

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE

INDUSTRIALE

623139

1° completo al brevetto n. 599950  
— classe

C 08 f

U 227/A

MONTECATINI Soc. Generale per la Industria Mineraria e Chimica  
a Milano

Inventori designati: Giulio Natta, Mario Peraldo e Mario Farina

Data di deposito: 21 marzo 1959

Data di concessione: 7 luglio 1961

Polimeri ad alta regolarità di struttura e procedimento per la loro  
preparazione da monomeri contenenti un doppio legame interno

Il presente brevetto si riferisce a polimeri ad alta regolarità di struttura ottenuti da certi monomeri insaturi contenenti un doppio legame interno ed a un procedimento per prepararli. Nel brevetto principale è stata descritta la sintesi di polimeri aventi elevata regolarità di struttura, partendo da monomeri della formula generale  $R^{II} R^I C = CR^{III} R^{IV}$ , capaci di presentarsi in due forme isometriche cis e trans, che per polimerizzazione forniscono catene macromolecolari con unità monomeriche che contengono nella catena principale due atomi di carbonio terziario capaci quindi di sussistere ciascuno in due forme diastereoisomere (speculari, non sovrapponibili).

Nel brevetto stesso si erano riportati, come esempi di polimeri del tipo suddetto, quelli derivati da monomeri  $DHC = CHR^I$ , e particolarmente da  $DHC = CH-CH_3$ ,  $\alpha$ -deutero- $\beta$ -metil-etilene.

Tali polimeri sono stati ottenuti con catalizzatori (ad esempio  $TiCl_3$  e alluminio alchili) che sono stereospecifici nella polimerizzazione isotattiva di idrocarburi contenenti un doppio legame vinilico.

Tali catalizzatori non sono però in generale capaci di polimerizzare nelle stesse condizioni in modo stereospecifico monomeri alifatici contenenti atomi di ossigeno.

Si è ora trovato che polimeri ad elevata regolarità di struttura possono essere ottenuti anche da monomeri della stessa formula generale ma ossigenati, in cui  $R^{II}$  eguale  $R^{III}$  eguale H ed  $R^I$  è un radicale idrocar-

burico alifatico, cicloalifatico o aromatico contenente da 1 a 10 atomi di carbonio, e  $R^{IV}$  è un radicale diverso da  $R^I$ , in particolare un gruppo  $OR^V$ , dove  $R^V$  è un radicale idrocarburico uguale o diverso da  $R^I$ , qualora si usi per la polimerizzazione uno degli stereoisomeri (per esempio quello trans) ad alto grado di purezza e si impieghino catalizzatori stereospecifici la cui attività non è impedita da composti contenenti atomi di ossigeno etero. L'elevata regolarità di struttura di questi polimeri è dovuta al fatto che gli atomi di carbonio del tipo

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ \rightarrow C \rightarrow \end{array},$$
 presenti nelle macromolecole del

polimero hanno fra loro, almeno per lunghi tratti della catena, la medesima configurazione sterica, e così pure presentano configurazione identica fra loro gli atomi

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ \rightarrow C \rightarrow \\ | \\ OR' \end{array}$$
 (struttura di diastereoisomere)

di carbonio del tipo (struttura di diastereoisomere).

Prima d'ora non erano stati descritti polimeri isotattici di monomeri con doppio legame interno e nemmeno polimeri di-isotattici di monomeri non idrocarburici.

Come abbiamo indicato, per arrivare a un polimero avente questa elevata regolarità-

tà di struttura è necessario partire da una delle forme stereoisomere del monomero previamente separata con metodi fisici noti dall'altra forma.

5 Se invece si polimerizzano miscele dei due stereoisomeri, si arriva in generale a polimeri di struttura irregolare, aventi caratteristiche diverse, a seconda della composizione delle miscele usate.

10 Da miscele che si avvicinano ad un rapporto 1:1 dei due isomeri, si ottengono polimeri a strutture steriche disordinate e quindi amorfi.

15 La struttura di-isotattica conferisce ai polimeri che la posseggono una regolarità di struttura che è condizione necessaria perchè essi possano assumere allo stato solido una struttura cristallina. Questo non significa però che i polimeri, ottenuti dalla forma cis e dalla trans separata da miscele di monomeri del tipo indicato siano sempre capaci di cristallizzare entrambi facilmente.

20 I polimeri ottenuti da ciascuna delle due forme sono fra loro diastereoisomeri, l'uno del tipo eritro-, l'altro del tipo treo-di-isotattico: come tali hanno strutture fra loro diverse, con diverso orientamento relativo di gruppi laterali, i cui ingombri sterici possono presentare impedimenti diversi alla cristallizzazione.

25 Si è infatti osservato che in generale uno solo dei due diastereoisomeri cristallizza facilmente: ciò può trovare una spiegazione, ad esempio, nel fatto che, qualora la catena polimerica venga avvolta in un'elica ternaria del tipo del polipropilene isotattico ed i gruppi laterali siano piuttosto ingombranti, la struttura treo-di-isotattica è molto meno impedita di quella eritro-di-isotattica.

30 L'esame degli spettri infrarossi dei polimeri ottenuti dalla forma cis e dalla forma trans sostanzialmente pure indica che si tratta di prodotti diversi fra loro e diversi dai polimeri ottenuti da miscele delle due forme, i quali ultimi presentano spettri intermedi fra quelli dei polimeri ottenuti dalle due forme sostanzialmente pure.

