

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del CommercioUFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
per Invenzioni, Modelli e MarchiBREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE **612397**

- classe

u 255 C 08f

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

Data di deposito: 10 luglio 1959

Data di concessione: 9 novembre 1960

Copolimeri cristallini e procedimento per la loro preparazione

Questo brevetto si riferisce ad un nuovo tipo di copolimeri cristallini e ad un processo per prepararli.

5 E' noto che se si introducono per copolimerizzazione unità monomeriche estranee nella catena di un copolimero, si manifestano delle irregolarità di struttura che provocano una diminuzione della cristallinità e della temperatura di fusione dell'omopolimero.

10 Nei trattati più noti di chimica macromolecolare (Flory: "Principles of Polymer Chemistry", 1953, pag.570 e segg) sono anzi indicati dei metodi per calcolare, in base al numero delle irregolarità così introdotte, l'abbassamento della temperatura di fusione del polimero.

20 Nel caso dei polimeri cristallini isotattici, per esempio del propilene e del butilene, l'introduzione nella catena di unità monomeriche diverse (ad esempio di etilene) provoca una progressiva diminuzione di cristallinità, sino a che, per tenori sufficientemente alti di etilene (> 30%), essa non è più rilevabile ai raggi X. L'omopolimero, altamente cristallino e avente un alto modulo elastico, viene trasformato così in un copolimero amorfo a basso modulo elastico, avente proprietà elastomeriche.

35 Nei polimeri isotattici basta la

presenza di relativamente poche irregolarità di natura sterica a distruggere la cristallinità.

Noi abbiamo ora sorprendentemente trovato che è possibile con certi gruppi di monomeri ottenere, in contrasto con quanto precedentemente indicato, copolimeri isotattici cristallini, aventi particolari proprietà.

40 Abbiamo trovato per esempio che se si introducono per copolimerizzazione piccole percentuali di ortofluorostirolo, di p-clorostirolo, o di p-metilstirolo nella catena del polistirolo isotattico, la temperatura di fusione e la cristallinità non vengono ridotte, come sarebbe prevedibile in base alle regole indicate da Flory, e come accade invece se si copolimerizza lo stirolo con etilene o propilene. Nel caso dei copolimeri stirolo-orto-fluorostirolo, stirolo p-cloro-stirolo e stirolo-e-metilstirolo, si osserva che la presenza di unità monomeriche diverse dallo stirolo nella catena del polistirolo isotattico ne eleva anzi la temperatura di fusione, in evidente contrasto con quanto avviene nei normali copolimeri.

65 Nel campo delle sostanze a basso peso molecolare, un fenomeno simile si osserva nei casi di isomorfismo, per esempio, nella co-cristallizza-

40

45

50

55

60

65

70

zione di natura ionica, nei quali gli ioni abbiano dimensioni all'incirca eguali, e, per lo piú, anche eguale valenza. Fenomeni di isomorfismo si verificano anche tra molecole di composti non ionici, quali ad esempio benzolo e tiofene, che pur avendo una diversa composizione chimica, presentano analogie nelle dimensioni delle molecole, nella loro natura aromatica e nella mancanza di particolari interazioni reciproche, dovute a forze di Vander Waals, che favoriscono particolari tipi di associazione.

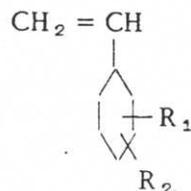
Nel caso delle sostanze macromolecolari, fenomeni di questo tipo per lo piú non si verificano. Cosí, se prendiamo delle macromolecole distinte di polistirolo isotattico e di poli-p-metilstirolo o di polifluorostiroli, esse per cristallizzazione delle loro miscele fuse non danno evidenza di formazione di soluzioni solide fra di loro, quindi non si comportano, almeno in tali condizioni, come molecole isomorfe.

Un isomorfismo tra macromolecole che piú si avvicina agli schemi classici, perché consente formazione di soluzioni solide tra macromolecole, si osserva facendo cristallizzare un omopolimero ad esempio di un monomero A con un copolimero di unità monomeriche isomorfe (A e B) ricco in A, o inversamente, oppure facendo co-cristallizzare copolimeri di unità monomeriche isomorfe A, B aventi composizioni non molto diverse. In tal caso la soluzione solida é scindibile per via fisica. Questa scissione non sarebbe ovviamente ottenibile ove la soluzione solida fosse originata dalla presenza di diverse unità monomeriche isomorfe in una stessa macromolecola di un copolimero.

