

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE **631585**

U 288

Classe

C08f

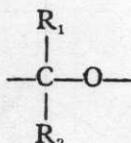
**Montecatini - Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano**  
Inventori designati: *Giulio Natta, Giorgio Mazzanti,*  
*Gianfranco Pregaglia e Marco Binaghi*

Data di concessione: 10 gennaio 1962

Data di deposito: 4 marzo 1960

**Polimeri lineari ad alto peso molecolare e procedimento per la loro preparazione**

Il presente brevetto riguarda nuovi polimeri, nei quali una parte delle unità monomeriche è originata dall'apertura del doppio legame carbonilico di un chetone. Detti polimeri contengono infatti unità monomeriche corrispondenti alla formula



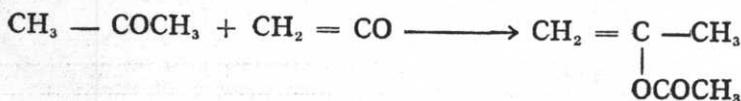
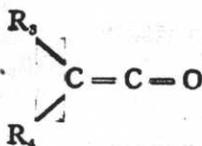
ove  $R_1$  ed  $R_2$  sono gruppi alchilici o arilici uguali o diversi tra loro.

Oltre alle unità monomeriche corrispondenti alla formula generale sopra indicata, questi nuovi prodotti polimerici contengono anche unità monomeriche de-

rivanti da chetoni di formula generale ove  $R_3$  ed  $R_4$  sono atomi di idrogeno o gruppi alchilici o arilici.

E' noto che i chetoni possono polimerizzare sia per apertura del doppio legame carbonio-carbonio, sia per apertura del doppio legame carbonio-ossigeno.

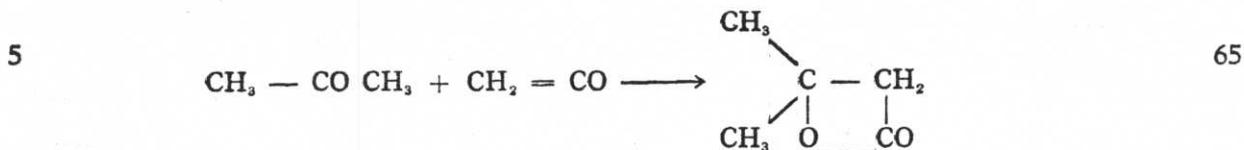
E' noto anche che facendo reagire un chetone con un composto contenente un gruppo carbonilico (ad es. un chetone), in presenza di catalizzatori diversi si possono ottenere due serie di composti a basso peso molecolare. Con catalizzatori di natura acida, come ad es. acido solforico, il composto contenente il gruppo carbonilico reagisce nella forma enolica dando origine all'estere di un alcool insaturo. Tipico esempio è la reazione dell'acetone con chetene, in presenza di acido solforico:



Usando come catalizzatori composti di tipo Friedel-Crafts aventi attività cationica, come ad es.  $AlCl_3$  o  $ZnCl_2$ , la reazione

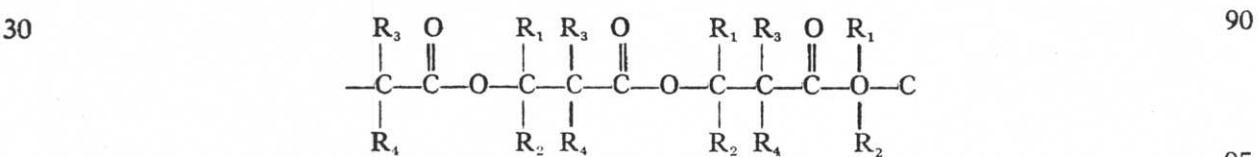
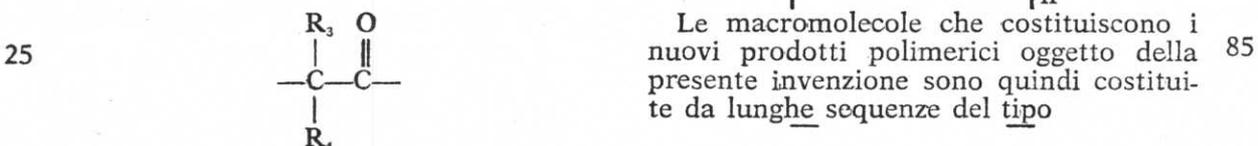
tra un chetene e un chetone conduce invece alla formazione di sostanze contenenti anelli di quattro elementi, corri-