35 L'esame ai raggi X effettuato su un polimero contenente dei gruppi laterali di rilevante ingombro sterico rivela cristallinità generalmente per uno solo dei due polimeri ottenuti dalle due forme stereoisomere, quello ottenuto dalla forma trans.

40 I monomeri della formula generale anzidetta, che possono dare polimeri di questo tipo, possono essere considerati come 1-alchenil-eteri oppure 1-alchil- (oppure cicloalchil-, o aril-) 2-alcossi (oppure ciclo-alcossi

o arilossi-) etileni, e fra essi citiamo: 1-metil-2-metossi-etilene (propenil-metil etere); 1-metil-2-isopropossi-etilene; 1-metil-2-butossi-etilene; 1-metil-2-isobutossi-etilene; 1-etil-2-butossi-etilene (1-butenil-butil etere), ed altri omologhi superiori con costituenti R ed R' alifatici; inoltre gli alchil-fenossi-etileni, in cui  $R = CH_3, C_2H_5,$  e i corrispondenti derivati con gruppi fenilici variamente costituiti; altri possibili monomeri di questo tipo sono quelli in cui R' è un alchile o un arile ed R un arile, per esempio il fenil-metossi-etilene ed i suoi omologhi superiori.

65 Nel caso in cui R e R' siano dei gruppi alifatici, conviene che essi contengano un numero piccolo di atomi di C poichè in questi casi risulta più facile la separazione dei due stereoisomeri con metodi fisici.

70 Nel caso che si desideri produrre dei polimeri ad elevata temperatura di fusione, è preferibile che, nei polimeri ad elevato grado di regolarità sterica, R' sia costituito da un gruppo metilico oppure da un gruppo alchilico ramificato e preferibilmente simmetrico (ad esempio isobutilico, propilico secondario, neopentilico).

75 I monomeri del tipo  $R-CH = CH-OR'$ , si ottengono in genere come miscele dei due isomeri cis e trans, in rapporti diversi a seconda dei metodi usati e dell'equilibrio fra le due forme. La polimerizzazione di tali miscele porta in generale alla formazione di prodotti amorfi, anche nel caso che si usino catalizzatori che risultino stereospecifici nel caso che si impieghi uno degli stereoisomeri puri.

80 Noi abbiamo però trovato il modo di trasformare totalmente una miscela di monomeri stereoisomeri in un polimero cristallino o cristallizzabile.

85 Ciò può essere ottenuto separando gli stereoisomeri fra loro con processi fisici ad esempio rettifica, cristallizzazione, cromatografia ecc. e riciclando l'isomero non richiesto, dopo avergli fatto subire un processo di isomerizzazione termico o catalitico, che porti la composizione della miscela a valori vicini a quelli di equilibrio termodinamico fra i due isomeri.

90 Nel caso del 1 metil 2-isobutossi-etilene, volendo ad esempio ottenere solo la forma trans (p.eb. 118-118,5° a p. atmosferica) si può con un sistema continuo o discontinuo separare le forme cis e trans fra loro con una colonna di rettifica, far passare i vapori della forma cis (p.eb. 110-111°C) ottenuti in testa alla colonna stessa attraverso un forno riscaldato a 300°C per convertirli in una miscela cis-trans a rapporto 70-30

e mandare infine questa alla colonna di rettificata. Con opportuno dimensionamento dell'impianto, si può in questo modo convertire la miscela cis-trans nella sola forma trans al grado di purezza desiderato, che può venir polimerizzata a polimero di-isotattico cristallino o cristallizzabile.

Mentre la miscela di partenza dei due stereoisomeri, polimerizzata direttamente, avrebbe fornito un polimero amorfo, è possibile con questo metodo trasformarla in un polimero cristallino ad elevata temperatura di fusione, avente proprietà pregiate, quale ad esempio quella di fornire fibre orientabili per stiro, con proprietà interessanti come fibre tessili.

Come catalizzatori stereospecifici nella polimerizzazione dei monomeri in questione, possono essere usati quelli che risultano molto stereospecifici nella polimerizzazione degli eteri vinilici a polimeri isotattici, già indicati in altri brevetti della richiedente.

Possono essere usati per esempio dei composti di metalli polivalenti altamente elettropositivi, ed aventi piccolo diametro ionico quali Al, Be ecc., composti aventi proprietà intermedie tra quelli (ad esempio i metallo-alchili) agenti come catalizzatori di polimerizzazione con meccanismo anionico e quelli (quali gli alogenuri di tali metalli) agenti con meccanismo tipicamente cationico. Catalizzatori con tali proprietà intermedie sono ad esempio gli alluminio monoclorodialchili, gli alluminio dicloromonochlorodialchili o loro miscele. Anche certi composti di metalli di transizione aventi attività cationica ridotta rispetto a quella degli alogenuri puri possono agire come catalizzatori stereospecifici quando vengano usati a temperature molto basse.

In generale la polimerizzazione risulta tanto più stereospecifica quanto più bassa è la temperatura di polimerizzazione, per cui conviene operare a temperature comprese tra  $-30^{\circ}$  e  $-120^{\circ}\text{C}$ .