La formazione di copolimeri presentanti elevata cristallinitá, e temperatura di fusione intermedia tra quella degli omopolimeri é stata osservata da noi per la prima volta, operando con monomeri aromatici che danno polimeri isotattici, e puó essere considerata come un particolare caso di isomorfismo tra unità monomeriche. Esso differisce dall'isomorfismo tra composti ionici o tra molecole neutre (che formano vere soluzioni solide), per il fatto che si manifesta tra parti di mo-

lecole (unità monomeriche) legate tra loro da stabili legami covalenti e che non possono essere separate l'una dall'altra per via fisica (ad esempio per soluzione o per fusione).

Oggetto del presente trovato sono appunto dei copolimeri di nuovo tipo, a struttura isotattica e altamente cristallina di due o piú monomeri vinilici del tipo:



(in cui R₁ e R₂ sono uguali o differenti potendo essere idrogeno, alogeno oppure un radicale alchilico) almeno uno dei quali dá luogo ad un copolimero isotattico cristallino le cui unità monomeriche possono chiamarsi "isomorfe".

Monomeri che danno luogo a copolimeri di questo nuovo tipo sono lo stirolo, il p-fluorostirolo, il p-clorostirolo, il p-metilstirolo, l'o-fluorostirolo, il p-bromostirolo, l'o-metilstirolo, e corrispondenti derivati sostituiti, il p-etil-stirolo, il p-isopropil-stirolo, i dimetilstiroli isomeri, ecc. Si possono ottenere copolimeri di questo tipo anche da miscele di piú di due monomeri, comprendenti per esempio, oltre allo stirolo, miscele di isomeri di stiroli mono e di-sostituiti, come per esempio i metil- e gli alogeno-stiroli.

E' inoltre oggetto del presente brevetto un procedimento per preparare i copolimeri in questione, mediante impiego di catalizzatori di coordinazione, quali possono ottenersi per combinazione di alogenuri di metalli di transizione e composti metallorganici.

Fra i catalizzatori preferiti indichiamo quelli ottenuti da TiCl₃, TiCl₄, VCl₃, VCl₄, e da alchili di Al, Be, Zn.

Affinché si verifichi il fenomeno dell'isomorfismo tra unità monomeriche é necessario non soltanto che tali unità monomeriche possano polimerizzare e copolimerizzare con lo stesso meccanismo, ma anche che esse presentino ingombri poco diversi l'una dall'altra, in modo da

poter copolimerizzare mantenendo circa lo stesso periodo di identità che si osserva per la catena di almeno uno dei corrispondenti omopolimeri, e possano impacchettarsi con piccola deformazione delle dimensioni del reticolo nelle direzioni normali all'asse delle catene.

Noi abbiamo però osservato che non è necessario che i due omopolimeri corrispondenti ai due monomeri presentino lo stesso periodo di identità e, nel caso dei polimeri isotattici, la stessa simmetria dell'elica della catena principale, e nemmeno che i due omopolimeri presentino la stessa simmetria dei cristalli. Nel caso dello stirolo e del p-fluorostirolo per esempio, i due omopolimeri isotattici cristallizzano i sistemi cristallini diversi, l'elica del polistirolo ha simmetria ternaria con un periodo di identità di circa 6.65 Å, corrispondente a 3 unità monomeriche mentre il poli-p-fluorostirolo presenta un periodo di identità più grande (98.1 Å), corrispondente a quattro unità monomeriche.

In questo caso si osserva un fenomeno che presenta analogie con lo isomorfismo, che si conosce nel caso dei composti di natura ionica, cosiddetti isodimorfi. Come è noto, viene considerata come dovuta ad isodimorfismo la formazione di soluzioni solide ad esempio di A in B e di B in A, anche quando A e B allo stato puro non sono polimorfi.

Le soluzioni solide tra composti isodimorfi presentano in generale la struttura che è più stabile per il composto presente in maggiore proporzione.

Nel caso dei copolimeri tra unità monomeriche, che possiamo chiamare isodimorfe, la struttura cristallina risultante è per lo più quella che è stabile per l'omopolimero del monomero presente in maggiore proporzione.