spondenti a β-lattoni. Per esempio per reazione di acetone con chetene, in presenza di ZnCl<sub>2</sub>, si ottiene con buone rese il β-metil-β-butyro lattone



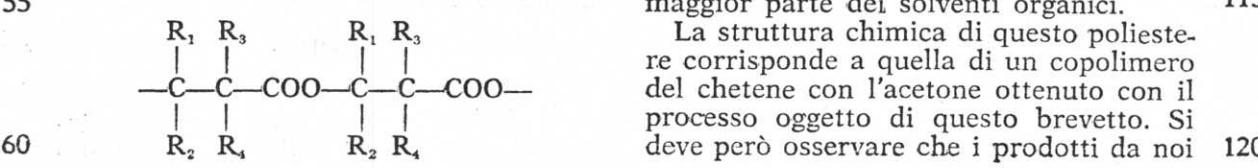
10 Noi abbiamo ora sorprendentemente trovato che per copolimerizzazione di un chetone con un chetene è possibile ottenere macromolecole lineari ad alto peso molecolare. Abbiamo inoltre trovato che questa copolimerizzazione consiste in una poliaddizione alternata dei due monomeri. In questa copolimerizzazione il chetone reagisce esclusivamente attraverso il

15 doppio legame  $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \end{array}$  dando origine ad unità monomeriche di tipo

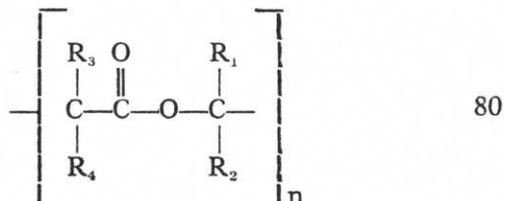


35 Nei casi in cui R<sub>1</sub> è uguale ad R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> è uguale ad R<sub>4</sub> i polimeri ottenuti risultano altamente cristallini all'esame con i raggi X. Così ad es. il prodotto di copolimerizzazione dell'acetone con il dimetilchetene, ottenuto secondo il procedimento oggetto del presente brevetto, risulta altamente cristallino all'esame con i raggi X, anche se questo è effettuato sul polimero allo stato di polvere non orientata, così come proviene dalla polimerizzazione, senza che siano richiesti particolari trattamenti di ricottura.

40 In base a quanto sopra esposto risulta che i prodotti della copolimerizzazione dei chetoni con i cheteni, oggetto del presente brevetto, possono essere considerati come appartenenti alla classe dei poliesteri corrispondenti alla formula generale:



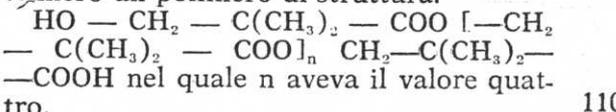
Noi abbiamo dimostrato, come verrà più sotto indicato, che i nuovi copolimeri oggetto del presente brevetto possiedono una struttura chimica regolare rappresentabile con la formula generale



Le macromolecole che costituiscono i nuovi prodotti polimerici oggetto della presente invenzione sono quindi costituite da lunghe sequenze del tipo

85 Poliesteri corrispondenti a questa formula nel caso in cui R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ed R<sub>4</sub> sono tutti gruppi diversi da idrogeno non erano tuttavia noti sino ad ora e sono stati preparati da noi per la prima volta mediante la detta copolimerizzazione di chetocheteni con chetoni.

