acetone, per precipitazione con metanolo, 1,5 g di polimero amorfo a basso peso molecolare. Come residuo all'estrazione acetonica si ottengono 14,1 g di poli-para-fluorostirolo cristallino, corrispondente ad una resa del 70% sul monomero introdotto. Tale polimero risulta insolubile in metil-etil-chetone, etere e benzolo, solubile a caldo in tetralina.

La viscosità intrinseca, determinata in soluzione di tetralina a 100° è di 1,2.

Ai raggi X il polimero appare altamente cristallino e si può determinare un periodo di identità lungo l'asse della fibra di 8,3 Å.

Le distanze tra i piani reticolari corrispondenti ai riflessi che compaiono in uno spettro di polveri preso con contatore di Geiger risultano dhkl 8,9; 6,0; 5,3; 4,9; 3,9 Å.

Il punto di fusione (completa scomparsa della cristallinità) determinato con microscopio polarizzatore è tra 275 e 280° C.

Esempio 2

105 In una apparecchiatura di reazione simile a quella descritta nell'esempio precedente, si introducono, a 40° e in atmosfera di azoto, 0,90 g di VCl_4 e 0,33 g di $TiCl_4$ disciolti. A questi si aggiungono lentamente e sotto agitazione, 1,4 g di alluminio trietile disciolti in 10 cc di benzolo e poi 20 g di o-fluoro-stirolo. Dopo 24 ore si interrompe la reazione e si ottengono, con i metodi usuali, 6,8 g di polimero, insolubile in acetone, metiletilchetone, etere, n-eptano e benzolo, solubile a caldo in tetralina. La viscosità intrinseca, determinata a 10°, in soluzione di tetralina risulta di 2,3.

I fotogrammi con i raggi X mo-

120

strano un'alta cristallinitá, a cui corrispondono con le piú intense difrazioni piani aventi distanze reticolari $d_{hkl} = 11,1; 5,6; 5,0; 4,2$ A.

5 Il periodo di identitá lungo l'asse della fibra risulta di 6,6 A

La temperatura di fusione é di 270-5°C.

10

Esempio 3

Nell'apparecchiatura di reazione dell'esempio precedente si introducono, alla temperatura di 40°C e sotto atmosfera di azoto, 0,30 g di $TiCl_3$ in polvere, in sospensione in 10 cc di benzolo, 0,22 g di alluminio trietile disciolti in 10 cc di benzolo e 20 g di p-fluoro-o-metilstirolo. Dopo 14 ore di reazione a 40°C, l'aggiunta di un eccesso di alcool metilico coagula il polimero formatosi, che viene separato, lavato ed estratto secondo i procedimenti giá descritti.

Si ottengono 0,5 g di polimero amorfo solubile in acetone e 8,2 g di poli-p-fluoro-o-metilstirolo cristallino, insolubile all'ebollizione in etere, metiletchetone, benzolo, n-eptano e solo parzialmente solubile, dopo prolungato trattamento, in tetralina all'ebollizione.

35 Ai raggi X il polimero dimostra una alta cristallinitá. I piani di diffrazione piú intensa corrispondono alle distanze reticolari $d_{hkl} = 9,5; 7,3; 6,3; 5,1$ A.

Al microscopio polarizzatore con piastra riscaldante si osserva ancora cristallinitá ad una temperatura di 360-370°C.

45 Il punto di fusione risulta di poco superiore.

Esempio 4

50 In una apparecchiatura di reazione simile a quella precedentemente descritta, mantenuta a 70°C per immersione in bagno termostatico, si introducono, in atmosfera di azoto secco, 1,0 g di VCl_4 e 0,33 g di $TiCl_4$, disciolti in 30 cc di benzolo. Ad essi si aggiungono per lento gocciolamento, sotto agitazione, 1,42 g di $Al(C_2H_5)_3$ in soluzione di 20 cc

di benzolo. Terminata la preparazione del catalizzatore, si introducono nel recipiente di reazione 18 g di m-fluoro-stirolo e si lascia progredire la polimerizzazione per 7 ore sempre alla temperatura di 70°C.

La reazione viene interrotta mediante aggiunta di un eccesso di alcool metilico, che decompone il catalizzatore presente e coagula il polimero formato. Dopo i normali processi di purificazione ed essicca-mento, si ottengono 17,2 g di polim-fluorostirolo. Il polimero risulta parzialmente 55% solubile in etere etilico e completamente solubile in acetone, metiletchetone, benzolo, toluolo, tetralina. La viscositá intrinseca, determinata in toluolo a 30°C sulla frazione totale risulta di 2,7.

Il polimero, anche dopo prolungate ricotture a temperature comprese tra 100 e 150°C, risulta amorfo all'esame con i raggi X.

Esempio 5

In un pallone di vetro da 250 cc, munito di agitatore in vetro e di imbuto gocciolatore graduato per la misura e l'introduzione dei reagenti, adattato in modo da poter essere mantenuto in atmosfera di gas inerte ed immerso in un bagno termostatico regolato a 40°C, si introducono, sotto azoto, 1,0 g di VCl_4 e 0,33 g di $TiCl_4$ disciolti in 10 cc di una miscela di fluoro etilbenzoli isomeri, la cui composizione risulta costituita dal 66% di isomero orto, 19% di isomero para e 15% di isomero meta.