Quando soltanto uno dei due monomeri (ad esempio A) è capace di fornire una fase polimerica cristallina stabile nelle condizioni sperimentate, si osserva che per lo più soltanto una fase copolimerica cristallina, per composizioni corrispondenti in generale ad una preminente presenza delle unità monomeriche di tipo A, mentre i copolimeri

ricchi in B non cristallizzano più difficilmente. Questo è il caso dei copolimeri tra stirolo e p-metilstirolo.

Abbiamo trovato in generale che monomeri diversi forniscono unità monomeriche isomorfe e copolimeri cristallini quando:

1. Polimerizzano con lo stesso meccanismo catalitico coordinato con formazione, per almeno uno di essi, di un omopolimero cristallino stabile.
2. Nel caso che le unità monometriche possano succedersi lungo la catena con configurazioni steriche diverse, gli omopolimeri ottenuti dai singoli monomeri con lo stesso sistema catalitico presentano lo stesso tipo di configurazione sterica (ad esempio entrambi isotattica oppure entrambi sindiotattica).
3. Le due unità monomeriche del tipo $\text{CH}_2=\text{CHAr}$ e $\text{CH}_2=\text{CHAr}'$ (dove Ar e Ar' sono radicali aromatici sostituiti o no) differiscono soltanto per le dimensioni dei gruppi radicali legati al gruppo vinilico che devono risultare non molto diverse tra di loro e tali da consentire una sostituzione di Ar dell'omopolimero cristallino con Ar', provando solo una lieve deformazione (nella maggior parte dei casi minore di circa il 10%) nelle direzioni normali all'asse della catena, supponendo di effettuare un impacchettamento delle catene rispettando le distanze di Van der Waals.

I copolimeri cristallini tra unità monomeriche isomorfe o isodimorfe possono presentare interessanti particolarità. Si possono così preparare dei copolimeri aventi una temperatura di fusione superiore a quella di un omopolimero. Questo è il caso per esempio dei copolimeri stirolo-ortofluorostirolo, stirolo-para-fluorostirolo, stirolo-ortometilstirolo che hanno una temperatura di fusione superiore a quella del polistirolo isotattico. La temperatura di fusione può essere variata a piacere, nell'intervallo di temperature compreso tra quelle dei due omopolimeri, a seconda della composizione. Nel caso invece dei copolimeri stirolo-p-metilstirolo, la temperatura di fusione (230-240° per il polistirolo puro) può essere abbassata sino verso i 200° senza ridurre eccessivamente.

65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120

la cristallinitá.

Quanto asserito risulta evidente nelle tabelle 1 e 2, dove sono raccolte, in funzione della composizione, le temperature di fusione di copolimeri dello stirolo con il parafluorostirolo e con il para-metilstirolo.

TABELLA 1

Copolimeri

Stirolo-p-fluorostirolo	
% in peso p-fluorostirolo	T.F.
nel copolimero	°C
0	234 - 5
7	235 - 6
16,5	237
23,4	238 - 9
35	240 - 2
44,4	246
53,7	248
64,5	251
73,5	253
85,2	255
100	263

TABELLA 2

Copolimeri

Stirolo-p-metilstirolo	
% in peso p-metilstirolo	T.F.
nel polimero	°C
0	235
11	223
25	222
38,8	221
45,4	213
54,5	210

Un altro effetto interessante si osserva quando uno degli omopolimeri cristallizza molto lentamente e l'altro piú velocemente. In questi casi se l'omopolimero che cristallizza lentamente ha piú bassa temperatura di fusione, l'aumento della temperatura di fusione per effetto della copolimerizzazione puó consentire che la cristallizzazione abbia luogo a temperatura piú alta, ossia in condizioni tali che la flessibilitá della catena sia maggiore (diminuiti gli impedimenti sterici alla rotazione dei legami C-C della

catena principale) cosicché la velocitá di cristallizzazione aumenta rispetto a quella dell'omopolimero.

In altri casi la presenza di unitá monomeriche diverse puó agire come da lubrificante e favorire l'assestamento della catena in un reticolo cristallino, aumentando cosí la velocitá di cristallizzazione.

La preparazione di copolimeri isotattici di composizione determinata (tra unitá monomeriche isomorfe) puó essere facilmente effettuata con i metodi noti di copolimerizzazione se si mantiene costante il rapporto tra le concentrazioni dei due monomeri nella fase liquida che contiene sospeso il catalizzatore. Tale composizione costante si realizza facilmente se si conoscono le reattivitá relative dei due monomeri e si opera con l'alimentazione continua dell'apparecchio di polimerizzazione.

