

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero
dell'Industria e del Commercio
UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI
Per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE
INDUSTRIALE N. 649439

- classe

U 386

C08f

Montecatini Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano

Inventori designati: Natta Giulio, Mazzanti Giorgio,

Pregaglia Gianfranco, Pozzi Giancarlo

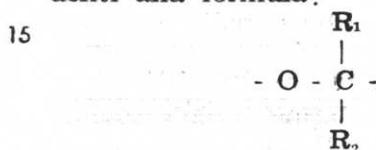
Data di deposito: 27 aprile 1961

Data di concessione: 27 novembre 1962

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

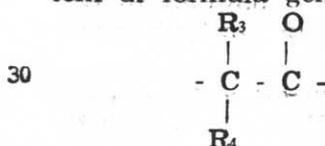
Il presente trovato riguarda nuovi copolimeri ed un procedimento per la loro preparazione.

Nella domanda di brevetto italiano No. 3808/60, depositata il 4 Marzo 1960, a nome della Richiedente, vengono descritti nuovi copolimeri dei chetoni con i cheteni 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 e R_2 sono gruppi alchilici o arilici uguali o diversi tra loro.

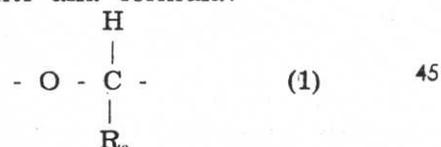
Oltre alle unità monomeriche corrispondenti alla formula generale sopra indicata, i prodotti polimerici oggetto del brevetto citato contengono anche unità monomeriche derivanti da cheteni di formula generale:



ove R_3 e R_4 sono atomi di idrogeno o gruppi alchilici o arilici.

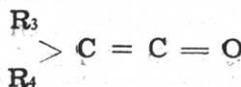
Oggetto della presente domanda di

brevetto sono nuovi polimeri lineari ad alto peso molecolare nei quali una parte delle unità monomeriche è originata dall'apertura del doppio legame carbonilico di un'aldeide. Detti polimeri contengono infatti unità monomeriche corrispondenti alla formula:



ove R_2 è un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico, aliciclico o eterociclico.

Oltre alle unità monomeriche corrispondenti alla formula generale (1) più sopra indicata, questi nuovi prodotti polimerici contengono anche unità monomeriche derivate da cheteni di formula generale:



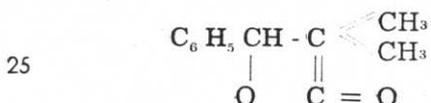
ove R_3 e R_4 sono atomi di idrogeno o gruppi alchilici o arilici.

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

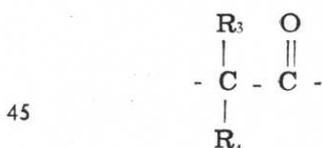
Alti polimeri di cheteni sono infatti descritti in precedenti brevetti della richiedente. Però prima d'ora non erano noti copolimeri ad alto peso mole-

colare di cheteni con aldeidi.

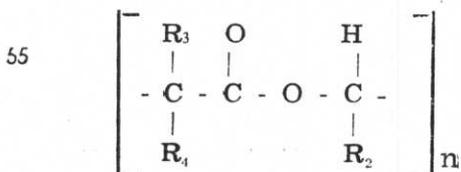
Si sapeva soltanto che un chetene può reagire con un'aldeide, in presenza di catalizzatori diversi per dare due serie di composti a basso peso molecolare. Con catalizzatori di natura acida, come ad es. acido solforico, se l'aldeide contiene un gruppo carbonilico enolizzabile, essa reagisce nella forma enolica dando origine all'estere di un alcool insaturo. Usando invece come catalizzatori composti di tipo Friedel-Crafts aventi attività cationica, come ad es. AlCl_3 o ZnCl_2 , la reazione tra un chetene e una aldeide conduce invece alla formazione di sostanze contenenti anelli di quattro elementi, corrispondenti a β -lattoni. Per esempio, per reazione della benzaldeide con dimetil chetene, in presenza di AlBr_3 si ottiene con buone rese il lattone:



Noi abbiamo ora sorprendentemente trovato che per copolimerizzazione di un chetene con una aldeide 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 chetene reagisce esclusivamente attraverso il doppio legame $>\text{C} - \text{C}<$ dando origine ad unità monomeriche di tipo:

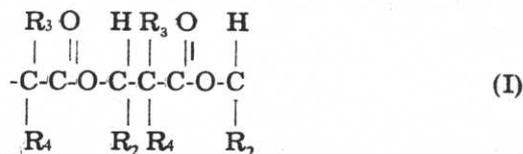


Noi abbiamo dimostrato, come verrà più sotto indicato, che i nuovi copolimeri oggetto del presente brevetto possiedono una struttura chimica regolare rappresentabile con la formula generale:



Le macromolecole che costituiscono

i nuovi prodotti polimerici oggetto della presente invenzione sono lineari e costituite da lunghe sequenze testa-coda del tipo:



Come risulta evidente dalla formula di struttura sopra indicata, anche nei casi in cui R_3 sia uguale ad R_4 , in ogni unità ripetente l'atomo di carbonio presente nella catena principale è originato dall'apertura del doppio legame carbonilico dell'aldeide risulta asimmetrico.

Nel caso invece in cui R_3 è diverso da R_4 ogni unità ripetentesi contiene due centri di asimmetria ottica.

Affinchè i nuovi polimeri oggetto del presente trovato siano cristallizzabili è necessario che almeno per lunghi tratti delle catene principali gli atomi di carbonio asimmetrici di ciascun tipo presentino tutti la stessa configurazione sterica, oppure che le due configurazioni steriche possibili si susseguono in modo regolare.

Noi abbiamo trovato con sorpresa che per copolimerizzazione di un chetene simmetrico con un aldeide è possibile ottenere copolimeri che, già allo stato grezzo, non frazionati, risultano cristallini all'esame con i raggi X. La più elevata cristallinità è stata rilevata nei copolimeri ottenuti da dimetilchetene e aldeidi R_1CHO in cui R_1 rappresenta un nucleo aromatico o eterociclico.

Risultati particolarmente interessanti sono stati ottenuti impiegando come composto aldeidico la benzaldeide, la orto- o para-clorobenzaldeide, o il furfurolo.

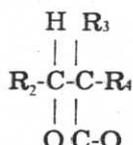
In base a quanto sopra esposto risulta che i prodotti della copolimerizzazione dei cheteni con le aldeidi, oggetto del presente brevetto, corrispondenti alla formula generale I possono essere considerati come appartenenti alla classe dei poliesteri.

Poliesteri corrispondenti alla formula I nel caso in cui R_2 , R_3 ed R_4 sono tutti gruppi diversi da idrogeno non erano tuttavia noti sino ad ora e sono stati preparati da noi per la prima volta me-

diante la detta copolimerizzazione di chetocheteni con aldeidi.

E' da tener presente che la preparazione di poliesteri di questo tipo non può essere realizzata mediante l'apertura di anelli lattonici.

Infatti, per preparare un poliестere di questo tipo sarebbe necessario aprire un lattone di formula:



Questa reazione, che è possibile nel caso del propiolattone (caso in cui R₂, R₃ e R₄ sono tutti atomi di idrogeno) e del -butirrolattone (caso in cui R₂ è metile e R₃ e R₄ sono atomi di idrogeno), non può aver luogo per lattoni nei quali un maggior numero di atomi di idrogeno è sostituito da gruppi alchilici. Infatti, è noto che in quest'ultimo caso la reazione decorre con eliminazione di CO₂ e formazione di una olefina (vedi ad es. Zaug. J. Am. Chem. Soc 72, 2998, (1950)).