Per esterificazione intramolecolare dell'acido β-ossipivalico Blaise e Marcilly (Bull. Soc. Chim. [3], 31, 308 (1904)) ottennero un polimero di struttura.

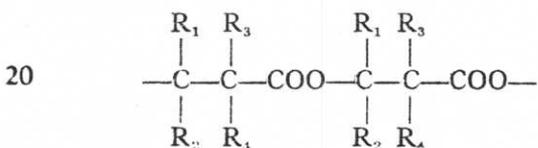


Questo prodotto si presentava come una polvere microcristallina solubile in soda acquosa a caldo, facilmente saponificabile ad acido ossipivalico, ed insolubile nella maggior parte dei solventi organici.

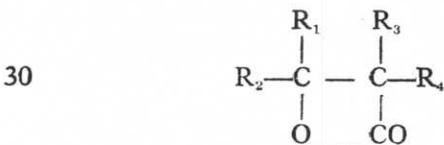
115 La struttura chimica di questo poliestere corrisponde a quella di un copolimero del chetene con l'acetone ottenuto con il processo oggetto di questo brevetto. Si deve però osservare che i prodotti da noi 120

5 ottenuti per copolimerizzazione presentano un peso molecolare ben superiore a quello del prodotto isolato da Blaise e Marcilly: essi sono insolubili in soda a caldo, molto difficilmente saponificabili anche a temperature elevate e solubili in benzolo bollente. I polimeri ottenuti secondo il procedimento di questa invenzione per copolimerizzazione di chetoni con cheto-chetoni non potevano essere ottenuti con i metodi sino ad ora noti per la preparazione dei poliesteri.

10 Anche la preparazione di poliesteri attraverso l'apertura di anelli lattonici non può essere realizzata nel caso in cui si voglia preparare un poliesteri di formula



25 Infatti per preparare un poliesteri di questo tipo sarebbe necessario aprire un lattone di formula:



35 Questa reazione che è possibile nel caso del propiolattone (caso in cui  $R_1, R_2, R_3$  ed  $R_4$  sono atomi di idrogeno) e del  $\beta$ -butirilattone (caso in cui  $R_1$  è metile e  $R_2, R_3$  e  $R_4$  sono atomi di idrogeno) non può avere luogo per lattoni nei quali un maggior numero di atomi di idrogeno è sostituito da gruppi alchilici.

40 Infatti, è noto che in quest'ultimo caso la reazione decorre con eliminazione di  $CO_2$  e formazione di una olefina (vedi ad es. Zaug, J. Am. Chem. Soc. 72, 2998, (1950)). Noi abbiamo ad es. verificato che per riscaldamento a  $100^\circ C$  del  $\alpha$ - $\alpha$ ,  $\beta$ - $\beta$ , tetrametil propiolattone in presenza di carbonato potassico secondo le condizioni normalmente adottate per la preparazione di poliesteri da lattoni, si ha sviluppo di  $CO_2$  e formazione quantitativa di tetrametil etilene.

45 Abbiamo anche preso in considerazione la possibilità che il  $\beta$ -lattone sia il primo prodotto di reazione del chetene e del chetone e che esso poi, nelle particolari condizioni di operazione da noi adottate, dia origine a un polimero per apertura del legame lattonico.

In realtà, sostituendo alla miscela chetone-chetene il corrispondente lattone, senza variare tutte le altre condizioni adottate per la copolimerizzazione oggetto di questo brevetto, non abbiamo osservato alcuna formazione di polimero. Possiamo quindi verosimilmente escludere che un lattone sia l'intermedio stabile della copolimerizzazione chetene-chetone.

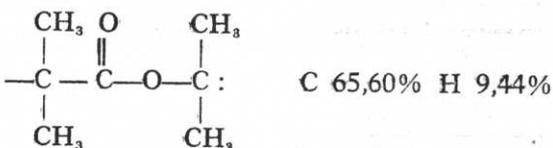
70 I copolimeri oggetto del presente trovato sono costituiti da macromolecole lineari ad alto peso molecolare come è dimostrato dai valori di viscosità specifica delle loro soluzioni in cloroformio.