Poiché le costanti reticolari dei copolimeri variano con la loro composizione, i fotogrammi con i raggi X dei copolimeri possono presentare riflessioni nette soltanto quando la composizione di tutte le macromolecole del copolimero é la stessa.

Nel caso che si copolimerizzino monomeri aventi velocitá di polimerizzazione eguali o pochissimo diverse si possono ottenere copolimeri abbastanza omogenei anche in copolimerizzazioni discontinue. In generale, però, anche per piccole differenze nelle reattivitá dei singoli monomeri, si ottiene, nella copolimerizzazione discontinua, una variazione di composizione dei copolimeri a meno di non effettuare una polimerizzazione limitata ad una piccola proporzione dei monomeri (ad esempio per una breve durata) cosicché risulti piccola la variazione del rapporto tra le concentrazioni dei due monomeri. Negli altri casi si ottiene una miscela di copolimeri, la cui composizione varia con il tempo. Si ottengono in questi casi prodotti inizialmente piú ricchi di unitá monomeriche corrispondenti al monomero piú reattivo e successivamente arricchentesi nell'altro monomero. Poiché tali catene, sono isomorfe, esse possono anche cocristallizzare, ma i cristalli risultano di composizione variabile coll'aumentare delle conversioni dei monomeri in polimeri.

A tali variazioni di composizione corrispondono variazioni delle costanti reticolari. Conseguentemente i copolimeri presentano delle diffrazioni ai raggi X piuttosto allargate.

Un fenomeno analogo si verifica per le soluzioni solide di sostanze a basso peso molecolare. Mentre peró in quest'ultimo caso le prime soluzioni solide formate possono interagire con la soluzione e contempo trasformarsi in un prodotto omogeneo, ciò non si verifica per i copolimeri tra unità monomeriche isomorfe, poiché queste ultime rimangono legate nel copolimero da legami chimici.

Nel caso dei copolimeri é possibile ottenere prodotti piú omogenei che forniscono diffrazioni ai raggi X meno allargate solo se si effettua la polimerizzazione in modo che la composizione della miscela dei monomeri (o per lo meno il rapporto tra le loro concentrazioni) risulti costante durante il decorso della copolimerizzazione. Ciò si può ottenere in modo piú agevole nella copolimerizzazione condotta in modo continuo.

I copolimeri sterco-ordinati tra stirolo e stiroli sostituiti nel nucleo con gruppi di piccole dimensioni, ottenuti secondo l'invenzione, possono essere forgiati con i comuni metodi di lavorazione delle materie termoplastiche (stampaggio per pressofusione, estrusione, iniezione) e forniscono lastre, film, filamenti ed altri oggetti le cui proprietà superiori trovano importanti applicazioni in campi diversi, ad esempio in quello degli isolanti elettrici ed in generale in quelli delle materie termoplastiche ad elevata temperatura di fusione.

I seguenti esempi sono illustrativi, ma non limitativi:

Esempio 1

In un pallone di vetro da 250 cm³, munito di agitatore e imbuto gocciolatore, immerso in bagno termostatico e mantenuto con atmosfera di azoto secco, si introducono, alla temperatura di 70° C, 35 g di stirolo e 17 g di para-metilstirolo. Ad essi si aggiungono 0,23 g di Al(iC₄H₉)₃ in soluzione di 20 cm³ di benzolo e successivamente, sotto buona agitazione, 0,20 g di TiCl₃ (modificazione cristallina violetta) finemente macinato, in