Non era quindi prevedibile che fosse possibile la preparazione di copolimeri lineari ad alto peso molecolare dei cheteni con le aldeidi aventi la struttura chimica regolare di un poliестere. Inoltre non era prevedibile che questa copolimerizzazione potesse portare alla formazione di prodotti polimerici costituiti da macromolecole stericamente ordinate, cristallini all'esame con i raggi X.

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.

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

superiori a 10.000. La composizione dei nuovi copolimeri, corrispondente a un contenuto equimolecolare di chetene e aldeidi, è stata stabilita dalla analisi elementare dei prodotti ottenuti e da analisi chimico-fisiche effettuate, ad es., mediante spettrografia infrarossa.

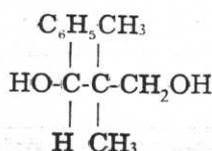
La struttura chimica dei nuovi copolimeri è stata dimostrata per via chimica. Ad esempio nel caso del copolimero benzaldeide-dimetilchetene, l'analisi elementare ha fornito i seguenti risultati:

Trovato C 73,50% H 9,06%
calcolato per



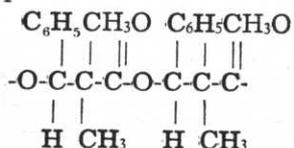
La regolarità del concatenamento delle due unità monomeriche era già prevedibile dalla elevata cristallinità rilevata all'esame mediante raggi X.

Inoltre, per riduzione di questo copolimero con LiAlH₄ in soluzione di tetraidrofurano, abbiamo isolato con ottime rese un prodotto cristallizzabile da etere di petrolio basso bollente, avente punto di fusione a 80-81°C. L'analisi elementare e la determinazione orioscopica del peso molecolare sono risultate in ottimo accordo con la formula:



corrispondente all'1-fenil-2,2 dimetilpropandiol-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-benzaldeide di partenza sono costituite dalla ripetizione regolare di unità strutturali e da lunghe sequenze del tipo:



Dai prodotti grezzi ottenuti per copolimerizzazione di benzaldeide e dimetilchetene si possono isolare mediante estrazione con opportuni solventi, frazioni aventi diverso peso molecolare e che presentano un diverso grado di cristallinità all'esame con i raggi X. I solventi impiegabili a questo scopo possono essere ad esempio acetone, dietilere e benzolo. I copolimeri altamente cristallini del dimetilchetene con benzaldeide hanno punto di fusione intorno a 290°C e fondono senza decomposizione. I copolimeri delle aldeidi con cheteni o con aldocheteni o con chetocheteni oggetto del presente brevetto, sono preparati per copolimerizzazione dei monomeri in presenza di catalizzatori costituiti da composti di metalli alcalini scelti nella classe formata da composti metallorganici, come alchil, arili, idruri, alcoolati e amidi.

Preferibilmente vengono impiegati catalizzatori costituiti da alchili, arili o alchilarili di litio, come litio metile, litio butile, litio amile, litio fenile, litio feniletile, LiAlH₄.

La copolimerizzazione oggetto del presente trovato può essere effettuata a temperature comprese tra 100°C e la temperatura ambiente, preferibilmente tra 80 e 30°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 che, altrimenti, può essere troppo elevata.

Come diluenti possono essere usati solventi che non reagiscono con i monomeri nè con i catalizzatori 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, raffreddato alla temperatura di polimerizzazione, regolando la velocità con cui il catalizzatore viene aggiunto in base alla particolare attività del catalizzatore impiegato.

I copolimeri oggetto del presente trovato possono trovare applicazione nel campo delle materie plastiche; i prodotti cristallini, come per es, il copolimero del dimetilchetene con benzaldeide possono in particolare trovare impiego nella preparazione di pellicole e di fibre tessili orientate. L'invenzione è illustrata ma non limitata dai seguenti esempi. In tutti gli esempi descritti le polimerizzazioni sono state effettuate in atmosfera di azoto.