75 Sebbene non sia facile risalire ad un valore esatto di peso molecolare basandosi sui valori di questa viscosità, tuttavia tenendo anche conto della insolubilità in acetone bollente presentata da alcuni prodotti ottenuti secondo il procedimento oggetto del presente brevetto, si può senza altro ritenere che i nuovi copolimeri posseggano peso molecolare almeno superiore a 10.000. E' noto infatti che prodotti aventi una struttura tipo poliesteri sono insolubili in acetone bollente quando posseggono pesi molecolari superiori a 10.000.

90 La composizione dei nuovi copolimeri, corrispondente ad un contenuto equimolecolare di chetoni e chetoni, è stata stabilita dalla analisi elementare dei prodotti ottenuti e in alcuni casi (ad es. per il copolimero del dimetilchetone con acetofenone) questa composizione è stata anche confermata da analisi chimico-fisiche, effettuate ad es. mediante spettrografia infrarossa.

100 La struttura chimica dei nuovi copolimeri è stata dimostrata per via chimica. Ad esempio nel caso del copolimero acetonedimetil-chetone, l'analisi elementare ha fornito i seguenti risultati:

Trovato C 65,98% H 9,55%  
calcolato per



115 La regolarità del concatenamento delle due unità monomeriche era già prevedibile dalla elevata cristallinità rilevata all'esame mediante raggi X.

Inoltre, per riduzione di questo copo-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

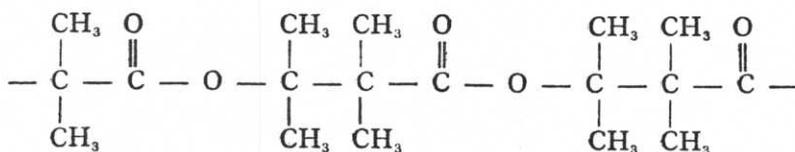
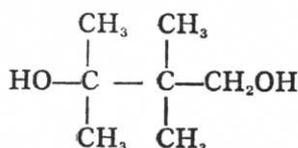
115

120

limerò con  $\text{LiAlH}_4$ , in soluzione di tetra-idrofurano, abbiamo isolato con ottime rese un prodotto cristallizzabile da etere di petrolio basso bollente, avente punto di fusione a  $138-140^\circ\text{C}$ . L'analisi elementare e la determinazione crioscopica del peso molecolare sono risultate in ottimo accordo con la formula:

corrispondente all'1, 1, 2, 2 tetrametil propandiolo 1-3. Anche l'esame mediante spettrografia I.R. ha confermato la formula sopra indicata.

Il risultato di questa idrogenolisi prova che le macromolecole del copolimero dimetilchetene-acetone di partenza sono costituite da lunghe sequenze del tipo:



Dai prodotti grezzi ottenuti per copolimerizzazione di acetone e dimetilchetene si possono isolare, mediante estrazione con opportuni solventi, frazioni aventi diverso peso molecolare che presentano in ogni caso la stessa struttura cristallina all'esame con iraggi X. I solventi impiegabili a questo scopo possono essere ad esempio acetone, dietilere e benzolo. I copolimeri del dimetil chetone con acetone hanno punto di fusione intorno a  $170^\circ\text{C}$  e fondono senza decomposizione. I copolimeri dei chetoni con chetene o con aldocheteni o con chetocheteni oggetto del presente brevetto, sono preparati per copolimerizzazione dei monomeri in presenza di catalizzatori costituiti da composti metallorganici, come alchili o arili, di metalli alcalini.

che, altrimenti, può essere troppo elevata.

Come diluenti possono essere usati solventi che non reagiscono con i monomeri né con il catalizzatore nelle condizioni di polimerizzazione e che non solidificano alla temperatura di reazione. Ad es. possono essere impiegati propano, pentano, n.eptano, iso-ottano, toluolo e dietilere.