Sospensione di 20 cm³ di benzolo. L'agitazione del sistema in reazione viene interrotta dopo circa 20 minuti, quando il sistema ha raggiunto una viscosità sufficiente ad impedire la sedimentazione del catalizzatore. Si lascia quindi procedere la reazione, alla temperatura di 70° C, per 15 ore. Al termine di questo periodo la massa di reazione viene trattata con un eccesso di alcool metilico per decomporre i reagenti catalitici presenti e coagulare il copolimero formatosi. Quest'ultimo viene sminuzzato e purificato per digestione con alcool metilico contenente HCl; esso viene poi separato per filtrazione dall'alcool che contiene i monomeri residui, lavato con acetone ed essiccato sotto vuoto a 100° C fino a peso costante. Si ottengono 31 g di prodotto, non contenente frazioni a basso peso molecolare solubili in acetone. Il polimero ha una viscosità intrinseca, determinata in soluzione di tetralina a 100°, di 4,5 (100 cm³/g) e all'analisi risulta contenere il 34% in peso di parametilstirolo. Di composizione praticamente corrispondente risultano frazioni di copolimero separabili per prolungata ebollizione con metiletilchetone o benzolo. Sia il prodotto totale di reazione, sia le varie frazioni separabili per estrazione con solventi diversi, dopo breve ricottura a temperatura di 160-180° C, dimostrano, ai raggi X, un buon grado di cristallinitá. Dall'esame delle bande di diffrazione ai raggi X si rileva che il copolimero cristallizza nel reticolo a simmetria esagonale caratteristico del polistirolo cristallino, mantenendo invariate, rispetto a quest'ultimo, le dimensioni della cella lungo l'asse c (6,65 Å 0, ma con una deformazione degli assi a e b da 21,90 a 23,0 Å.

Lo spettro di assorbimento I.R., determinato su di un film di copolimero, anche dopo prolungati trattamenti termici di ricottura, mostra l'assenza delle bande 12,74; 11,10, 10,84, 9,50; 9,24, 8,42, 7,92; 7,60 a causa della distribuzione statistica delle diverse unità monomeriche lungo le catene spiralizzate. La temperatura di completa scomparsa delle cristallinitá, determinata al microscopio polarizzatore, risulta di circa 220-225° C.

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

Esempio 2

5 Nelle stesse condizioni dell'esempio precedente 35 g di stirolo vengono copolimerizzati con 17 g di una miscela costituita da 2/3 di p-metilstirolo ed 1/3 di o-metilstirolo. Si ottengono 29 g di un copolimero, contenente l'81% in peso di stirolo, che appare cristallino ai raggi X ed avente una temperatura di fusione di 236° C.

Esempio 3

15 Nelle identiche condizioni di reazione dell'esempio precedente, da una miscela costituita da 25 g di stirolo e 28 g di p-metilstirolo, si ottengono 20 32 g di copolimero, avente un contenuto del 54% in peso di p-metilstirolo. Il polimero ha una viscosità intrinseca $[\eta] = 4,6$ (100 cm³/g) e si rivela cristallizzabile dopo breve trattamento di ricottura. La temperatura di fusione delle parti cristalline risulta di circa 210° C. L'esame dello spettro di diffrazione ai raggi X dimostra che, nel reticolo del polistirolo cristallino, l'asse della cella nella direzione normale all'asse delle macromolecole si è deformato da 21,9 a 23,54 Å. Nello spettro di assorbimento I.R. le bande di cristallinità risultano del tutto assenti.

Esempio 4

40 In una apparecchiatura analoga a quella descritta per l'esempio 1, si introducono, in atmosfera di azoto 0,28 g di TiCl₄ disciolti in 20 cm³ di benzolo e successivamente, goccia a goccia e sotto buona agitazione, 45 una soluzione di 0,50 g di Al(C₂H₅)₃ in 20 cm³ di benzolo. Al termine di questa operazione, che viene effettuata ad una temperatura di 70° C, si introduce nel palloncino di reazione 50 una miscela costituita da 7,0 g di stirolo e da 8,2 g di orto-fluorostirolo. Il sistema in reazione viene rapidamente raffreddato a 40° C e a tale temperatura la polimerizzazione viene condotta per 20 ore. Al termine di questo periodo il copolimero formato si coagula per aggiunta di un eccesso di alcool metilico. Esso viene quindi lavato per digestione con metanolo ed acido cloridrico ed infine es-

siccato fino a peso costante. Si ottengono 3,65 g di prodotto, insolubile in acetone e metiletilchetone; la viscosità intrinseca in tetralina a 100°, risulta = 2,65. All'analisi il copolimero risulta contenere il 18,7% in peso di o-fluorostirolo. L'esame ai raggi X, sul prodotto sottoposto per un'ora a ricottura a 180° C, dimostra un'alta cristallinità. La struttura del reticolo cristallino e le dimensioni della cella elementare sono praticamente coincidenti con quelle del polistirolo cristallino. La temperatura di fusione risulta di circa 265° C. Nello spettro di assorbimento I.R., ottenuto su di un film del copolimero, si osserva, anche dopo prolungati trattamenti di ricottura, la quasi completa scomparsa delle bande di cristallinità a causa della presenza di unità di o-fluorostirolo e di stirolo statisticamente distribuite nelle singole catene.

