

Montecatini - Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano
*Inventori designati: Giulio Natta, Mario Farina,
Mario Donati e Giancarlo Bressan*

Data di deposito: 30 novembre 1960

Data di concessione: 14 giugno 1962

Polimeri otticamente attivi e procedimento per ottenerli

Il presente trovato si riferisce a polimeri otticamente attivi e ad un procedimento per ottenerli.

Gli esempi finora noti di polimeri sintetici ottenuti da monomeri insaturi sono (a) polimeri che contengono atomi di carbonio asimmetrico solo nei costituenti laterali oppure (b) copolimeri in cui la asimmetrica attività ottica, dovuta alla configurazione degli atomi di carbonio tetraedici di catena si sovrappone a quella causata da sostituenti laterali asimmetrici, come per es. nel caso dei copolimeri dell'anidride maleica come esteri dell'acido metacrilico di alcoli otticamente attivi (Beredjick e Schuerch, J. Am. Chem. Soc., 78, 2646 (1956)).

L'esaltazione del potere rotatorio che si verifica in alcuni polimeri del tipo (a), quali ad esempio le poli-alfa-olefine con un atomo di carbonio asimmetrico nel sostituyente laterale, non è dovuta ad effettiva configurazione asimmetrica degli atomi di carbonio della catena principale ma solo a contributi rotazionali dovuti alla spiralizzazione delle macromolecole in un senso preferenziale a seconda del tipo e della configurazione del sostituyente.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato, e ciò forma un oggetto della presente invenzione, che si possono ottenere copolimeri aventi attività ottica, polimerizzando, in presenza di adatti catalizzatori, monomeri aventi una struttura assolutamente simmetrica, cioè che non

posseggono prima della polimerizzazione alcun atomo di carbonio asimmetrico, detti atomi asimmetrici venendo formati solo all'atto della polimerizzazione per apertura del legame π e susseguente passaggio dell'atomo da una configurazione piana ad una tetraedrica.

Per questa caratteristica, i polimeri oggetto della presente invenzione sono diversi non solo dai polimeri otticamente attivi del tipo (a) e (b) summenzionati, ma anche dai polimeri del tipo polipropilene ossido, i quali presentano asimmetrie in catena, la quale asimmetria preesisteva però già nel monomero.

Monomeri insaturi non aventi atomi di carbonio asimmetrico, ma che formano, secondo il presente trovato, all'atto della polimerizzazione, atomi di carbonio asimmetrico, possono essere ad esempio i seguenti:

1) Composti ciclici insaturi simmetrici atti a polimerizzare nella forma treo di isotattica (vedi figura 1 in cui vengono illustrate le strutture enantiomorfe sia in proiezione di Fischer che in rappresentazione planare zig-zag).

A solo scopo illustrativo ma non limitativo citiamo ciclopentene, cicloesene, ecc., alcuni composti eterociclici dello ossigeno, quali paradiossene, diossadiene, 2, 5-di-idrofurano e gli analoghi composti eterociclici dell'azoto e dello zolfo.

2) Composti ciclici, insaturi in cui almeno uno dei sostituenti di uno degli a-

40

45

50

55

60

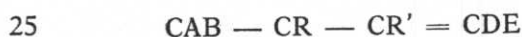
65

70

tomi di carbonio legati con doppio legame è diverso da ambedue i sostituenti dello altro atomo di carbonio, e che siano atti a polimerizzare sia nella forma di isotattica (figura 2, (a) e (b) che nella forma di isotattica eritro (figura 2, (c) e (d).

A solo scopo illustrativo citiamo il furano, qualora polimerizzi in 2-3, il 4,5-diidrofurano, il 5,6-diidropirano, i loro derivati in cui uno o più atomi di idrogeno dell'anello sono sostituiti con altri atomi o gruppi, ad esempio il benzofurano (cumarone), l'1-metil-4,5-diidrofurano, il 5,5'-dimetil-4,5-diidrofurano ed i corrispondenti composti eterociclici dello zolfo e dello azoto; le olefine cicliche variamente sostituite in 1 e/o 2 come ad esempio l'1-metossicicloesene ed i suoi omologhi. Le strutture relative a quest'ultimo esempio per brevità non sono state rappresentate in figura.

3) Composti compresi nella formula generale



in cui A, B, D, E, R e R' rappresentano idrogeno, alogeno, o un radicale alchilico, arilico, cicloalchilico, alcossilico, tiolico, ossidrilico eventualmente esterificato, aldeidico, chetonico, carbossilico, carbossilico sostituito (esterico, ammidico) o salificato ammonico, eventualmente sostituito, -CN, -CH₂ NH₂, CH₂ -OH eventualmente esterificato, almeno A essendo diverso dagli altri sostituenti, detti composti polimerizzando in 1,4.