La polimerizzazione può essere effettuata in condizioni operative diverse, in modo continuo o discontinuo. Si può ad es. aggiungere il catalizzatore, o una sua soluzione, al monomero o ad una soluzione del monomero, raffreddata alla temperatura di polimerizzazione, regolando la velocità con cui il catalizzatore viene aggiunto in base alla particolare attività del catalizzatore impiegato.

Preferibilmente vengono impiegati catalizzatori costituiti da alchili, arili o alchilarili di litio, come litio metile, litio butile, litio amile, litio fenile o litio fenil etile.

A seconda del modo in cui è condotto la polimerizzazione, si può avere qualche diversità nella grandezza molecolare dei polimeri ottenuti, come risulta dalla diversa solubilità in solventi organici. Così copolimerizzando dimetilchetene e acetone in soluzione di toluolo con rapida aggiunta del catalizzatore si ottiene un polimero che è estraibile con acetone bollente per il 50 % e completamente estraibile con etere bollente. Operando invece in condizioni controllate, ad esempio aggiungendo lentamente ad una soluzione di litiobutile in toluolo una miscela equimolecolare di acetone e dimetilchetene, si ottiene un polimero estraibile solo per il 20% con acetone bollente. Una estrazione successiva con etere permette di estrarre il 4% del polimero di partenza, mentre il residuo all'estrazione eterea è completamente estraibile con benzolo.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata a temperature comprese tra  $-100^\circ\text{C}$  e la temperatura ambiente, preferibilmente tra  $-80^\circ$  e  $-30^\circ\text{C}$ .

Può essere conveniente operare a bassa temperatura, in quanto a temperatura ambiente la reazione è troppo rapida e in alcuni casi, decorre in modo esplosivo.

La copolimerizzazione può essere effettuata in blocco, in assenza di solventi, ma è generalmente preferibile operare in presenza di un solvente che, riducendo la concentrazione dei monomeri, causa un abbassamento della velocità di reazione

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

I copolimeri oggetto del presente trovato possono trovare applicazioni nel campo delle materie plastiche; i prodotti cristallini, come per es. il copolimero del dimetilchetene con acetone, possono in particolare trovare impiego nella preparazione di pellicole e fibre tessili orientate.

Le fibre estruse dalla massa fusa possono essere fatte ricristallizzare facilmente per trattamento con acqua a 70-100°C.

### ESEMPIO 1

In un provettone graduato di vetro Pyrex con tappo a smeriglio e con rubinetto laterale per l'afflusso di azoto, immerso in bagno frigorifero a -78°C, si introducono 10 cm<sup>3</sup> di dimetilchetene distillato di fresco in ambiente inerte, 20 cm<sup>3</sup> di toluolo anidro e 10 cm<sup>3</sup> di acetone depurato con KMnO<sub>4</sub> e rettificato. Si agita e si aggiunge lentamente 1 cm<sup>3</sup> di una soluzione 1,5 M di litiobutile in benzolo. Dopo qualche secondo la reazione si innesca con notevole sviluppo di calore.

Collegando il provettone con un gorgogliatore a mercurio attraverso il rubinetto laterale, si evita una sovrappressione nell'interno del recipiente di reazione. Dopo circa 5 minuti lo sviluppo termico è molto ridotto e la massa di reazione è quasi solida. Anche la colorazione gialla, inizialmente intensa, è sbiadita per la scomparsa della maggior parte del dimetilchetene monomero.

Aggiungendo metanolo la massa di reazione diviene completamente bianca ma rimane in buona parte non disciolta sotto forma di una polvere bianca. Si lava a freddo e a caldo il prodotto ottenuto con metanolo. Dopo essiccamento si isolano g 8 di polimero solido, bianco pulverulento. Il polimero grezzo è solubile in benzolo a freddo, un pò meno solubile in cicloesano. Il polimero grezzo dà all'esame con i raggi X uno spettro di diffrazione corrispondente ad una struttura altamente cristallina. Un campione riscaldato in tubicino di vetro su blocco di rame comincia a fondere intorno a 160°C senza decomposizione.