Esempio 1

In un palloncino a 3 colli munito di agitatore meccanico e imbuto gocciolatore si aggiungono in atmosfera inerte 15 cm³ di una soluzione toluenica 4 M di dimetilchetene e 6 cm³ di benzaldeide. Si raffredda il palloncino a 78°C e si fanno gocciolare 10 cm³ di soluzione toluenica in cui è disciolta 1 millimole di li tiobutile.

La reazione è molto veloce ed esotermica. In pochi minuti la viscosità della soluzione aumenta fino a che si forma una massa gelatinosa.

Dopo 20 minuti si decompone il catalizzatore con metanolo che se usato in eccesso decompone anche il dimetilchetene non reagito eventualmente presente e non precedentemente separato. L'eccesso di metanolo fa precipitare un prodotto bianco pulverulento, parzialmente solubile in cloroformio, nitrobenzolo e benzolo bollenti. Si pesano g 6,5 di polimero (resa 62% sul dimetilchetene introdotto).

Il polimero grezzo senza trattamenti termici o meccanici mostra una netta cristallinità all'esame con i raggi X che aumenta per ricottura del campione in eptano o in cicloesano bollenti. Il polimero è stato frazionato per estrazione con diversi solventi all'ebollizione ottenendo le seguenti frazioni:

Estratto etereo	23,4%
estratto benzenico	17,9%
residuo	58,7%

Mentre la frazione eterea e benzenica

presentano scarsa cristallinità, il residuo all'estrazione benzenica è altamente cristallino all'esame con i raggi X.

I provini ottenuti stampando le frazioni eterea e benzenica ed il residuo all'estrazione benzenica hanno diversa stabilità dimensionale alle diverse temperature. L'estratto benzenico infatti è completamente liquido intorno a 250°C, mentre il residuo al benzolo fonde cristallograficamente a circa 290°C.

L'analisi elementare dà i seguenti risultati percentuali:

15	polimero grezzo	C=76,35	H=6,63
	polimero non estraibile con benzolo bollente	C=74,50	H=6,81

20	Calcolato per		
	$C_6H_5CH_3O$		
	$\begin{array}{c} \quad \\ -O-C-C-C- \\ \quad \\ H \quad CH_3 \end{array}$	C=74,97	H=6,87
25			

Esempio 2

In un provettone da 250 cm³ munito di rubinetto laterale per l'afflusso di azoto si introducono 15 cm³ di dimetilchetene (0,171 moli), 60 cm³ di toluolo e 17,25 cm³ di benzaldeide.

Si raffredda con aria liquida e si aggiungono 0,9 cm³ di soluzione 1,35 M di litiobutile in etere di petrolio anidro. Quest'ultimo era un prodotto distillato tra 40-60°C.

Si fa risalire per breve tempo la temperatura per far fondere la massa in modo da permettere l'omogeneizzazione dei reattivi diversi e quindi si raffredda nuovamente in aria liquida.

Dopo 20 ore si tratta il prodotto con metanolo e si isolano 21,3 g di polimero (60% sul dimetilchetene introdotto).

Per estrazione con benzolo bollente è rimasto un residuo del 30%, cristallino all'esame con i raggi X.

Esempio 3

Operando nelle condizioni descritte nell'esempio 1 si prepara una soluzione di 13,3 cm³ di dimetilchetene (0,153 moli) e 37,8 cm³ di furfurolo (0,459 moli) in 75 cm³ di toluolo. Si aggiungono 1,5 cm³ di una soluzione 1,35 M di litiobutile in etere di petrolio. Lentamente aumenta la viscosità. Dopo 7 ore si tratta la mi-

scela di reazione con metanolo ottenendo una massa bianca oleosa che lentamente si solidifica in una massa pulverulenta.

Si pesano 3,2 g di polimero completamente solubile a freddo in benzolo e cloroformio. Il polimero è cristallino all'esame con i raggi X e fornisce uno spettro di assorbimento all'IR tipico di una struttura poliestere.