In questa classe rientrano

a) tutti i derivati 1-monosostituiti del butadiene come ad esempio 1-metil butadiene e suoi omologhi, l'acido vinilacrilico ed i suoi derivati (esteri, sali, ammidi anche sostituite, nitrile, etc.) gli 1-alcossibutadieni (1-terz. butossibutadiene, 1-cumilossibutadiene etc.), 1-acetossibutadiene e suoi omologhi, gli 1-alogeno butadieni, ecc;

b) tutti i derivati del butadiene 1,4-bisostituiti con gruppi uguali come ad esempio 1,4-dimetilbutadiene, 1,4-difenilbutadiene, 1,4 di-carbossibutadiene e suoi derivati, ecc.;

c) tutti i derivati del butadiene 1,4-bisostituiti con gruppi diversi, quali ad esempio 1-fenil-4-metil-butadiene, l'acido sorbico (4 metil-1-carbossibutadiene), i suoi esteri sali od altri derivati (quali amide, anche sostituita, nitrile, ecc.), l'alcile sorbico, i corrispondenti eteri e ammine, l'acido β -stirilacrilico (4-fenil-1-car-

bossibutadiene) suoi esteri ed altri derivati, l'aldeide sorbica, l'aldeide β -stirilacrilica, l'1-metil-4-metossi-butadiene etc.

d) tutti i tri-, tetra- etc. derivati del butadiene, quali ad esempio 4,4'-dimetil-1-carbossibutadiene, 4-fenil-1-metil-1-carbossibutadiene, 1,4-dimetil-1-carbossibutadiene, 2,4,4'-trimetil-1-carbossibutadiene 4-fenil-2,3-dimetilcarbossibutadiene e loro derivati (esteri, sali, ammidi, nitrili, alcoli, amine, etc).

Nel caso che quale monomero venga impiegato un composto compreso nella formula $\text{CAR} = \text{CR} - \text{CR} = \text{CR}_2$ (in particolare i butadiene 1-monosostituiti), la struttura asimmetrica è quella di tipo isotattico (figura 3); nel caso di composti compresi nella formula $\text{CAR} = \text{CR} - \text{CR} = \text{CAR}$ (in particolare butadieni 1,3 bisostituiti simmetrici), la struttura asimmetrica è quella del tipo treo-di-isotattico (figura 4); nel caso invece di unità monomeriche non centrosimmetriche (figura 5) sono otticamente attive sia la struttura treo-di-isotattica che quella eritrodi-isotattica.

Nelle figure 3, 4 e 5 vengono rappresentate le catene polimeriche stese a zig-zag su un piano. Il doppio legame è disegnato per semplicità solo in forma trans, ma le caratteristiche di simmetria delle strutture non variano anche se i doppi legami posseggono configurazione cis.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento di polimerizzazione di monomeri compresi in una delle summenzionate classi (1, 2 e 3), aventi una struttura assolutamente simmetrica cioè non possedente alcun atomo di carbonio asimmetrico, in presenza di un catalizzatore asimmetrico atto a promuovere la formazione di una sola delle due catene antipode, per ottenere un copolimero avente attività ottica.

La Richiedente più particolarmente ha trovato che, polimerizzando in modo stereospecifico con catalizzatori asimmetrici alcuni esteri alchilici dell'acido trans-trans sorbico (che non contengono atomi di carbonio asimmetrico) si ottengono polimeri otticamente attivi.

Era stato precedentemente trovato dalla Richiedente che polimerizzando questi ultimi monomeri si ottengono polimeri a struttura tritattica, in particolare di-isotrans tattica, contraddistinti dalla presenza nella catena principale di due atomi di carbonio asimmetrici e di un doppio legame del tipo trans.

La struttura di tali prodotti, è, con ogni

probabilità del tipo « eritro », poichè tale struttura meglio si accorda con la forma della catena determinata mediante esame ai raggi X, e con la regola di minimo ingombro per i sostituenti laterali.

La probabile struttura dei poli-trans-trans sorbati, è perciò rappresentata in figura 5, (c) e (d).

I catalizzatori che secondo la presente invenzione sono adatti a polimerizzare i monomeri sopraelencati a polimeri otticamente attivi, devono quindi non solo promuovere la polimerizzazione del rispettivo monomero, ma anche avere la capacità di favorire in modo parziale o totale la crescita di un solo tipo di macromolecole (di tipo *l*, o di tipo *d*).

Come catalizzatori asimmetrici », secondo la presente invenzione, possono venire impiegati catalitici costituiti da o comprendenti i seguenti composti:

a) Composti metallorganici attivi di metalli appartenenti al I, II o III gruppo del sistema periodico, in cui almeno uno dei radicali organici è asimmetrico.