Un frazionamento con solventi a caldo dà i seguenti valori.

estratto acetoneo	50%
estratto etero	50%

Il polimero non si altera apprezzabilmente per riscaldamento prolungato con

una soluzione idroalcolica di NaOH. La viscosità intrinseca della frazione solubile in etere, misurata in cloroformio a 30°C è 0,37.

### ESEMPIO 2

Operando come descritto nell'esempio precedente, si introducono in un provettone raffreddato a -78°C 10 cm<sup>3</sup> di dimetilchetene, 10 cm<sup>3</sup> di acetone, 40 cm<sup>3</sup> di toluolo. L'aggiunta di 0,5 cm<sup>3</sup> di una soluzione 1,4 M di litiobutile in benzolo provoca una reazione di polimerizzazione molto più lenta. Dopo 12 ore però la massa è quasi completamente solida. Si coagula, si lava ripetutamente con metanolo; si pesano, dopo essiccamento 11,5 g di polimero bianco.

Con acetone a caldo si estrae 40% del prodotto totale: il residuo è completamente estraibile con etere a caldo. Tutte e due le frazioni sono cristalline ai raggi X e all'analisi elementare le percentuali di carbonio e idrogeno corrispondono a una composizione C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>.

### ESEMPIO 3

Un palloncino da 100 cm<sup>3</sup> a tre colli, munito di agitatore e imbuto gocciolatore con camicia di raffreddamento, è immerso in un bagno frigorifero a -78°C.

Si introducono in atmosfera di azoto 60 cm<sup>3</sup> di eptano e 1 cm<sup>3</sup> di una soluzione 0,96 d di litiobutile in etere di petrolio, mentre nell'imbuto gocciolatore, anche esso raffreddato con soluzione saturata di CO<sub>2</sub> in metanolo, si prepara una soluzione di 10 cm<sup>3</sup> di acetone, 8 cm<sup>3</sup> di dimetilchetene e 20 cm<sup>3</sup> di n.eptano. Mantenendo in agitazione la soluzione del catalizzatore, si fa gocciolare lentamente la miscela dei monomeri; appena a contatto con la soluzione di litiobutile si osserva la scomparsa quasi totale della colorazione gialla. Terminata in circa 30 minuti l'aggiunta dei monomeri, si lascia a riposo la massa per qualche ora prima di aggiungere metanolo. Il polimero essiccato ha un aspetto fibroso e pesa 6 g. Per frazionamento con solventi a caldo si ottengono le seguenti frazioni:

estratto acetoneo	20%	115
estratto etero	4,2%	
estratto benzenico	74,3%	
residuo all'estrazione	1,5%	

Un campione del polimero grezzo è ri-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

scaldato in tubicino di vetro su blocco di rame; solo dopo 165°C la massa incomincia a fondere.

razione iniziale. Dopo 12 ore si coagula con metanolo; il polimero inizialmente spugnoso diviene infine granuloso. Si lava accuratamente a caldo e a freddo con metanolo e, dopo essiccamento, si pesano 18 g di polimero bianco. 65

Il polimero rivela la presenza di cloro all'analisi qualitativa ed è amorfo all'esame con i raggi X.

Un campione riscaldato in tubicino su blocco di rame, rimane inalterato fino a 140°C, poi lentamente diviene vischioso pur rimanendo incolore. 70

#### ESEMPIO 6

Operando come descritto nell'esempio 1 si fanno reagire acetone e dimetilchetene in rapporti molari circa 10 a 1; in particolare si fanno reagire 30 cc di acetone e 3 cc di dimetilchetene. Alla soluzione dei due monomeri, mantenuta a -80°C, si aggiungono 2 cc di una soluzione di litio butile 0,15 M in benzolo. Si porta la temperatura del recipiente di reazione a -60°C e dopo un'ora la massa è quasi completamente gelificata. 75

Dopo 8 ore si precipita con metanolo un polimero bianco pulverulento, che dopo lavaggio di essiccamento, pesa 2,9 g. 80