Si opera generalmente in presenza di solventi, che possono essere idrocarburi non polimerizzabili (ad esempio paraffinici, naftenici, aromatici). I polimeri cristallini o cristallizzabili così ottenuti sono termoplastici e dopo fusione possono essere ricottuti allo stato solido cristallino in modo più o meno completo a seconda della durata del processo di ricottura. In molti casi il polimero portato a temperatura notevolmente superiore alla temperatura di fusione fornisce per rapido raffreddamento un polimero amorfo. Il prodotto amorfo così ottenuto (per tempera) mantiene però la configurazione di-isotattica ed infatti può

ricristallizzare se riscaldato per un tempo sufficiente ad una temperatura di qualche decina di gradi inferiore a quella di fusione. La cristallizzazione può risultare favorita dalla presenza di piccole quantità di sostanze aventi proprietà solventi o rigonfianti per il polimero. I polimeri cristallini possono essere usati come materiali plastici usando i normali processi di pressofusione, iniezione, estrusione laminazione, eccetera.

I polimeri più cristallini, quali possono essere ottenuti per polimerizzazione di un monomero molto ricco nella forma trans ed eventualmente liberati dalle frazioni stericamente meno pure e meno altofondenti mediante estrazione con solventi, possono essere impiegati per la produzione di fibre tessili mediante estrusione allo stato fuso. A tale scopo è preferibile usare polimeri aventi viscosità intrinseca, misurata in toluolo a  $30^{\circ}\text{C}$ , compresa fra 0,5 a 2,5.  $100\text{ cm}^3/\text{g}$ .

Tali fibre possono essere orientate per stiro e rese più cristalline mediante ricottura sotto tensione.

Fibre possono essere anche ottenute sciogliendo il polimero in adatto solvente volatile (ad esempio benzolo, solfuro di carbonio) in modo da ottenere soluzioni molto viscosi che possono essere estruse da adatte filiere e separate dal solvente mediante evaporazione oppure coagulazione con un liquido che sciogla il solvente, ma non il polimero (ad esempio metanoio).

Possono essere impiegate in pratica anche miscele meccaniche di polimeri ottenuti separatamente dai due stereoisomeri. Queste miscele allo stato solido sono eterogenee e presentano cristallinità se almeno una delle specie polimeriche è cristallina.

Possono trovare applicazione nel campo degli elastomeri polimeri amorfi ed i copolimeri amorfi delle due forme stereoisomere (stereo-copolimeri). In generale risultano amorfi tutti i copolimeri statistici contenenti più del 25% del componente cis.

#### ESEMPIO 1

1.8 g di 1-metil-2-metossi-etilene (propetil metiletero a p.eb. ( $760\text{ mm}$ )  $48.3-48.4^{\circ}\text{C}$ , contenente oltre il 96% di forma trans, (determinata per analisi nell'infrarosso), viene polimerizzato a  $-70^{\circ}\text{C}$  in atmosfera inerte e in ambiente anidro, usando come catalizzatore 0.2 g di Al ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Cl e come solvente toluolo anidro ( $30\text{ cm}^3$ ).

Il monomero viene aggiunto in 1 h e la reazione viene prolungata per 15 h.

La soluzione viene versata in  $200\text{ cm}^3$  di

metanolo; si ha immediata precipitazione del polimero che viene lavato con metanolo ed essiccato.

Si ottengono g 1.45 di polimero solido, oltre a 0.35 g di olii, recuperati per distillazione dei solventi.

Il polimero si presenta cristallino all'esame coi raggi X (vedi figura 1 diagramma inferiore: spettro di polveri (Cu K $\alpha$ ) registrato con contatore Geiger) ed ha un punto di fusione di circa 200°C (al microscopio polarizzatore).

Lo spettro infrarosso è riportato nella figura 2, linea tratteggiata.

Il polimero grezzo presenta una viscosità intrinseca, determinata in toluolo a 30°C, di 0,418. 100 cm<sup>3</sup>/g.

#### ESEMPIO 2

Si opera come in 1, ma con 1.3 g di 1-metil-2-metossi-etilene p.eb. 44.7-44.8°C a 764 mm, contenente circa il 90% di forma cis.

Si ottengono 0.8 g di polimero solido e 0.3 g di olii. Il polimero risulta amorfo coi raggi X, (figura 1, diagramma superiore) e presenta uno spettro infrarosso (figura 2 linea continua) diverso da quello del polimero riportato nell'esempio 1.

Viscosità intrinseca in toluolo a 30°C: 0.44.100 cm<sup>3</sup>/g.

#### ESEMPIO 3

Si opera come in 1, ma con 2,3 g di 1-metil-2-metossi -etilene p.eb. 46.1-46.3°C a 760 mm, contenente circa il 50% di forma cis.

Si ottengono 1.8 g di polimero solido e 0.27 g di olii.

Il polimero è amorfo ai raggi X e mostra uno spettro infrarosso diverso da quelli dei polimeri riportati in 1 e 2. (Figura 2, linea a tratti e punti).

Viscosità intrinseca a 30°C = 0.535.100 cm<sup>3</sup>/g.

#### ESEMPIO 4

Si opera come in 1, ma con 3.9 g di 1-metil-2-metossi-etilene contenente oltre il 90% di forma trans, e con 0.1 g di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl.

Si ottengono g 3.0 di polimero bianco cristallino e g 0,27 di olii.

Viscosità intrinseca di toluolo a 30°C del polimero grezzo 0.28.100 cm<sup>3</sup>/g.