Esempio 5

90 Nelle stesse condizioni di reazione dell'esempio precedente viene polimerizzata una miscela contenente 4,5 g di stirolo e 5,3 di p-fluorostirolo. Dopo 16 ore di reazione a 40° si isolano, con i metodi descritti, 3,1 g di prodotto, residuo all'estrazione con acetone all'ebollizione. Il polimero risulta contenere il 55,6% in peso di stirolo e presenta ai raggi X un'elevata cristallinità. L'esame dello spettro di diffrazione ai raggi X indica che il prodotto cristallizza nel reticolo a simmetria esagonale, tipico del polistirolo cristallino, mantenendo praticamente invariate le dimensioni della cella cristallina nella direzione dell'asse delle macromolecole, ma con una deformazione nelle direzioni degli assi a e b di 0,86 Å.

La temperatura di fusione risulta di 245° C.

Esempio 6

115 Analogamente al caso precedente si sottopone a polimerizzazione stereospecifica una miscela costituita da 12 g di stirolo e da 3,5 g di p-fluorostirolo. Il polimero cristallino ottenuto (4,7 g) ha un contenuto in p-fluorostirolo del 17% in peso.

esso ha una temperatura di fusione di 236-7° C, mentre per un polistirolo cristallino, preparato nelle stesse condizioni, si determina una temperatura di fusione di 233-235°. Il reticolo cristallino del prodotto ottenuto per polimerizzazione della miscela di stirolo- p-fluorostirolo, risulta corrispondente a quello del polistirolo cristallino, con una deformazione delle dimensioni, nelle direzioni normali all'asse delle catene, di 0,36 Å.

15 Esempio 7

Nell'apparecchiatura descritta per l'esempio 1, si introducono sotto agitazione, in atmosfere di azoto e ad una temperatura di 40°, nell'ordine: 0,37 g di TiCl₄ disciolti in 20 cm³ di benzolo, 1,10 g di Al(iC₄H₉)₃ in soluzione di 20 cm³ di benzolo, e 100 g di una miscela di monomeri costituita dal 90% in moli di stirolo e dal 10% in moli di paraclorostirolo. Si lascia procedere la polimerizzazione per 2 ore ed al termine di questo periodo, per introduzione di un eccesso di alcool metilico, si isolano, 12,3 g di copolimero avente un contenuto del 8,8% in peso di p-clorostirolo. Il prodotto ha $\rho = 3,8$ (100 cm³/g) in tetralina a 100° e non contiene frazioni a basso peso molecolare estraibili con acetone all'ebollizione. Sottoposto a trattamento di ricottura, condotto a 180° per 1 ora, il copolimero mostra una buona cristallinità ai raggi X. L'esame delle bande di diffrazione rivela che il prodotto cristallizza col reticolo del polistirolo cristallino, con una deformazione dell'asse e della cella elementare, normale alla direzione delle catene delle macromolecole, di 0,3 Å. La temperatura di completa scomparsa della cristallinità risulta di 246° C.

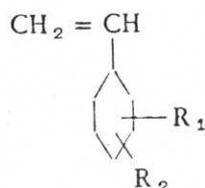
50 Esempio 8

Nelle stesse condizioni di operazione descritte nell'esempio 7 vengono posti a reagire 100 g di una miscela di stirolo e di o-metilstirolo in rapporto molare 1 : 1. Dopo 2 ore di reazione a 40° C si isolano, con i metodi descritti, 7,5 g di copolimero, contenente il 13,3% in peso di o-me-

tilstirolo, tutto residuo all'estrazione con metiletilchetone all'ebollizione, avente $\rho = 3,5$ (100 cm³/g) in tetralina a 100° C. Dopo un breve trattamento termico a 180°, il prodotto mostra ai raggi X un'elevata cristallinità. Le dimensioni della cella elementare del polistiroloisotattico, risultano variate nelle direzioni normali all'asse delle macromolecole di 0,29 Å. La temperatura di completa fusione risulta di 247 -8° C.

RIVENDICAZIONI

1. Copolimeri ad alta cristallinità di due o più monomeri vinilici del tipo



in cui R₁ e R₂ sono uguali o differenti potendo essere idrogeno, alogeno oppure un radicale alchilico, le unità monomeriche dei quali si comportano come se fossero isomorfe,

2. Copolimeri come in 1, di monomeri capaci ciascuno di fornire un copolimero cristallino avente la stessa simmetria della catena principale e del reticolo e lo stesso periodo di identità lungo l'asse della catena, il reticolo cristallino dell'uno differenziandosi da quello dell'altro soltanto per una piccola variazione percentuale, intorno al 10%, delle costanti reticolari normali all'asse della catena.