Un campione del prodotto grezzo esaminato ai raggi X, ha uno spettro di diffrazione identico a quello del copolimero ottenuto nell'esempio 1 con rapporto equimolecolare dei monomeri. Anche l'esame del prodotto all'infrarosso dimostra che i polimeri ottenuti usando rapporti diversi dei due monomeri hanno la stessa struttura. 85

#### ESEMPIO 7

6 cm<sup>3</sup> di dimetilchetene e 30 cm<sup>3</sup> di acetofenone sono disciolti in 60 cm<sup>3</sup> di eptano, alla temperatura di -20°C. Operando come descritto nell'esempio 1, si aggiungono 0,3 cm<sup>3</sup> di una soluzione 0,95 M di litio butile in etere di petrolio. Il prodotto della polimerizzazione, coagulato e lavato, pesa g 2,4. Lo spettro ottenuto per analisi I.R. è identico a quello ottenuto all'esame del polimero isolato nello esempio 4, a partire da una miscela equimolecolare dei monomeri. 100

#### RIVENDICAZIONI

1. - Polimeri lineari, ad alto peso molecolare contenenti unità monomeriche 120

#### 5 ESEMPIO 4

Operando come descritto nell'esempio 1, si pongono in reazione 10 cm<sup>3</sup> di dimetilchetene e 16 cm<sup>3</sup> di acetofenone disciolti in 40 cm<sup>3</sup> di toluolo anidro. Come catalizzatore si impiegano 0,1 cm<sup>3</sup> di una soluzione 3,6 M di litiobutile in etere di petrolio. Si mantiene la temperatura del bagno di raffreddamento a -20°C per evitare la separazione dell'acetofenone allo stato solido. Dopo pochi minuti dallo inizio della polimerizzazione, la viscosità della soluzione aumenta rapidamente e sul fondo si forma lentamente del solido bianco. 10

Dopo una notte la massa è quasi completamente solidificata. Il polimero coagulato con metanolo pesa, dopo essiccamento, g 17. E' solubile in tetracloruro di carbonio, in benzolo, cicloesano e cicloesano alla temperatura di 30°C; la solubilità in tetraidrofurano è un pò inferiore. 15

All'esame con i raggi X il polimero grezzo non risulta cristallino. Il prodotto non subisce alterazioni per riscaldamento fino a 160°C, poi rammollisce in un intervallo di circa 30°C. Un frazionamento con solventi a caldo permette di separare i seguenti estratti: 20

estratto acetonic	93%
estratto etereo	4,5%
residuo all'estrazione	2,5%

Quest'ultima frazione ha una viscosità intrinseca in cloroformio, determinata a 30°C, di 0,206. 25

#### 45 ESEMPIO 5

In un provettone da 200 cm<sup>3</sup>, come descritto nell'esempio 1, si introducono successivamente sotto agitazione 80 cm<sup>3</sup> di eptano, 20 cm<sup>3</sup> di dimetilchetene e 20 cm<sup>3</sup> di p.cloroacetofenone. Dopo avere immerso il recipiente in un bagno di metanolo saturo di CO<sub>2</sub>, si aggiungono 0,2 cm<sup>3</sup> di una soluzione 0,96 M di litio butile in etere di petrolio basso bollente. 50

Per ovviare alla scarsa solubilità del p.cloroacetofenone alle basse temperature, si mantiene la temperatura del bagno frigorifero a -20°C. Lentamente la massa solidifica e diviene meno intensa la colo- 55

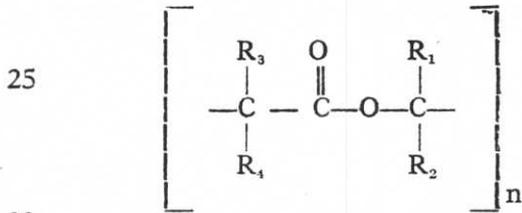


e unità monomeriche



15 dove  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  sono gruppi alchilici o arilici uguali o diversi, e  $\text{R}_3$  e  $\text{R}_4$  sono atomi di idrogeno o gruppi alchilici o arilici uguali o diversi.