Il polimero viene frazionato mediante estrazione con solventi;

le frazioni ottenute sono le seguenti:

	% in peso		[ $\eta$ ] in toluolo a 30°C	
sol. in acetone a freddo	26.5	solido, cristall.	0.24	65
sol. in acetone bollente	31.0	» »	0.33	
insol. in acetone bollente	42.5	» »	0.33	70

#### ESEMPIO 5

Si opera come in 1, ma con 1.62 g di 1-metil-2-butossietilene p.eb. 127-127.1°C a 764 mm, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4143, contenente il 97% di forma trans.

Si ottengono 1.50 g di polimero solido che si mostra cristallino all'esame coi raggi X. Viscosità intrinseca in toluolo a 30°C: 0,79.100 cm<sup>3</sup>/g.

Lo spettro infrarosso è riportato in Figura 3, linea tratteggiata.

#### ESEMPIO 6

Si opera come in 1, ma con 1.7 g di 1-metil-2-butossietilene p.eb. 120.8°C a 768 mm, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4126, contenente oltre al 94% di forma cis. Si ottengono 1.50 g di polimero amorfo, il cui spettro infrarosso (Figura 3 linea continua) è diverso da quello del polimero ottenuto secondo l'esempio 5.

Viscosità intrinseca in toluolo a 30°C: 0,68.100 cm<sup>3</sup>/g.

#### ESEMPIO 7

Si opera come in 1, ma con 3,05 g di 1-metil-2-isobutossietilene p.eb. 117,7-118,0° a 760 mm, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4099, contenente il 91% di forma trans.

Si ottengono g 3,0 di polimero solido che risulta cristallino all'esame ai raggi X. (Figura 4, diagramma inferiore). Lo spettro infrarosso è riportato in Figura 5, linea tratteggiata.

Il polimero ha punto di fusione superiore a 180°C. Il prodotto grezzo viene sottoposto ad estrazione con solventi ottenendo

	% in peso		[ $\eta$ ] in toluolo a 30°	
le seguenti frazioni:				
sol. in acetone bollente	1,5	olio	n.d.	
sol. in metil etil chetone freddo	2.0	»	n.d.	120

