

322

N. 822888




u 584

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



| | | | |
|--|---|--------------------|----------------------------|
| MONTECATINI DIREZIONE CENTRALE DEGLI AFFARI GENERALI E BREVETTUALI SERVIZI BREVETTI | Oggetto: AVVISO Deposito Domanda Brevetto in: | | Stato ITALIA |
| | Argomento: Preparazione dell'1,1-dimorfolinetano e dei suoi derivati polimerici. | | Ns. rif.: U.584 |
| | | FC/d1 | Eventuale rif. licenziante |
| <p>Su Vostro incarico, abbiamo depositato la domanda di brevetto, di cui Vi diamo gli estremi provvisori. Vi terremo al corrente dell'ulteriore svolgimento della pratica.</p> | | | |
| Titolare CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE - ROMA. | | | |
| Inventore Prof. Giulio Natta-Prof. Ferdinando Danusso - Dr. Paolo Ferruti. | | | |
| Titolo "1,1-dimorfolinetano, suo prodotto di dissociazione (N-vinilmorfolina) e derivati di addizione e polimerici e loro procedimento di preparazione". | | | |
| Data deposito 23/11/1965 | N. di dep. provv. 11.475 | N. di classifica | |
| Priorità Brevetto concesso il 2.9.68 con il n. 822 988 | | | |
| <p style="text-align: center;">Distinti saluti.</p> <p style="text-align: right;">B R E V E T T I </p> | | | |
| DESTINATARI: | | N. testi allegati: | |
| Spett.le CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE-ROMA | | 1 | |
| c.p.c. DIRI-Sede | | 1 | |
| " " " Prof.G.Natta-Prof.F.Danusso | | 1-1 | |
| " " " Dr.P.Ferruti | | 1 | |
| " " " DOTEC-UNSE-Sede | | | |
| <p style="text-align: center;">Milano, li 10/12/1965</p> | | | |

COMUNICAZIONE INTERNA

Descrizione del trovato avente titolo:

"1,1-dimorfolinetano, suo prodotto di dissociazione (N-vinilmorfolina) e derivati di addizione e polimerici e loro procedimento di preparazione"

a nome: Consiglio Nazionale delle Ricerche - Roma.

La presente invenzione ha per oggetto un nuovo composto chimico: 1,1-dimorfolinetano, nonché un suo prodotto di dissociazione (N-vinilmorfolina).

La presente invenzione ha inoltre per oggetto loro derivati di addizione e polimerici.

Una delle reazioni di impiego più generale allo scopo di ottenere enammine è quella fra composti carbonilici o ammine secondarie. Essa non si è però finora dimostrata applicabile per l'ottenimento di enammine non sostituite sul doppio legame:



La letteratura riporta bensì qualche esempio di sintesi, da acetaldeide, di N-vinilammine alifatiche (Brev. inglese 832.078, R. Furter, Promotionsarbeit 2569 - Eidgenössische Technische Hochschule - Zürich) tuttavia nei casi citati i prodotti ottenuti mancano di caratterizzazione sufficiente ad escludere dubbi circa la loro effettiva identità.

Tentativi compiuti dalla Richiedente per ottenere la

N-vinildimetilammina mediante la reazione descritta nel succitato brevetto inglese, seguendo esattamente le indicazioni contenute nel testo brevettuale originario, hanno fornito un prodotto che aveva un p. eb. 38-42°C/ 760 mm Hg in accordo con l'unica caratteristica indicata, ma di cui la struttura esaminata all'NMR e la stessa analisi elementare non corrispondevano ad una N-vinildimetilammina e neanche ad un prodotto unitario.

Si può anzi affermare che non esistono a tutt'oggi esempi inequivocabili di sintesi di N-vinilammine alifatiche o cicloalifatiche, anche seguendo metodi diversi: i pochi lavori esistenti in letteratura (J. Von Braun e W. Pinkernelle Ber. 70 1230 (1937); K.H. Meyer e H. Hopff Ber. 54 2274 (1921); C. Gardner, V. Kerrigan, J. De Rose e B.C.L. Weedon J. Chem. Soc. 789 (1949); Norman Blumenkopf e Otto F. Hecht _____ U.S. 3.126.363 (C.A. 61, 4368 c); C. Mannich e H. Davidsen Ber. 69 2106 (1936)), risultano tutti in realtà indeterminati da questo punto di vista.

Fra i tentativi di ottenere una N-vinilammina cicloalifatica, solo quello compiuto da Mannich (v. articolo già citato) mediante condensazione fra acetaldeide e piperidina ha portato a un risultato non privo

di fondamento.