Il poliestere è solubile parzialmente in etere a caldo. La frazione insolubile in etere fonde a circa 180°C.

Esempio 4

Si prepara una soluzione di 12 cm³ di dimetilchetene (0,138 moli) e 19,2 g di aldeide p clorobenzoica (0,138 moli) in 120 cm³ di toluolo e mantenendo la temperatura del recipiente di reazione a 35°C si aggiungono 1,9x10⁻³ moli di litiobutile e 0,394 g di brucina.

Dopo 2 ore e mezza si distrugge con metanolo l'eccesso di chetene e il catalizzatore ancora presente. Si ottengono 20,8 g di polimero bianco, quasi completamente solubile in benzolo e cloroformio a freddo. Estruendo con etere bollente rimane un residuo del 76,4% che non fonde a temperatura inferiore a 290.

Il contenuto di cloro nella frazione non estraibile con etere è risultato 17,1% (calcolato per $[(CH_3)_2COO-CHC_6H_4Cl]$ 16,9%).

Esempio 5

Operando come descritto nell'esempio 1 si sciolgono a temperatura ambiente in 150 cm³ di toluolo 18,3 g di m.nitrobenzaldeide e si aggiungono 10,5 cm³ di dimetilchetene in 30 cm³ di toluolo.

Si raffredda il pallone di reazione a 30°C e si fanno gocciolare 1,5 cm³ di una soluzione 1,35 M di litiobutile in etere di petrolio avente temperatura di ebollizione compresa tra 40-60°C.

La massa si intorbida leggermente. Dopo 3 ore si coagula con metanolo la massa di reazione ottenendo 7,5 g di polimero leggermente colorato in giallo insolubile in etere e eptano, ma completamente solubile in acetone o cloroformio a freddo.

Azoto trovato	6,23%;
Azoto calcolato per $-(CH_2)_2COOCHC_6H_4(NO_2)-$	6,33%

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

Esempio 6

Operando nelle condizioni descritte nell'esempio 1 si prepara una soluzione di 14,5 cm³ di dimetilchetene e 15,6 cm³ di benzaldeide in 90 cm³ di toluolo e ad essa si aggiungono mantenendo la temperatura del recipiente di reazione a 78°C, 1,5 cm³ di una soluzione eterea satura di LiAlH₄.

Dopo 3,5 ore si riprende con metanolo e dopo filtrazione ed essiccamento del precipitato ottenuto, si pesano 3,5 g di poliestere che vengono estratti con solventi bollenti ottenendo le seguenti frazioni:

Estratto etereo	28,83%
estratto benzenico	58,53%
residuo	12,64%

Esempio 7

Operando nelle condizioni descritte nell'esempio 1, si aggiungono 0,1 g di n-butillato di litio ad una soluzione di 4,5 cm³ di dimetilchetene e 5,2 cm³ di benzaldeide in 40 cm³ di toluolo. Il catalizzatore non si discioglie completamente nella miscela di reazione e viene mantenuto in sospensione con una energica agitazione. Si osserva uno sviluppo di calore mentre la viscosità della massa aumenta. Dopo 7 ore si coagula in metanolo il polimero ottenuto; dopo essiccamento pesa g 6,8. E' solubile in benzolo a freddo e parzialmente solubile in acetone; la frazione non solubile in etere a caldo rappresenta il 72,5% del polimero totale ed è leggermente cristallino all'esame con i raggi X.

Esempio 8

Operando nelle condizioni indicate nell'esempio 1, ma mantenendo la temperatura del bagno a 30°C, si sciolgono in 80 cm³ di toluolo 5,5 cm³ di benzaldeide e 4,5 cm³ di dimetilchetene.

Si agita energicamente la soluzione e si aggiungono 0,21 millimoli di LinC₄H₉. Si osserva un violento sviluppo di calore, mentre la viscosità aumenta molto rapidamente.