623139

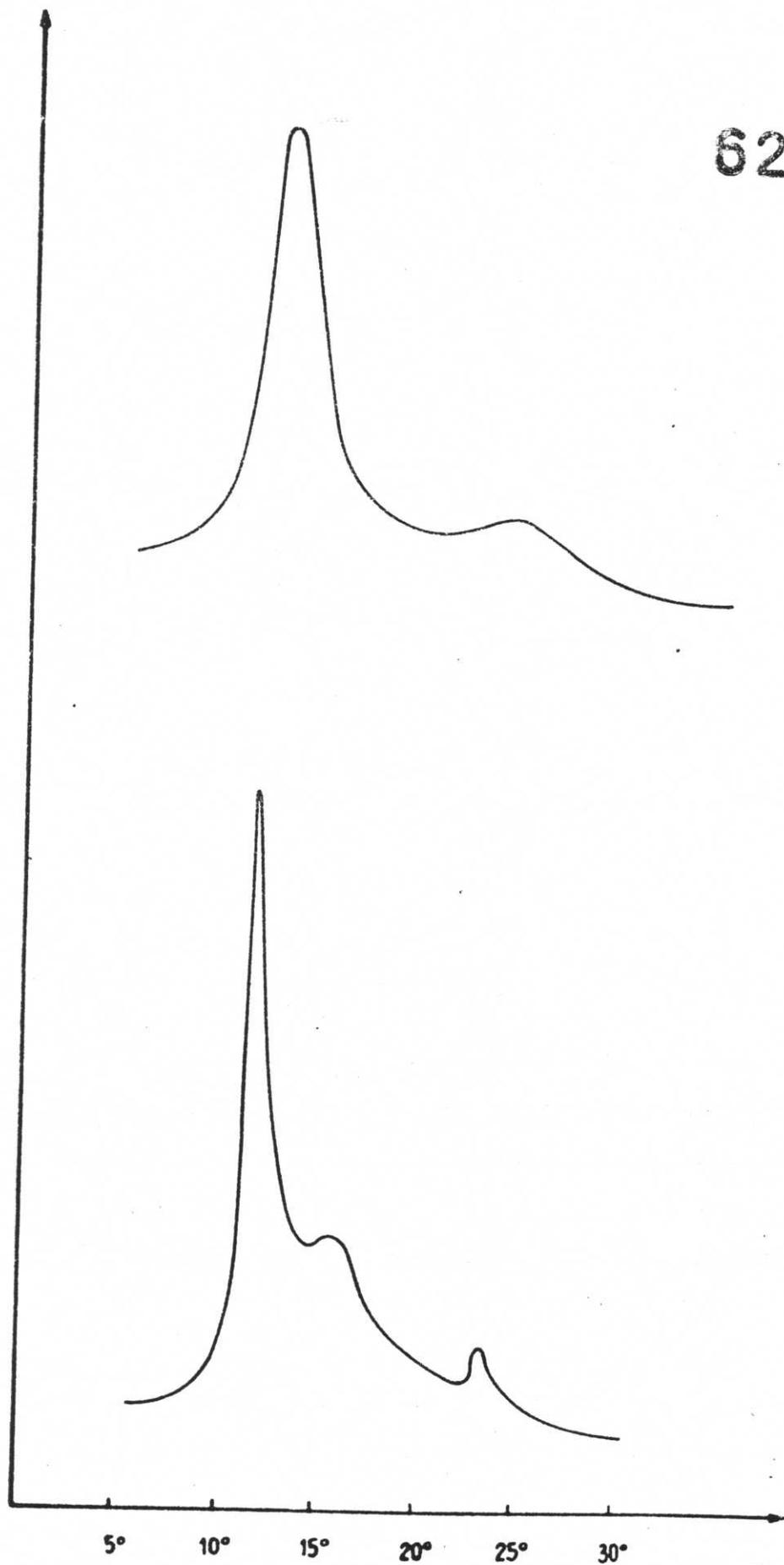


FIG. 1

$2\theta$

623139

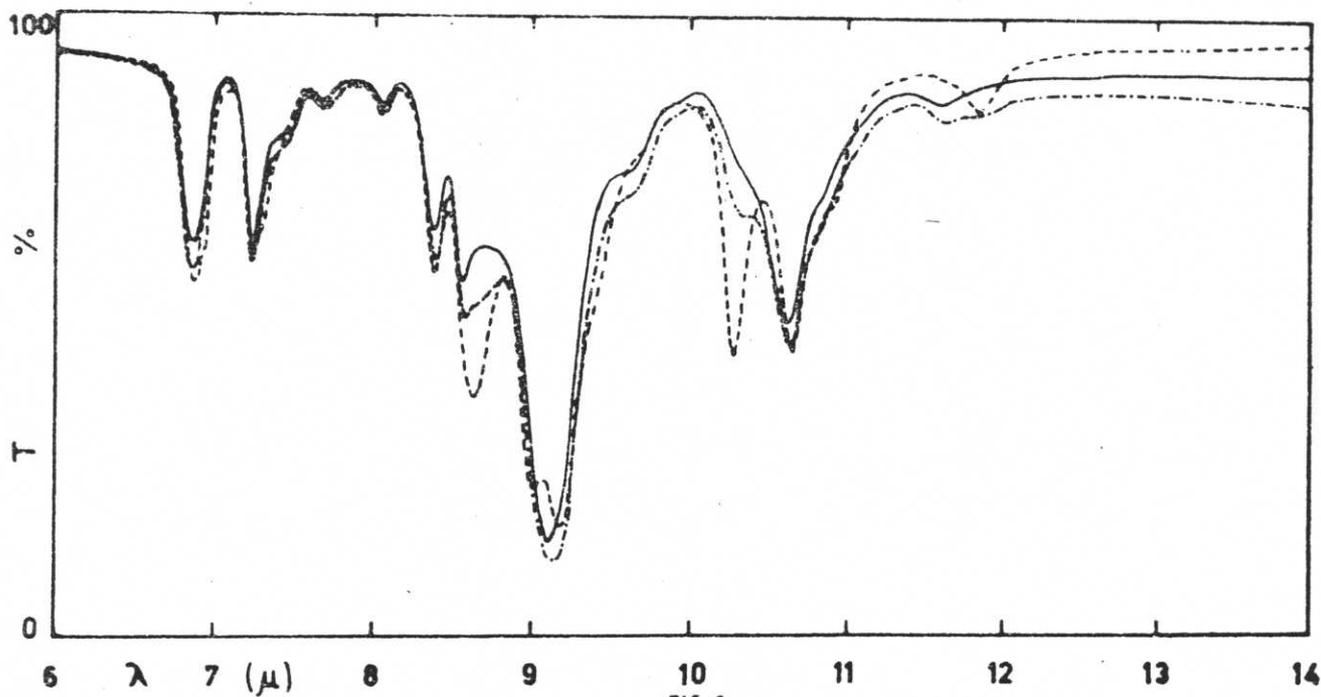