Il prodotto da lui ottenuto, e descritto come 1.1 di piperidinetano presentava alcune singolarità di comportamento durante la distillazione, interpretata come una dissociazione di tale composto, ad opera del calore, che dà luogo a vapori di piperidina ed N-vinilpiperidina. I due composti, a suo giudizio, si ricombinano all'atto della condensazione dei vapori. ^(°)

Si è constatato, secondo la presente invenzione, che è possibile ottenere l'1,1-dimorfolinetano facendo reagire acetaldeide e morfolina in presenza di un disidratante. — La reazione può avvenire a temperature comprese tra 0 e 50°C.

Secondo un modo preferito di realizzazione, si effetua la sintesi dell'1,1-dimorfolinetano aggiungendo goccia a goccia e sotto agitazione 1 mole di acetaldeide a 3 moli di morfolina in soluzione eterea in presenza di un disidratante quale CaO o K_2CO_3 .

Si ha sviluppo di calore durante l'aggiunta, che viene regolata in modo da mantenere una blanda ebollizione dell'etere; si agita per circa due ore a temperatura ambiente, si filtra, si evapora l'etere e si distilla a 20 mm Hg attraverso una colonna di moderata efficienza; si separa dapprima la morfolina in ecceso, e si raccoglie poi la quasi totalità del prodotto,

che passa tra 45 e 55°C. La temperatura di questo passaggio è però eccezionalmente sensibile all'intensità del riscaldamento in caldaia e può anche superare notevolmente i limiti indicati. Si ottiene così un olio incolore, che si purifica con ripetute distillazioni e che lasciato a freddo cristallizza. Le rese, basate sull'acetaldeide, sono dell'ordine del 75%.

L'1.1-dimorfolinetano è un solido cristallino, fonde a circa 25°C in un liquido incolore viscoso che ricristallizza molto lentamente per raffreddamento.

Allo stato fuso ha $n_D^{20} = 1,4845$ e $D_4^{20} = 1,055$.

All'analisi è risultato: C 60,30%; H 9,88%; N 14,04% (calc. per $C_{10}H_{20}N_2O_2$: C 60,05%; H 10,08%; N 14,01%).

Il suo spettro I.R. è riportato in fig. 1. La struttura è confermata dalla risonanza magnetica nucleare: lo spettro relativo è riportato in fig. 2.

Le caratteristiche di cui sopra si riferiscono a campioni lasciati a sé per un certo tempo. Appena distillato infatti il prodotto si presenta come un liquido fluido che a poco a poco si riscalda spontaneamente nel pallone di raccolta, raggiungendo anche temperature dell'ordine di 60°C, diviene più viscoso ed infine, se la temperatura ambiente lo permet

te , cristallizza lentamente. Raccogliendo il distil
lato direttamente in recipienti raffreddati a -78°C ,
non si ha cristallizzazione ed il prodotto apparente
mente si conserva inalterato per periodi di tempo an
che lunghi; basta però riportarlo a temperatura am
biente perchè si verifichi il riscaldamento e la
successiva cristallizzazione.

Eseguendo rapidamente uno spettro I.R. sul prodotto
congelato, nella zona attorno a 1650 cm^{-1} compare una
banda riferibile al doppio legame vinilico. Tale banda
è difficilmente rilevabile ⁽⁹⁰⁾spettro a temperatura ambien
te di campioni già cristallizzati e quindi fusi (fig.1),
ma la sua presenza non può essere completamente esclusa.
Riscaldando gradualmente il prodotto ed eseguendo lo
spettro I.R. sul liquido a varie temperature, tale
banda del vinile si rinforza progressivamente. A
 100°C , ad esempio, essa assume sostanziale importanza,
come visibile in fig. 3.

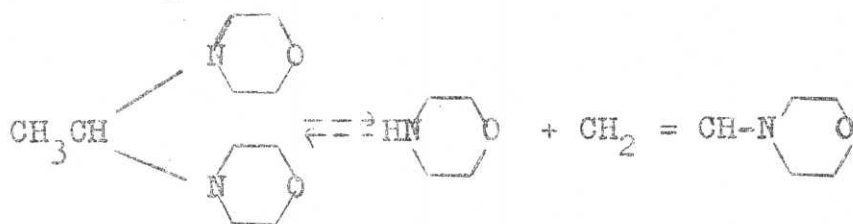
Consegue che siamo in presenza di un fenomeno di dis
sociazione reversibile del 1.1-dimorfolinetano. Il
composto è dissociato in fase liquida e l'entità del
la dissociazione dipende chiaramente dalla temperatu
ra. Per raffreddamento del liquido o per condensazio
ne dei vapori, la ricombinazione non è immediata, ma
richiede un certo tempo; inoltre essa si manifesta