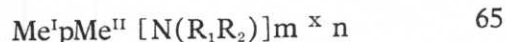
Tra i composti di metalli appartenenti al I gruppo, particolarmente adatti si sono mostrati i composti organici del litio, quale ad esempio il litio isoamile, (derivato dal (+) 2-metil-1-clorobutano) nel quale l'atomo di carbonio asimmetrico è legato al metallo tramite un gruppo $-CH_2-$, e il litio mentile (ottenuto dal (—) mentil cloruro) nel quale esiste un legame diretto litio-carbonio asimmetrico (è stato affermato che legami di questo tipo portano a composti non otticamente attivi, in quanto si ha racemizzazione totale del C. Nel caso del litio mentile, tuttavia, la configurazione dell'atomo di carbonio asimmetrico legato al metallo è stabilizzata dalla presenza nel radicale mentile di altri due atomi di carbonio asimmetrici) etc.

Tra i composti dei metalli appartenenti al II o III gruppo del sistema periodico, particolarmente adatti si sono dimostrati i derivati del berillio, alluminio, magnesio, sia quelli totalmente alchilati che quelli alchilalogenati o gli alcossi-alchili, in cui almeno uno degli alchili è asimmetrico.

b) gli alcoolati (eventualmente cloroalcolati, alchilalcololati) con alcoolii otticamente attivi quali il tetraisoamile, il tetraisobornil- e il tetramentiltitanato, il di-clorodiisoamilato di titanio, il triiso-amilato di alluminio, il di-isobornilato-isopropilato di alluminio ecc.

c) Composti nei quali l'atomo metallico è legato al gruppo organico asimmetri-

co attraverso un atomo di azoto e più particolarmente quelli compresi nella formula



in cui R_1 e R_2 sono gruppi alchilici cicloalchilici, arilici, aralchilici distinti tra loro, R_1 o R_2 essendo un radicale asimmetrico; Me^I è un metallo alcalino, Me^{II} un metallo del I, II o III gruppo del sistema periodico ed X idrogeno od un alogeno; p = numero intero o zero ed $m + n$ è uguale alla somma delle valenze di Me^I e Me^{II} .

I catalizzatori del tipo (a) (b) e (c) possono eventualmente essere usati insieme con altri composti quali gli alogenuri di metalli di transizione appartenenti al IV, V, VI o VIII gruppo del sistema periodico, ed eventualmente complessati con eteri o basi organiche.

d) I prodotti ottenuti complessando una o più molecole di un composto, usualmente impiegato quale catalizzatore per la polimerizzazione del rispettivo monomero, con una o più molecole di un complessante asimmetrico.

Esempi di prodotti di questo tipo possono essere: gli eterati del fluoruro di boro o di alluminio alchili con eteri otticamente attivi (per esempio gli eterati del BF_3 col metil-isoamil etere o con l'etilmentil etere).

I complessi di alluminio alchili o alluminio-alogeno alchili con sali di ammonio tetrasostituiti otticamente attivi, $R' R'' R''' R^{IV} N Y$, dove gli R sono radicali alchilici o arilici e Y è un alogeno o un anione diverso da alogeno; l'attività ottica di questi composti di ammonio può derivare dalla presenza di uno o più R asimmetrici, dalla asimmetria di N e/o da asimmetria di Y (per esempio nel caso che Y sia lo anione canforsolfonico).

In alcuni casi si può anche impiegare un eccesso di complessante che può agire in tal modo da solvente asimmetrico.

e) Complessi isolati in forma otticamente attiva, ad esempio i poli dentati del cromo ferro, cobalto etc. (ad es. il triacetilacetato di cromo) che sono scindibili per via cromatografica in antipodi ottici.

f) Forme cristalline emiedriche di composti metallici che mostrano asimmetria allo stato solido (ad esempio il triclورو di cromo possiede una struttura per la quale è prevedibile la presenza di cristalli *l* e cristalli *d*. La scelta di cristalli tutti di ugual segno provoca l'effetto desiderato).

g) Composti simmetrici, atti a promuo-

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

vere la polimerizzazione del monomero
rispettivo, adsorbiti su un supporto otti-
camente attivo (ad esempio su quarzo)
che provochi una induzione asimmetrica.

Gli esempi che seguono illustrano al-
cuni aspetti della presente invenzione.

Il potere rotatorio delle soluzioni dei
polimeri ottenuti è stato determinato nor-
malmente alla luce del sodio, in una zo-
na spettrale cioè (5890 Å) in cui la rota-
zione è notoriamente bassa. Abbiamo tut-
tavia ottenuto in queste condizioni e con
soluzioni all'1-2% valori fino a 0,3°, che
superano in modo sicuro i possibili errori
di lettura (+ 0,01°). I polimeri sono stati
osservati in solventi opportuni: ad esem-
pio il poli sorbato di metile in CHCl₃, il
poli sorbato di butile in CHCl₃ o in to-
luolo, l'acido poli sorbico in metanolo, i
sali alcalini dell'acido poli sorbico in ac-
qua.