20 2. - Polimeri come da rivendicazione 1, aventi la struttura ricorrente:



30

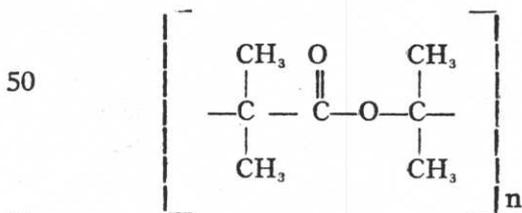
35 3. - Polimeri come da rivendicazioni precedenti, aventi un peso molecolare superiore a 10.000.

40 4. - Polimeri come da rivendicazioni precedenti in cui  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  ed  $\text{R}_4$  sono tutti diversi da idrogeno.

45 5. - Polimeri come da rivendicazioni precedenti, in cui  $\text{R}_1 = \text{R}_2$  ed  $\text{R}_3 = \text{R}_4$ , e che mostrano elevata cristallinità ai raggi X.

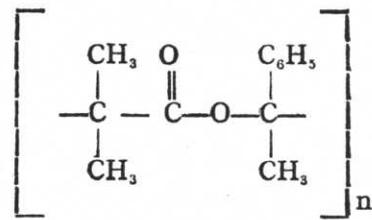
50 6. - Polimero lineare ad alto peso molecolare, cristallino, presentante la struttura ricorrente:

55

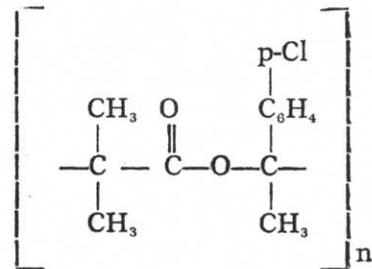


avente punto di fusione superiore a  $160^\circ\text{C}$ .

65 7. - Polimero lineare, ad alto peso molecolare, amorfo, presentante la struttura ricorrente:



70 8. - Polimero lineare, ad alto peso molecolare, amorfo, presentante la struttura ricorrente:



80

85

90 9. - Procedimento per la preparazione dei polimeri di cui alle precedenti rivendicazioni, caratterizzato dal fatto che si

fa reagire un chetone  $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$ , dove  $\text{R}_1$

ed  $\text{R}_2$  sono gruppi alchilici o arilici uguali o diversi,

con un chetene  $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}_4 \end{array}$

dove  $\text{R}_3$  ed  $\text{R}_4$  sono atomi di idrogeno o gruppi alchilici o arilici uguali o diversi, in presenza di un catalizzatore costituito da un composto metallorganico di un metallo alcalino.

105 10. - Procedimento come da rivendicazione precedente, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un solvente inerte verso i monomeri e verso il catalizzatore.

110 11. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che come solvente si adopera un idrocarburo alifatico o aromatico o un etere.

115 12. - Procedimento come da rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che si opera in assenza di un solvente inerte, usando un eccesso del chetone.

120 13. - Procedimento come da rivendica-

- zioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese fra  $-100^{\circ}\text{C}$  e la temperatura ambiente.
- 5 14. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra  $-30^{\circ}$  e  $-80^{\circ}\text{C}$ .
- 10 15. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si impiega un alchile, un arile e un alchilarile del litio.
- 15 16. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che si parte da una miscela di acetone e dimetilchetene, e si ottiene il polimero di cui alla rivendicazione 6.
17. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si parte da una miscela di acetofenone e dimetilchetene, e si ottiene il polimero di cui alla rivendicazione 7. 20
18. - Procedimento come da rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si parte da una miscela di p-cloroacetofenone e dimetilchetene e si ottiene il polimero di cui alla rivendicazione 8. 25
19. - Impiego dei polimeri di cui alle rivendicazioni precedenti nel campo delle materie plastiche.
20. - Impiego dei polimeri cristallini di cui alle rivendicazioni precedenti nel campo delle pellicole e delle fibre tessili. 30

Prezzo L. 400