con un notevole sviluppo di calore e può essere bloccata mediante un raffreddamento energico, in modo che il sistema contiene sostanziali quantità di N-vinilmorfolina (prodotto anch'esso finora nuovo) in presenza di un'equivalente quantità di morfolina. La distillazione a 20 mm Hg ha luogo come conseguenza della scissione termica del composto in morfolina ed N-vinilmorfolina, ciò che si manifesta anche con la necessità di un riscaldamento in caldaia eccezionalmente elevato in rapporto alla "temperatura di ebollizione", o "di passaggio" osservata. Operando a vuoti più spinti, fino a 0,1 mm Hg si nota come tale temperatura tenda a crescere anziché diminuire, probabilmente in relazione col fatto che una parte sempre più grande di 1,1-dimorfolinetano riesce a distillare inalterata. Difficilmente però si ottengono valori di temperatura ben definiti essendo questi sempre in relazione con la intensità del riscaldamento. A 20 mm Hg vapori di morfolina e di N-vinilmorfolina evidentemente passano in miscela equimolare, in conseguenza della dissociazione in caldaia ed ogni tentativo di separare i due componenti per distillazione frazionata fallisce. Si può peraltro notare che usando colonne di rettifica in vetro si ottiene un distillato ricco di morfolina, mentre parte della

N-vinilmorfolina dà facilmente origine sulle pareti e nel riempimento della colonna a prodotti polimerici di colore rosso. Ripetute distillazioni con colonne di modesta efficienza e condotte in modo sufficientemente rapido permettono invece di ottenere, previa spontanea ricombinazione, un 1,1-dimorfolinetano esente da impurezze con perdite trascurabili.

Dopo ricombinazione, l'1,1-dimorfolinetano è stabile a freddo per lunghi periodi, anche in recipienti di vetro; a temperatura ambiente però, sia pure in atmosfera inerte, lentamente si altera colorandosi in giallo e finalmente in rosso. Tale decomposizione è più rapida in presenza di umidità e di anidride carbonica.

Anche il comportamento chimico dell'1,1-dimorfolinetano si presenta in accordo con l'equilibrio:



Conseguenza significativa dell'equilibrio è, ad esempio, la facilità di idrogenazione catalitica a 10°C ed a pressione atmosferica dell'1,1-dimorfolinetano, in soluzione di metanolo, in presenza di Pd su carbone. Viene assorbita rapidamente e solamente una mole di idrogeno per mole di composto, ed il prodotto di

reazione esaminato al gascromatografo risulta essere una miscela equimolare di morfolina ed N-etilmorfolina.

A questo proposito è bene ricordare il comportamento al gascromatografo dell'1.1-dimorfolinetano: si ottiene come ——— prodotto definito la morfolina mentre l'altro componente resta fortemente trattenuto.

Dall'insieme di questi dati sperimentali si può concludere che:

- 1) Si realizza un equilibrio di dissociazione che mantiene costantemente presenza di N-vinilmorfolina nel 1.1-dimorfolinetano; la quantità di N-vinilmorfolina presente varia al variare della temperatura e diviene sostanziale al di sopra di 70-80°C.
- 2) Tale equilibrio è notevolmente pronto quando si varia la temperatura: esse appare praticamente istantaneo al riscaldamento e un pò meno immediato al raffreddamento, sebbene, ad esempio, a temperatura ambiente siano sufficienti tempi dell'ordine dei minuti (una decina di minuti).

Con rapido raffreddamento a temperatura dell'ordine di -20/ -30°C esso può essere tuttavia "congelato" e si possono perciò avere nel sistema alle basse temperature (o per pochi minuti a temperatu

re dell'ordine di quella ambiente) alte percentuali di N-vinilmorfolina presente;

- 3) Poichè l'equilibrio comporta la presenza di morfolina, anche quest'ultima è costantemente presente nel sistema e, se si parte dall'amminale puro, la morfolina è sempre presente in quantità equivalente a quella della N-vinilmorfolina.

Consegue che quando si parte dall'amminale puro (ad esempio separandolo per cristallizzazione), allo stato fuso o di soluzione in solvente inerte, si possono effettuare su di esso (data la presenza della N-vinilmorfolina e della morfolina) eventuali reazioni caratteristiche della N-vinilmorfolina, che non siano impedito o alterate dalla presenza della morfolina e dell'amminale stesso in equilibrio. Le reazioni procederanno consumando N-vinilmorfolina, la cui concentrazione istantanea tenderà tuttavia a ritornare ^(ccc)/determinata dall'equilibrio, sicché la N-vinilmorfolina sarà presente finchè vi sarà amminale disponibile. Dal punto di vista del rendimento di certe reazioni è perciò ——— completamente equivalente avere n molecole di amminale o n molecole di N-vinilmorfolina.