Si nota una notevole esaltazione della
attività ottica se si osservano le soluzioni
di polimero in uno spettro polarimetro a
più alte frequenze e in particolare, com-
patibilmente alla trasparenza delle solu-
zioni, nell'ultravioletto. Ad esempio un po-
li sorbato di metile che a 5890 Å (riga D
del sodio) aveva mostrato una rotazione
molecolare, calcolata sul peso dell'unità
monomerica [M] di 3,9°, ha mostrato a

$$\begin{aligned} [M]_{6000} &= -4,3; [M]_{4500} = -6,4; \\ [M]_{1000} &= -10,0; [M]_{3760} = -13,5; \\ [M]_{3000} &= -17,0. \end{aligned}$$

I dati qui riportati sono di tale entità
che non si può pensare siano dovuti uni-
camente all'azione dei gruppi terminali.

Il confronto con composti analoghi a
basso peso molecolare dimostra che l'at-
tività ottica osservata è dello stesso ordine
di grandezza: ad esempio l'estere etilico
dell'acido 3-metil-pentanoico ha $[M]_D =$
 $= -6,7$ e l'estere etilico dell'acido 2,3-di-
metilpentanoico (miscela dei 2 diastereo-
isomeri aventi configurazione (S) in 3) ha
 $[M]_D = +2,9$.

Osserviamo inoltre che per i polimeri
di questa serie (poli sorbati) non è pre-
vedibile un'esaltazione dell'attività ottica
per effetto di spiralizzazioni di catena co-
me quella che viene osservata nel caso
delle poli alfa-olefine. La catena si presen-
ta infatti centrosimmetrica.

Gli esempi che riportiamo sono ripor-
tati a scopo indicativo e mostrano solo al-
cune delle possibilità di sintesi asimme-
triche nel campo dei polimeri.

ESEMPIO 1

5,5 g di metil sorbato (estere metilico
dell'acido trans-trans sorbico) vengono
uniti in toluolo e sotto azoto a -70° ad
una soluzione toluenica di 5 moli di litio
isoamile (ottenuto da 2 metil-1-clorobuta-
no avente $[\alpha] = +1,61$ e litio metallico
in etere di petrolio). Si tiene a -30° C
per 20 h. Si coagula il polimero con me-
tanolo e lo si estrae con estrattore Kuma-
gawa con acetone bollente. Dopo essicca-
mento (g 4,0) g 1,4 di polimero, avente
viscosità intrinseca determinata in tetra-
lina a 135° $[\eta] = 0,55$. 100 cm³/g, vengono
sciolti in 50 cm³ di cloroformio ed osser-
vati in un polarimetro Schmidt-Haensch
tipo 14160 (precisione di lettura $\pm 0,005$)
in un tubo da 40 cm alla luce del sodio
(5890 Å). Si legge una rotazione di $-0,31^\circ$
pari ad $[\alpha]_D = -2,8$, $[M]_D = -3,5$.

Tutto il polimero viene sciolto in CHCl₃
e precipitato in soluzione diluita con me-
tanolo. Si mantiene a $\approx 50^\circ$ C per 2 h,
quindi si filtra. L'attività ottica risulta

$$[\alpha] = -3,1; [M]_D = -3,9$$

L'estratto acetonic (0,2 g), dopo purifi-
cazione dai residui del catalizzatore, pre-
senta $[\alpha] = -1,5$.

ESEMPIO 2

In modo analogo si polimerizzano 9,5
g di metil sorbato con 7 cm³ di una solu-
zione contenente litio-mentile, ottenuta
per reazione fra litio finemente polveriz-
zato e (—) mentil cloruro (avente $[\alpha]_D =$
 $= -45,5$, ottenuto per reazione fra (—)
mentolo e HCl in presenza di ZnCl₂). Si
ottengono g 1,3 di polimero avente $[\eta] =$
 $= 0,5$; $[\alpha]_D = +1,0$; $[M]_D = +1,2$.

ESEMPIO 3

Si opera come in 1, ma con 4,7 g di bu-
til sorbato (estere n-butilico dell'acido
trans-trans sorbico) e litio isoamile, mi-
scelando le soluzioni a -40° e mantenen-
do a -30° per 20 h.

Si ottengono g 2,6 di polimero

$$[\alpha] = +3,2; [M]_D = +5,4$$

ESEMPIO 4

g 1 di poli alchil sorbato otticamente
attivo è stato saponificato in potassa etil
alcolica al 10% per 2 h su bagno maria.