Ad essi si aggiungono, sotto agitazione, 1,43 g di $Al(C_2H_5)_3$ disciolti in 60 cc di prodotto ottenuto per deidrogenazione (condotta a 500-550°C su catalizzatore a base di Fe_2O_3 e in presenza di vapore d'acqua) di una miscela di fluoro-etil-benzoli isomeri di composizione analoga a quella prima riportata. Il prodotto di deidrogenazione é stato distillato, per separare piccole quantitá di composti volatili e di umiditá, e piccole quantitá di prodotti piú altobollenti.

Il prodotto della deidrogenazione cosí depurato ha numero di Iodio - 63, corrispondente ad un contenuto in

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

peso di circa il 30% di fluorostiroli isomeri, un intervallo di distillazione compreso fra 120 e 141° C sotto 755 mm, e un indice di rifrazione $n_D^{15} = 1,4982$.

Si lascia procedere la polimerizzazione per 14 ore, sempre alla temperatura di 40°, e poi si interrompe la reazione mediante aggiunta di un eccesso di alcol metilico.

Si separano 9,20 g di polimero solido, corrispondenti ad una resa di conversione di circa il 50% sul monomero inizialmente introdotto e si recuperano, dal liquido residuo, dopo eliminazione dell'eccesso di alcol metilico mediante lavaggio con acqua e per distillazione, 58 g di una miscela di fluoroetilbenzoli e fluorostiroli isomeri.

Il polimero prodotto, sottoposto ad estrazione con acetone, risulta costituito da una frazione minore solubile in acetone, che risulta amorfa ai raggi X anche dopo prolungate ricotture a temperature comprese tra i 100 e 200°. La viscosità intrinseca di questa frazione di polimero risulta, in toluolo a 30°, di 1,30. La frazione principale, insolubile in acetone, risulta insolubile anche in metiletiletone, rigonfiabile in benzolo e solubile a caldo in tetralina. La viscosità intrinseca, determinata in tetralina a 100°, risulta di 2,94.

Quest'ultima frazione, all'esame con i raggi X risulta parzialmente cristallina. Dopo ricottura di 1,5 ore a 20° C, la cristallinità aumenta. La temperatura corrispondente alla scomparsa completa della cristallinità, determinata al microscopio polarizzatore, è di circa 260°.

All'esame del polimero con i raggi X, si può determinare un periodo di identità lungo l'asse della fibra di $6,65 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

Le distanze tra i piani reticolari corrispondenti ai riflessi che compaiono in uno spettro dei polimeri, preso con contatore di Geiger, risultano $d_{hkl} - 11,1; 5,6; 5,0; 4,2; 3,7 \text{ \AA}$.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di alti polimeri lineari a struttura regolare degli stiroli sostituiti, secon

do il brevetto principale, caratterizzato dal fatto che si impiegano come monomeri stiroli o alchilstiroli sostituiti nel nucleo con uno o più atomi di fluoro.

2. Procedimento come da rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione del monomero fluorostirolico è condotta in presenza di alchil-derivati aromatici contenenti uno o più atomi di fluoro legati al nucleo.

3. Procedimento come da rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che si usa nella polimerizzazione una miscela di fluorostiroli con fluoroetilbenzoli, quale ottenuta nella parziale deidrogenazione di questi ultimi.

4. Polimeri vinilaromatici ad alto peso molecolare o di elevata regolarità di struttura, contenenti uno o più atomi di fluoro legati nei nuclei aromatici.

5. Polimeri come da rivendicazioni precedenti costituiti da unità monomeriche di stiroli sostituiti nel nucleo con uno o più atomi di fluoro.

6. Polimeri come da rivendicazione 4 costituiti da unità monomeriche di stiroli sostituiti nel nucleo con gruppi alchilici inferiori e con uno o più atomi di fluoro.

7. Polimeri come da rivendicazioni 4 e 5 costituiti da unità monomeriche di o-fluorostirolo o p-fluorostirolo e caratterizzati dall'essere facilmente cristallizzabili, e da una temperatura di fusione superiore a 270° C.

8. Polimeri come da rivendicazione 4 e 5, costituiti da unità monomeriche di n-fluorostirolo e caratterizzati dall'essere lineari, amorfi, e solubili nei solventi più comuni.

9. Polimeri come da rivendicazioni 4 e 6 costituiti da unità monomeriche di p-fluoro-o-metilstirolo, e caratterizzati dall'essere facilmente cristallizzabili, insolubili nei più comuni solventi, e da una temperatura di completa fusione superiore a 360° C.

10. Polimeri come da rivendicazione 4 costituiti da unità monomeriche di diversi idrocarburi stirolici sostituiti nel nucleo con atomi di fluoro.

11. Polimeri come da rivendicazioni 4 e 10 costituiti da unità mono-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

meriche dei 3 monofluorostiroli isomeri, caratterizzati da una almeno parziale cristallizzabilità.

5 12. Polimeri come da rivendicazione precedente costituiti in prevalenza da unità monomeriche di o-fluorostirolo, e caratterizzati dal-

l'essere cristallizzabili, con una temperatura di completa fusione superiore a 250° C.

13. Manufatti, come fili, fogli, oggetti stampati od estrusi ottenuti da e contenenti i polimeri di cui alle precedenti rivendicazioni.

15

10

20

Prezzo L. 200