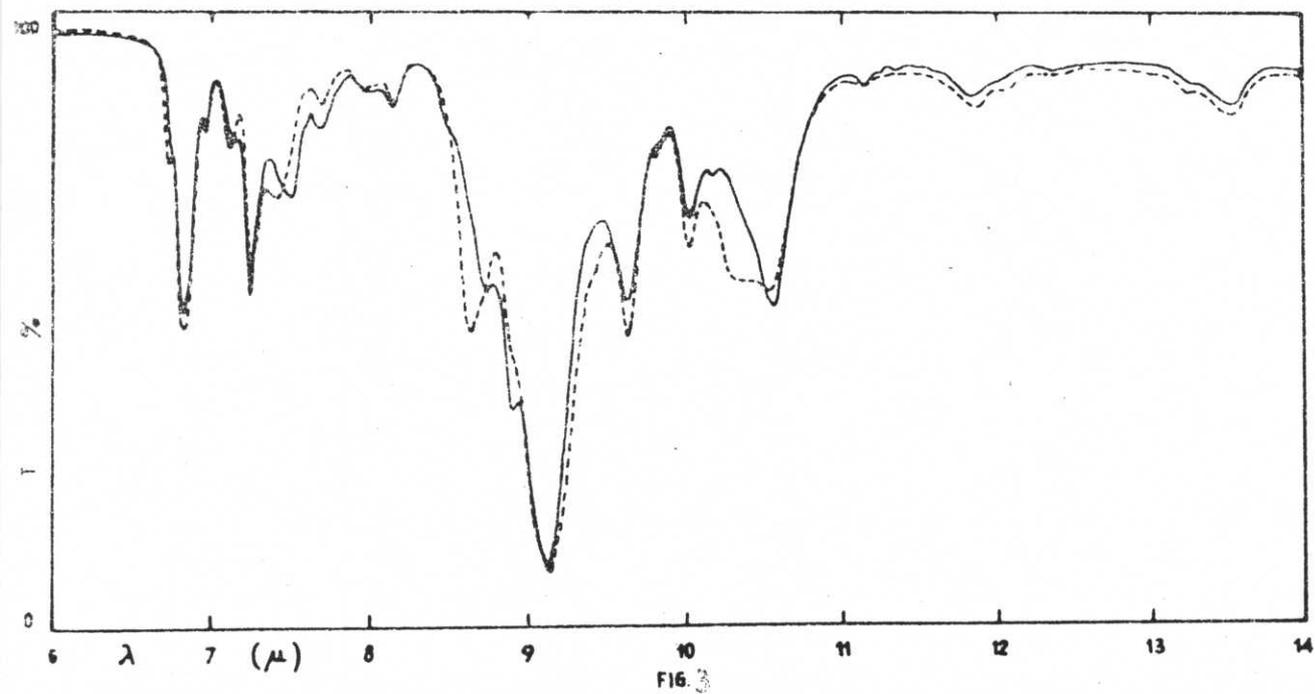
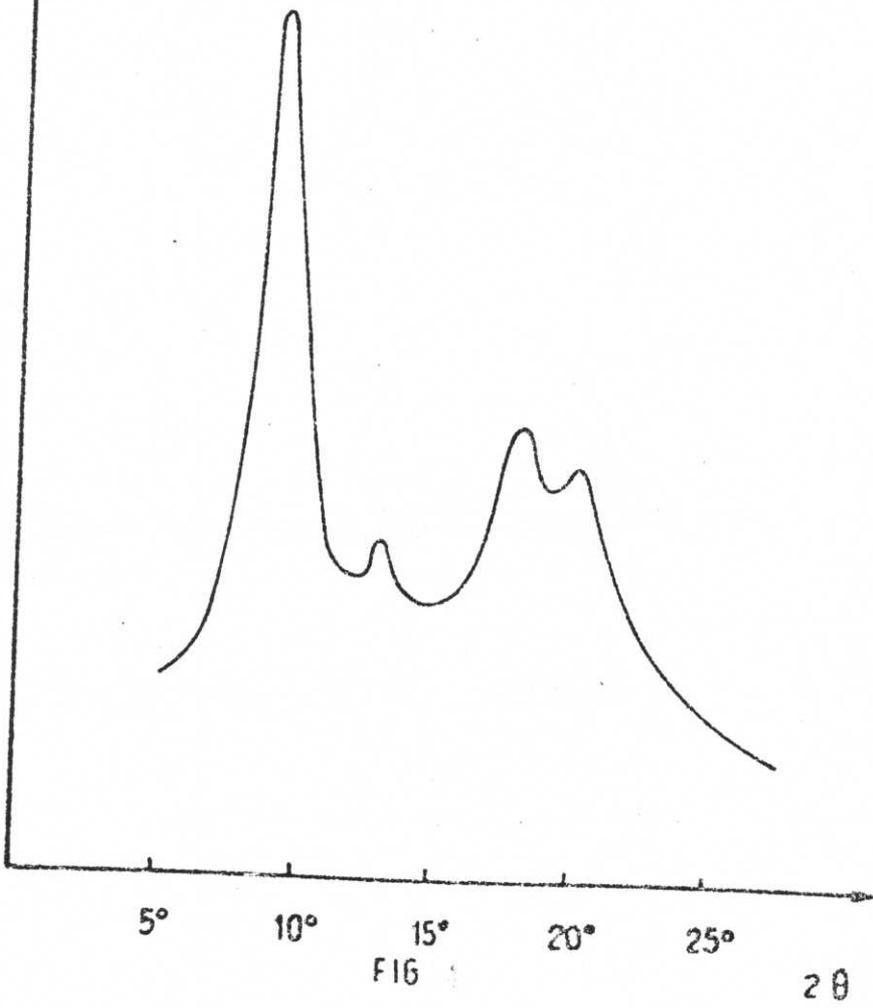