641183

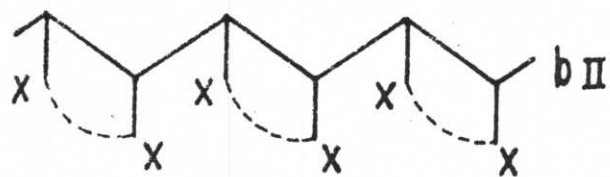
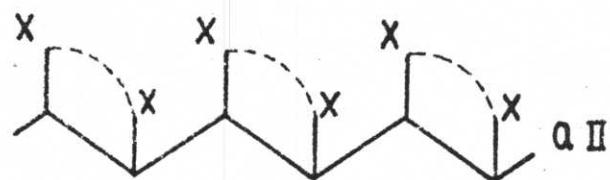
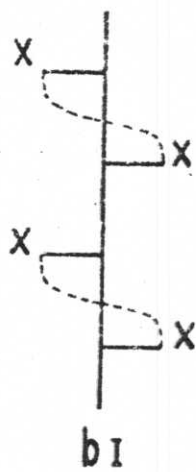
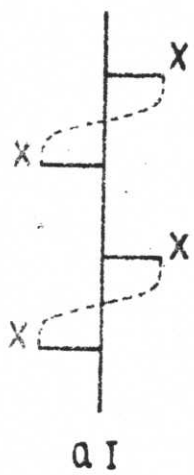


Fig. 1

641183

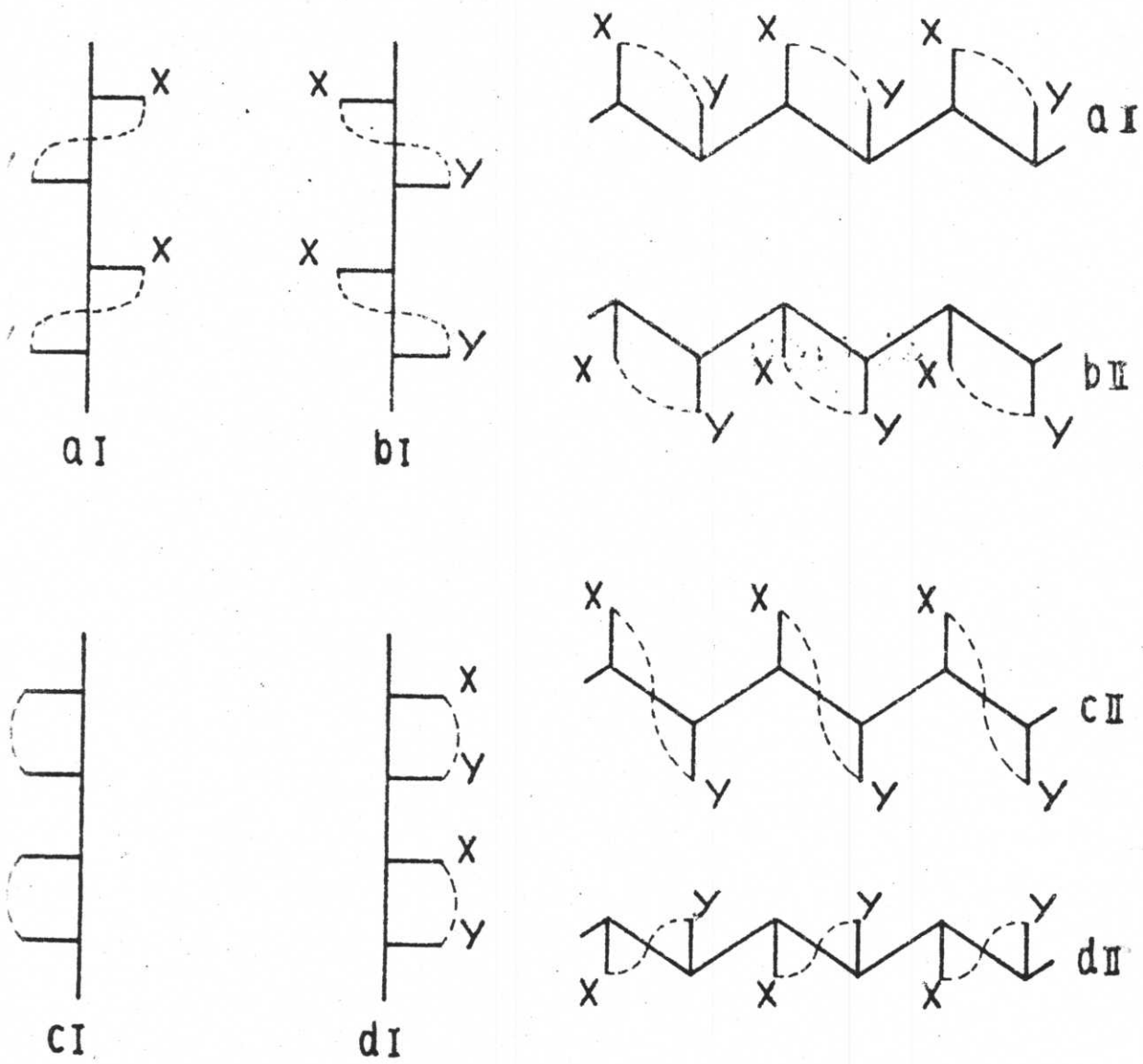
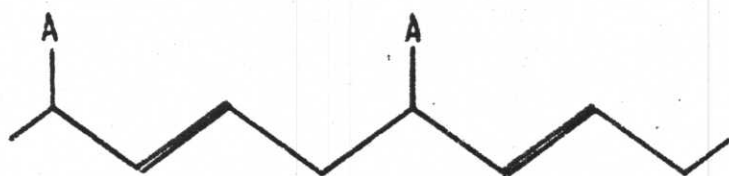