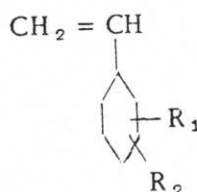
3. Copolimeri come in 2, che presentano costanti reticolari e temperature di fusione intermedie tra quelle degli omopolimeri.

4. Copolimeri come in 1, di monomeri le cui unità monomeriche si comportano come isodimorfe, i cui omopolimeri presentano lo stesso tipo di regolarità sterica, ma forme stabili di catena diverse, cosicché i copolimeri più ricchi in uno dei monomeri presentano il tipo di impacchettamento cristallino che corrisponde alla forma stabile del corrispondente omopolimero.

5. Copolimeri come in 1, di monomeri, uno solo dei quali è capace di

- dare un omopolimero presentante una forma stabile cristallina e che risultano cristallini, con lo stesso tipo di struttura di tale omopolimero cristallino, quando contengono piú del 50% di unit  monomeriche derivate dal monomero che d  l'omopolimero cristallino.
6. Copolimeri cristallini ricchi del monomero A, che presentano una temperatura di fusione superiore a quella dell'omopolimero di A, ottenuti copolimerizzando A con un altro monomero B, il cui omopolimero fonde a temperatura piú alta dell'omopolimero di A, e le cui unit  monomeriche si comportano come isomorfe del monomero A.
7. Copolimero come in 6, in cui le unit  monomeriche sono costituite da stirolo e p-fluorostirolo.
8. Copolimero come in 6, in cui le unit  monomeriche sono costituite da stirolo e p-clorostirolo.
9. Copolimero come in 6, in cui le unit  monomeriche sono costituite da stirolo e o-metilstirolo.
10. Copolimero come in 6, in cui le unit  monomeriche sono costituite da stirolo e o-fluorostirolo.
11. Copolimeri cristallini ricchi del monomero A, che presentano una temperatura di fusione inferiore a quella dell'omopolimero di A, ottenuti copolimerizzando A con un altro monomero B, le cui unit  monomeriche si comportano come isomorfe con quelle del monomero A ed il cui omopolimero   o amorfo o cristallino con una temperatura di fusione piú bassa dell'omopolimero di A.
12. Copolimeri come in 11, in cui le unit  monomeriche sono costituite da stirolo e p-metilstirolo.
13. Copolimero come in 11, in cui le unit  monomeriche sono costituite da stirolo e m-metilstirolo.
14. Copolimeri come in 1, in cui le unit  monomeriche sono costituite da stirolo e da almeno due isomeri di uno stirolo costituito nell'anello aro-

- matico.
15. Copolimeri come in 14, in cui almeno uno degli isomeri dello stirolo   alchilossostituito.
16. Copolimeri come in 14, in cui almeno uno degli isomeri dello stirolo   alogeno sostituito.
17. Copolimero come in 14, in cui le unit  monomeriche sono costituite da stirolo, p-metilstirolo e o-metilstirolo.
18. Procedimento per la preparazione di copolimeri aventi alta cristallinit , caratterizzato dal fatto che due o piú monomeri vinilici del tipo:



- in cui R₁ e R₂ sono uguali o differenti potendi essere idrogeno, alogeno o un radicale alchilico e che si comportano come se fossero isomorfi, vengono copolimerizzati in presenza di catalizzatori di coordinazione quali possono ottenersi per combinazione di uno o piú composti di metalli di transizione diversi dal IV°, V° o VI° gruppo del sistema periodico, e composti metallorganici di metalli appartenenti al I°, II° e III° gruppo.
19. Procedimento secondo rivendicazione 18, caratterizzato dal fatto che quale composto di metallo di transizione viene impiegato un alogenuro di titanio tri- o tetravalente.
20. Procedimento secondo rivendicazione 18, caratterizzato dal fatto che quale composto di metallo di transizione si impiega una miscela di TiCl₄ + VCl₄.
21. Procedimento secondo rivendicazioni 18, 19 o 20, caratterizzato dal fatto che quale composto metallorganico viene impiegato un alluminiotrialchile.