FIG. 2

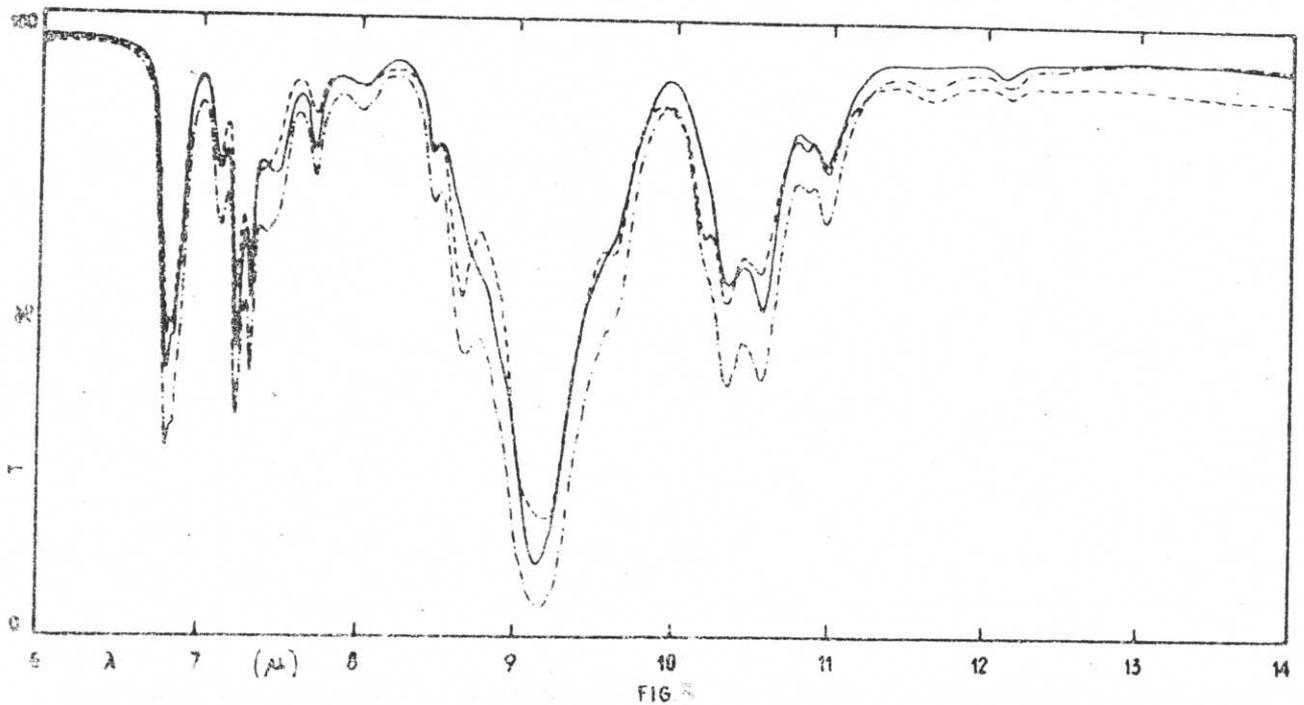
623139



623139



623139



	sol. in metil-etil chetone bollente	28.6	solido cristall.	0.52
5	sol. in acetato d'etile	3.0	»	0.76
	sol. in etere eti- lico bollente	7.2	»	1.06
	residuo all'estraz. in etere	57.7	»	0.96
40	Sia dal polimero che dalle frazioni meno solubili possono essere prodotte fibre per estrusione del polimero fuso attraverso filiere. Le fibre così ottenute possono essere stirate a caldo e cristallizzate per ricottura.			
15	Gli spettri ai raggi X indicano per le fibre stirate l'orientamento dei cristalli con asse della catena parallela dell'asse della fibra. A parità di tipo di struttura sterica, le proprietà meccaniche migliorano usando frazioni a peso molecolare più elevato.			
20	Tali fibre, per la loro alta temperatura di fusione e per le loro buone caratteristiche meccaniche possono essere usate come fibre tessili.			
25	<b>ESEMPIO 8</b>			
	Si opera come in 1, ma con 4,2 g di 1-metil-2-isobutossi etilene a p. e b. 110,8°C a 762 mm, $n_D^{20} = 1,4079$ , contenente il 19% di forma cis.			
30	Si ottengono g 4,1 di polimero solido, duro, che risulta amorfo ai raggi X (Figura 4 diagramma superiore) e il cui spettro infrarosso è diverso da quello presentato dal polimero ottenuto nell'esempio 7. (Figura 5. linea continua). Viscosità intrinseca, in toluolo a 30°, 0.49. 100 cm <sup>3</sup> /g			
35				
	<b>ESEMPIO 9</b>			
40	Si opera come in 1 con 4,1 g di 1-metil-2-isobutossi etilene a p. e b. 114-115°C a 760 mm e $n_D^{20} = 1,4089$ , contenente le forme cis e trans in quantità uguali. Si ottengono 3,8 g polimero solido, amorfo ai raggi X e il cui spettro infrarosso è diverso da quelli presentati dai polimeri ottenuti negli esempi 7 e 8. (Figura 5 linea a tratto e punto) Viscosità intrinseca, in toluolo a 30°, 1.10. 100 cm <sup>3</sup> /g			
45				
50	<b>ESEMPIO 10</b>			
	Si opera come in 1 ma con 1,9 g di 1-etil-2-butossietilene a p.e.b. 138,5°C a pressione atmosferica, $n_D^{20} = 1,4180$ , contenente oltre al 93% di forma cis.			
55	Si ottengono g 0,64 di polimero solido, amorfo ai raggi X,			
	<b>ESEMPIO 11</b>			
60	Si opera con in 1, ma con g 2,7 di una			

miscela 1:3 di forma cis e trans di 1-etil-2-butossietilene. Si ottiene g 1,06 di polimero (polvere bianca), amorfo ai raggi X, il cui spettro infrarosso è diverso da quello presentato dal polimero nell'esempio 10. 65

### RIVENDICAZIONI

1. Polimeri, comprendenti omo- e copolimeri, composti da macromolecola lineari. testa-coda, ad alto peso molecolare, caratterizzante da uno o più tipi di struttura stearica, di monomeri insaturi della formula generale: 70



secondo il brevetto principale, in cui R<sup>II</sup> e R<sup>III</sup> sono atomi di idrogeno, R<sup>I</sup> è un radicale idrocarburico alifatico, ciclo-alifatico, ciclo-alifatico o aromatico contenente da 1 a 10 atomi di carbonio, e R<sup>IV</sup> è un radicale diverso da R<sup>I</sup>. 80

2. Polimeri come da rivendicazione 1, di monomeri in cui R<sup>IV</sup> è un radicale OR<sup>V</sup>, in cui R<sup>V</sup> è un idrocarburico eguale o diverso da R<sup>I</sup>. 85

3. Polimeri come da rivendicazione 1, composti da macromolecole appartenenti allo stesso tipo di struttura sterica.

4. Polimeri come da rivendicazione 1 ad alta regolarità di struttura stearica. 90

5. Polimeri come da rivendicazioni precedenti, in cui le unità monomeriche provengono da un monomero almeno prevalentemente in forma trans o cis.