fig. 2



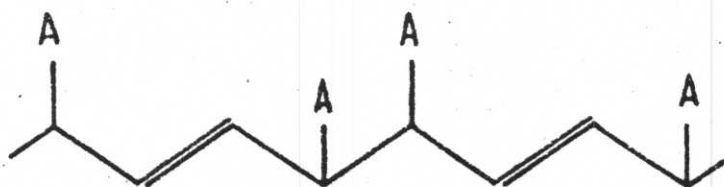
a



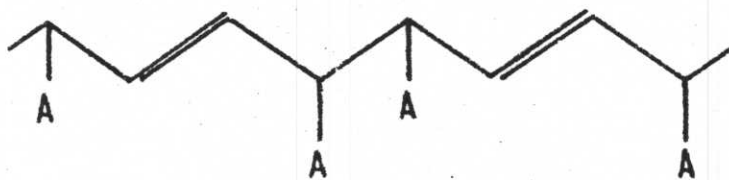
b

Fig. 3

641183

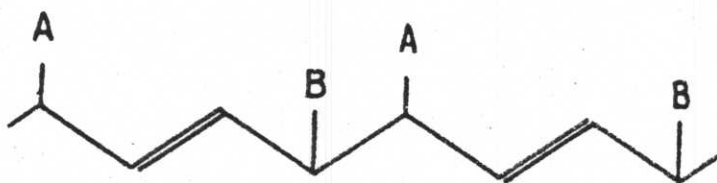


a



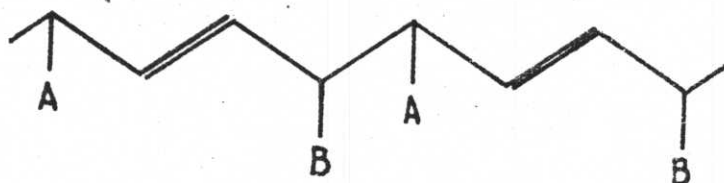
b

Fig. 4

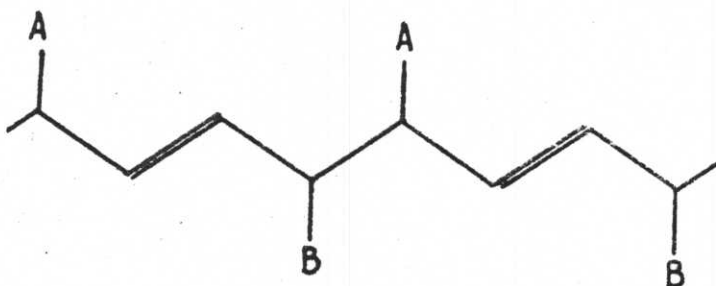


a

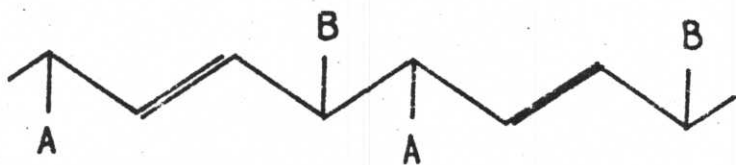
641183



b



c



d

Fig. 5

Si lava il prodotto insolubile con metanolo, si scioglie il residuo in acqua e si acidifica a caldo fino a pH 4 ÷ 5.

L'acido precipitato dopo essiccamento viene sciolto in metanolo. $[\alpha]_D = -1,6$; $[M]_D = -1,8$.

ESEMPIO 5

10 2 moli di litio isoamile otticamente attivo vengono aggiunti a -45° ad una soluzione di 5 g di β -stiril-acrilato di butile in 20 cm³ di toluolo anidro. Si mantiene per 50 h a -30°C , quindi si coagula con metanolo. Si ottengono 3,3 g di polimero. Il polimero sciolto in CHCl_3 al 5% mostra $\alpha_D = +0,12$ (1-4), $[\alpha]_D +0,6$, $[M]_D = +1,4$.

ESEMPIO 6

3,1 g di benzofurano, purificato per distillazione su LiAlH_4 , sciolto in 10 cm³ di toluolo vengono aggiunti a -75°C ad una soluzione toluenica contenente 0,15 cm³ di $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ e 0,09 g di canforsolfonato di metil butil benzil fenil ammonio, ottenuto per reazione del (—) canforsolfonato di Ag con lo ioduro di metil butil benzil fenil ammonio racemo e separato nei diastereoisomeri mediante numerose cristallizzazioni. Si mantiene a $-50 + -30^\circ$ per 24 h, quindi si coagula con metanolo. Si discioglie in benzolo e si riprecipita in soluzione diluita con metanolo. Si ottengono g 0,35 di polimero. Una soluzione toluenica al 2,9% (1-2) mostra $\alpha_D = -0,065$, $[\alpha]_D = -1,1$, $[M]_D = -1,3$.