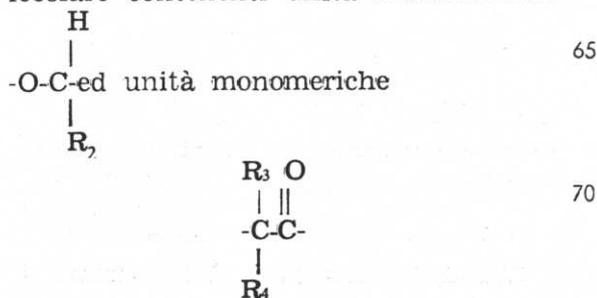
Dopo 5 minuti si coagula con metanolo il polimero ottenuto, che dopo lavaggio ed essiccamento pesa g 8,5.

Per frazionamento con solventi bollenti si separano le seguenti frazioni:

estratto etereo	14,2%
estratto benzenico	37,2%
residuo benzenico	48,6%

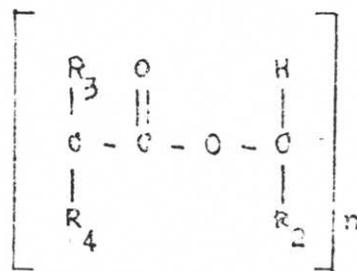
RIVENDICAZIONI

1. Polimeri lineari ad alto peso molecolare contenenti unità monomeriche



in cui R₂ può essere un gruppo alchilico arilico, alchilarilico, aliciclico o eterociclico ed R₃ e R₄ sono atomi di idrogeno o gruppi alchilici o arilici uguali o diversi.

2. Polimeri come da rivendicazione 1 sostanzialmente costituiti dalla ripetizione regolare testa-coda di unità strutturali:



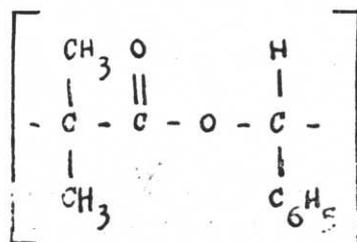
3. Polimeri come da rivendicazioni 1 e 2, aventi peso molecolare superiore a 10.000.

4. Polimeri come da rivendicazioni precedenti in cui R₂, R₃ ed R₄ sono tutti diversi da idrogeno.

5. Polimeri come da rivendicazioni precedenti in cui R₃-R₄ e che mostrano elevata cristallinità ai raggi X.

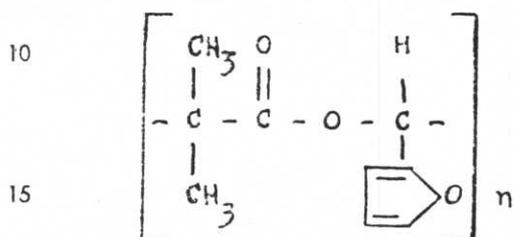
6. Polimeri come da rivendicazione 5 insolubili in benzolo bollente.

7. Polimeri lineari ad alto peso molecolare, cristallini, sostanzialmente costituiti dalla ripetizione regolare testa-coda di unità strutturali.



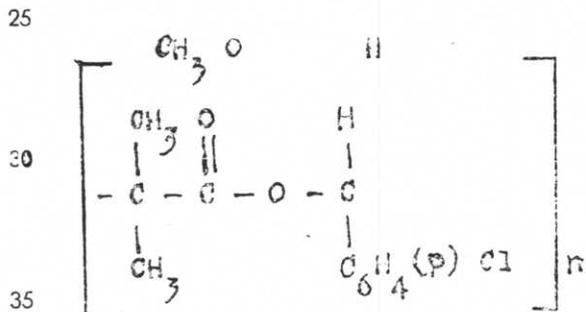
ed aventi punto di fusione di circa 290°C.