6. Polimeri come da rivendicazioni precedenti, costituiti almeno prevalentemente da macromolecole diisotattiche in cui sostanzialmente tutte le coppie monomeriche contigue sono costituite da due unità monomeriche aventi fra loro la medesima struttura sterica. 100

7. Polimeri come da rivendicazione precedente, costituiti almeno prevalentemente da macromolecole eritro-diisotattiche.

8. Polimeri come da rivendicazione 6n costituiti almeno prevalentemente da macromolecole treo-diisotattiche. 105

9. Polimeri come da rivendicazione 1, costituiti sostanzialmente da un macromolecole diisotattiche. 110

10. Polimeri come da rivendicazione 9, costituiti sostanzialmente da macromolecole eritro-diisotattiche.

11. Polimeri come da rivendicazione 9, costituiti sostanzialmente da macromolecole treo-diisotattiche. 115

12. Polimeri come da rivendicazione 1, comprendenti macromolecole aventi sezioni a struttura diisotattica nella forma eritro e/o treo. 120

strutture steriche sono distribuite statisticamente.

14. Polimeri come da rivendicazione 1, costituiti da macromolecole in cui le unità monomeriche aventi le diverse possibili strutture steriche sono distribuite statisticamente.

15. Polimeri come da rivendicazione 1, comprendenti macromolecole isotattiche, in cui i due atomi di carbonio o di sostanzialmente tutte le coppie di unità monomeriche contigue hanno la stessa configurazione sterica.

16. Polimeri come da rivendicazione 1, costituiti da macromolecole isotattiche.

17. Polimeri come da rivendicazione 1, contenenti macromolecole in cui sono presenti sezioni a struttura isotattica.

18. Polimeri come da rivendicazione 1, costituiti da macromolecole in cui sono presenti a sezioni isotattica.

19. Polimeri come da rivendicazioni precedenti almeno parzialmente cristallizzabili, contenenti più del 75% di unità monomeriche derivanti dalla polimerizzazione della forma trans del monomero.

20. Polimeri come da rivendicazioni precedenti, ottenuti per polimerizzazione di 1-propenilalchileteri.

21. Polimeri come da rivendicazioni precedenti, ottenuti per polimerizzazione di 1-butenilalchileteri.

22. Polimeri come da rivendicazioni precedenti dell'1-metil-2-butossietilene.

23. Polimeri come da rivendicazioni precedenti dell'1-metil-2-metossietilene.

24. Polimeri come da rivendicazione precedenti dell'1-metil-2-isobutossietilene.

25. Filamenti, fibre tessili, pellicole, articoli formati e manufatti diversi ottenuti dai polimeri di cui alle precedenti rivendicazioni.

26. Procedimento per preparare i polimeri secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto si sottopone a polimerizzazione con un catalizzatore stereospecifico il monomero in forma trans o cis pura o una miscela di trans o cis contenente più del 75% di una delle due forme.

27. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che si usa il monomero in forma trans pura o in miscela con non più del 25% di forma cis.

28. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che si parte da una miscela dei due monomeri isomeri cis e trans, che la miscela di monome-

ri viene separata con metodi fisici noti nei due componenti e che il monomero trans viene polimerizzato con catalizzatori stereospecifici a polimero contenente, o composto da, macromolecole diisotattiche, mentre il cis viene isomerizzato ad una miscela delle due forme cis e trans che viene passata di nuovo al frazionamento o composto da macromolecole diisotattiche.

29. Procedimento come da rivendicazione 14, in cui la isomerizzazione viene effettuata per riscaldamento e temperature comprese fra 100° e 400°.

30. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore stereospecifici si usano catalizzatori che si comportano in modo stereospecifico nella polimerizzazione dei vinileteri e polimeri isotattici.

31. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che come catalizzatori stereospecifici si usano alogenuri di metallo-achili, in particolare di alluminio alchili.

32. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto si usa come catalizzatore un mono-cloro dialchile di alluminio.

33. Procedimento secondo la rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata a temperature comprese tra 30° e 120°.

34. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di solventi che non reagiscono con il catalizzatore.

35. Procedimento secondo la rivendicazione precedente in cui il solvente è un idrocarburo.

36. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che il polimero grezzo viene sottoposto ad estrazione con un solvente, o successivamente con vari solventi.

37. Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti per l'ottenimento di polimeri ad elevata cristallinità ed alto peso molecolare ed aventi migliorate proprietà meccaniche, caratterizzato dal fatto che il polimero grezzo viene sottoposto ad estrazione con solventi.

38. Prodotti polimeri costituiti da macromolecole aventi lo stesso tipo di struttura sterica, ottenuti da polimeri o copolimeri da loro miscele per estrazione con solventi, da loro miscele per estrazione con solventi.

Allegati 5 fogli di disegni

Prezzo L. 400