ESEMPIO 7

Si opera come in 6 usando come catalizzatore una miscela di 0,15 cm³ di $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ e 0,069 g di (—) metil butil benzil fenil ammonio ioduro. Temperatura -75 . Si ottengono g 0,24 di polimero. Dopo due precipitazioni si osserva una rotazione specifica $[\alpha]_D = -0,6$; $[M]_D = -0,7$.

ESEMPIO 8

Si opera come in 7 usando come catalizzatore il prodotto di reazione fra $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ e il (—) mentil-etil etere, dopo distillazione dell'etere dietilico liberatosi. Si ottengono g 0,016 di polimero: $[\alpha]_D = -0,5$; $[M]_D = -0,6$.

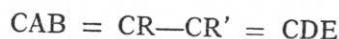
I polimeri otticamente attivi secondo il presente trovato possono trovare applicazione nella fabbricazione di filtri, sostan-

ze assorbenti e resine di scambio ionico capaci di separare per assorbimento selettivo sostanze otticamente attive da soluzioni dei racemi.

Inoltre è possibile ottenere con esse elementi di ottica (prismi, lenti ecc.) aventi caratteristiche particolari, in relazione al potere rotatorio della luce dei componenti, ed atti ad impieghi particolari nel campo scientifico e tecnico.

RIVENDICAZIONI

1. - Polimeri dotati di attività ottica ottenuti per polimerizzazione catalitica di monomeri privi di atomi di carbonio asimmetrici. 75
2. - Polimeri secondo rivendicazione 1, contenenti unità monomeriche asimmetriche per la presenza di atomi di carbonio asimmetrici nella catena principale. 80
3. - Polimeri cristallini secondo rivendicazioni 1 e 2.
4. - Polimeri secondo rivendicazioni 1 e 2 di monomeri ciclici, simmetrici, insaturi. 85
5. - Polimeri secondo rivendicazione 4, aventi configurazione treo-di-isotattica.
6. - Polimeri secondo rivendicazioni 1 e 2 di monomeri ciclici insaturi in cui almeno uno dei sostituenti di uno degli atomi di carbonio legati con doppio legame è diverso da ambedue i sostituenti dell'altro atomo di carbonio. 90
7. - Polimeri isotattici secondo rivendicazione 6. 95
8. - Polimeri del benzofurano secondo rivendicazioni 6 e 7.
9. - Polimeri a concatenamento 1,4, secondo rivendicazioni 1 e 2, di monomeri compresi nella formula generale: 100



in cui A, B, D, E, R e R' possono essere idrogeno, alogeno, -CN, o un radicale: alchilico, arilico, cicloalchilico, alcossilico, tiolico, ossidrilico, ossidrilico sterificato, aldeidico, chetonico, carbossilico, carbossilico sostituito (esterico, ammidico) o salificato, amminico, amminico sostituito, -CH₂-NH₂, -CH₂OH, eventualmente salificato, almeno uno dei sostituenti A, B, D, E, essendo diverso da tutti gli altri sostituenti. 115

10. - Polimeri politattici secondo rivendicazione 9.