8. Polimeri lineari ad alto peso molecolare cristallini sostanzialmente costituiti dalla ripetizione regolare testacoda di unità strutturali:

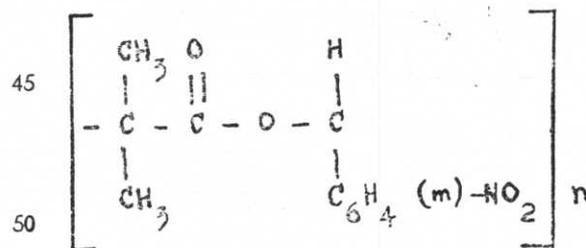


ed aventi punto di fusione di 180°C.

9. Polimeri lineari ad alto peso molecolare cristallini, sostanzialmente costituiti dalla ripetizione regolare testacoda di unità strutturali:



10. Polimeri lineari ad alto peso molecolare cristallini, sostanzialmente costituiti dalla ripetizione regolare testacoda di unità strutturali:



11. Procedimento per la preparazione dei polimeri di cui alle precedenti rivendicazioni caratterizzato dal fatto che

si fa reagire un aldeide $\text{R}_2 = \text{C} < \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array}$ in

cui R_2 è un gruppo alchilico, arilico, alchilarilico, aliciclico o eterociclico, con

un chetene $\text{R}_3 > \text{C} = \text{C} - \text{O}$, in cui R_3 ed R_4 sono atomi di idrogeno o gruppi alchilici o arilici uguali o diversi, in presenza

di un catalizzatore costituito da un composto di un metallo alcalino, scelto nella classe formata da composti metallorganici, idruri, alcolati e amidi.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di un solvente inerte verso i monomeri e verso il catalizzatore.

13. Procedimento secondo le rivendicazioni 11 e 12 caratterizzato dal fatto che come solvente si adopera un idrocarburo alifatico o aromatico.

14. Procedimento secondo le rivendicazioni 11 e 12 caratterizzato dal fatto che come solvente si adopera un etere.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 11 caratterizzato dal fatto che si adopera in assenza di solvente inerte, usando un eccesso dell'aldeide.

16. Procedimento secondo le rivendicazioni da 11 a 15 caratterizzato dal fatto che si opera a temperatura compresa tra 100°C e la temperatura ambiente.

17. Procedimento secondo le rivendicazioni da 11 a 16 caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra 30 e 80°C.

18. Procedimento secondo le rivendicazioni da 11 a 17 caratterizzato dal fatto che come catalizzatore si impiega un alchile, un arile, un alchilarile, un idruro di litio.

19. Procedimento secondo le rivendicazioni da 11 a 17 caratterizzato dal fatto che come catalizzatori si usano complessi contenenti idruri o alchili di litio quali LiAlH_4 .

20. Procedimento secondo le rivendicazioni da 11 a 19 caratterizzato dal fatto che si parte da una miscela di benzaldeide e di dimetilchetene e si ottiene il polimero di cui alla rivendicazione 7.

21. Procedimento secondo le rivendicazioni da 11 a 19 caratterizzato dal fatto che si parte da una miscela di furfurolo e dimetilchetene e si ottiene il polimero di cui alla rivendicazione 8.

22. Procedimento secondo le rivendicazioni da 11 a 19 caratterizzato dal fatto che si parte da p-clorobenzaldeide e dimetilchetene e si ottiene il polimero di cui alla rivendicazione 9.

23. Procedimento secondo le rivendi-

cazioni da 11 a 19 caratterizzato dal fatto che si parte da m-nitrobenzaldeide e dimetilchetene e si ottiene il polimero di cui alla rivendicazione 10.

24. Impiego dei polimeri di cui alle rivendicazioni da 1 a 9, nel campo delle materie plastiche.

25. Impiego dei polimeri cristallini di cui alle rivendicazioni da 1 a 9 per la produzione di fibre tessili cristallini aventi alte temperature di fusione.

26. Impiego di polimeri cristallini di cui alle rivendicazioni da 1 a 9 per la produzione di film o di pellicole eventualmente orientate.

Prezzo L. 200