11. - Polimeri didattici secondo rivendicazione 10. 120

12. - Poli-1-acetossi butadiene secondo rivendicazione 11.
13. - Poli-1-alcossi butadiene ditattico secondo rivendicazione 11.
- 5 14. - Poli-1-terz. butossi butadiene secondo rivendicazione 13.
15. - Polimero secondo rivendicazione 11, di un estere dell'acido beta-vinilacrilico.
- 10 16. - Polimero secondo rivendicazione 11, dell'acido beta-vinilacrilico.
17. - Polimero secondo rivendicazione 11, dell'acido beta-vinilacrilico salificato.
18. - Polimeri tritattici secondo rivendicazione 10.
- 15 19. - Polimeri secondo rivendicazioni 3 e 18, di un estere dell'acido sorbico.
20. - Poli-sorbato di metile secondo rivendicazione 19.
- 20 21. - (+)-Poli-sorbato di metile secondo rivendicazione 20.
22. - (—)-Poli-sorbato di metile secondo rivendicazione 20.
23. - Poli-sorbato di n-butile secondo rivendicazione 20.
- 25 24. - (+) Poli-sorbato di n-butile secondo rivendicazioni 3 e 23.
25. - (—) Poli-sorbato di n-butile secondo rivendicazioni 3 e 23.
- 30 26. - Polimero secondo rivendicazione 18, dell'acido sorbico.
27. - Polimeri secondo rivendicazione 18, di sali dell'acido sorbico.
28. - Poli-sorbato di potassio secondo rivendicazione 27.
- 35 29. - Polimeri secondo rivendicazioni 3 e 18, di un estere dell'acido beta-stirilacrilico.
30. - Poli-beta-stirilacrilato di n-butile secondo rivendicazione 29.
- 40 31. - Procedimento per ottenere, da un monomero privo di atomi di carbonio asimmetrici, un polimero avente attività ottica, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore asimmetrico atto a promuovere la formazione di macromolecole costituite prevalentemente o sostanzialmente da unità monomeriche aventi la stessa configurazione assoluta.
- 50 32. - Procedimento secondo rivendicazione 31, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un catalizzatore otticamente attivo.
- 55 33. - Procedimento secondo rivendicazione 32, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico comprende un composto metallorganico otticamente attivo di un metallo appartenente al I, II o III gruppo del sistema periodico degli elementi secondo Mendeleef in cui almeno uno dei gruppi organici è asimmetrico.
34. - Procedimento secondo rivendicazione 33 in cui il composto metallorganico nelle condizioni di polimerizzazione è presente in forma polimerica. 65
35. - Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 34, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico comprende il litio isoamile. 70
36. - Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 34, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico comprende il litio mentile. 75
37. - Procedimento secondo rivendicazione 32, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico comprende oltre al composto metallorganico anche un composto di un metallo di transizione. 80
38. - Procedimento secondo rivendicazione 37, caratterizzato dal fatto che quale composto di un metallo di transizione viene impiegato un alogenuro.
39. - Procedimento secondo rivendicazione 37, caratterizzato dal fatto che l'alogenuro del metallo di transizione è complessato con una base organica contenente azoto. 85
40. - Procedimento secondo rivendicazione 32, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico comprende un composto complesso ottenuto per unione di una molecola simmetrica di un composto catalitico con un complessante asimmetrico. 90
41. - Procedimento secondo rivendicazione 40, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico comprende il composto ottenuto complessando trifluoruro di boro con l'etere mentil-etilico. 95
42. - Procedimento secondo rivendicazione 40, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico comprende un complesso di un alluminio alchile o alluminio alogeno alchile con sali di ammonio tetra-sostituiti otticamente attivi, $R' R'' R''' R^{IV}$ NY, in cui gli R sono radicali alchilici o arilici, e Y è un alogeno o un anione diverso da alogeno, almeno uno degli R, N e/o Y essendo asimmetrico. 100
43. - Procedimento secondo rivendicazione 42, in cui il sistema catalitico comprende il composto ottenuto complessando ioduro di (—) metil butil menzil fenil ammonio con il dicloruro di monoetil alluminio. 105
44. - Procedimento secondo rivendicazione 32, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un sistema catalitico comprendente 110 120

- composti di metalli polivalenti complessati a leganti polidentati otticamente attivi.
- 5 45. - Procedimento secondo rivendicazione 31, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in presenza di un sistema catalitico comprendente una forma cristallina emiedrica di un composto che mostra asimmetria allo stato solido.
- 10 46. - Procedimento di polimerizzazione secondo rivendicazione 31, caratterizzato dal fatto che il sistema catalitico comprende un composto catalitico non otticamente attivo adsorbito su un supporto otticamente attivo.
- 15 47. - Procedimento per ottenere un polimero otticamente attivo del sorbato di metile secondo rivendicazione 35, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione è effettuata in toluolo a -30°C in presenza di un sistema catalitico costituito da litio isoamile.
- 20 48. - Procedimento per ottenere un polimero otticamente attivo del sorbato di metile secondo rivendicazione 36, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in toluolo a -30°C in presenza di un sistema catalitico costituito da litio mentile.
- 30 49. - Procedimento per ottenere un polimero otticamente attivo del sorbato di n-butile, secondo rivendicazione 35, caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione viene effettuata in toluolo a -30°C in presenza di un sistema catalitico costituito da litio isoamile.
- 35 50. - Procedimento per ottenere un polimero otticamente attivo del beta-stiril acrilato di butile secondo rivendicazione 35, caratterizzato dal fatto che si opera in toluolo a -30°C .
51. - Procedimento per ottenere un polimero otticamente attivo del benzofurano secondo rivendicazione 42, caratterizzato dal fatto che si usa come catalizzatore il canforsolfonato e lo ioduro di metil-butil-benzil-fenilammonio.
52. - Procedimento per ottenere un polimero otticamente attivo del benzofurano secondo rivendicazione 41, caratterizzato dal fatto che si usa come catalizzatore un complesso del fluoruro di boro con l'etere (—) mentil-etilico.
53. - Filtri e assorbenti selettivi contenenti polimeri otticamente attivi secondo le rivendicazioni 1 a 52.
54. - Resine scambiatrici di ioni contenenti polimeri otticamente attivi secondo le rivendicazioni 1 a 52.
55. - Lamine, filamenti, pellicole ed altri articoli formati contenenti polimeri otticamente attivi secondo le rivendicazioni 1 a 52.
56. - Prismi e lenti di polimeri otticamente attivi secondo le rivendicazioni 1 a 52.

Allegati 4 fogli di disegni

Prezzo L. 400