- 4) Così stando le cose, è comprensibile che, invece

di partire dall'amminale separato puro, si potranno realizzare reazioni caratteristiche della N-vinilmorfolina o dell'amminale anche partendo da una miscela di aldeide acetica e morfolina in presenza di un disidratante, cioè dal sistema di partenza per la sintesi dell'amminale (e quindi della N-vinilmorfolina). In tal caso, naturalmente, potranno essere effettuate solo quelle reazioni che non siano inibite o alterate dalla presenza di piccole quantità di acetaldeide nel sistema.

L'1,1-dimorfolinetano trattato _____ a temperature generalmente compresi tra -50 e 50°C , con acidi _____ dà origine a prodotti polimerici rossi più o meno tendenti al giallo o al bruno.

Il colore di questi sembra essere l'unica caratteristica variabile con le condizioni di ottenimento; si tratta di prodotti aventi carattere di polibasi, in solubili in _____ idrocarburi lineari, solubili in alcoli, chetoni, cloroformio e soluzioni acide, da cui con alcali si possono recuperare apparentemente inalterati.

Il loro spettro I.R. è sempre praticamente lo stesso, sia pure variando _____ le condizioni di ottenimento; si nota solo che, usando acidi forti

in soluzione alcolica, non si ha formazione di poli-
meri se si aggiunge acido oltre al punto di neutrali-
tà, ma unicamente decomposizione. Lo spettro I.R. di
un campione tipico è riportato in fig. 4; tale cam-
pione è stato ottenuto aggiungendo il 20% di ac. p-to-
luensolfonico ad una soluzione di 1.1-dimorfolinetano
in alcool isopropilico (circa 1:4 in peso), tenendo la
miscela 2 h a 50°C, e versandola poi in un eccesso
di soluzione acquosa al 5% di soda in acqua.

Il loro P.M. non è molto ----- elevato, stimabile
dell'ordine di qualche migliaia : le loro viscosità
intrinseche, in CHCl_3 a 30°C, sono infatti general-
mente comprese fra 0,055 e 0,06 ($100 \text{ cm}^3/\text{gr}$), senza
variazioni significative per prodotti ottenuti in
condizioni diverse. Esaminati ai raggi X essi si di-
mostrano ----- amorfi.

Come si è prima detto, l'equilibrio di dissociazione
dell'1.1-dimorfolinetano può essere "congelato" e
si possono avere nel sistema alle basse temperature
alte percentuali di N-vinilmorfolina libera .

In presenza di acidi, la N-vinilmorfolina può polime-
rizzare anche a bassa temperatura dando origine a poli-
meri di colore giallo avorio solubili in alcoli, cloro-
formio, acetone ed insolubili in n-eptano, n-esano
e simili. In soluzione acquosa questi polimeri agi-

sono come polibasi e sono in grado di flocculare soluzioni di poliacidi.

Questi polimeri possono trovare numerose e interessanti applicazioni pratiche. Essi possono essere utilizzati, in generale, in molti campi, eventualmente anche biologici, in cui interessano le loro caratteristiche basiche. In particolare, essi possono essere impiegati come tensioattivi, nella preparazione di lacche, inchiostri, ecc. e come ausiliari tessili o per migliorare, in mescola con altri polimeri, le caratteristiche tintoriali di questi ultimi.

ESEMPIO 1.

Si effettua la sintesi dell'1.1-dimorfolinetano nel seguente modo. Si aggiunge goccia a goccia 1 mole di acetaldeide a 3 moli di morfolina in soluzione eterica e in presenza di un eccesso di CaO. L'aggiunta dell'acetaldeide viene regolata in modo da mantenere una blanda ebollizione dell'etere. Si agita per circa due ore a temperatura ambiente, si filtra, si evapora l'etere e si distilla a 20 mm Hg attraverso una colonna di moderata efficienza; si separa dapprima la morfolina in eccesso e si raccoglie poi la quasi totalità del prodotto, che passa tra 45 e 55°C. Si ottiene così un olio incolore, che si purifica con ripetute distillazioni e che lasciato freddo

cristallizza. Le rese, basate sull'acetaldeide, sono di circa il 75%.

L'esistenza di un equilibrio tra 1.1-dimorfolinetano e vinilmorfolina, può essere provata dalle seguenti reazioni:

a) 20 gr di 1.1-dimorfolinetano cristallizzato, ottenuto come precedentemente descritto, si sciolgono in 100 cm³ CH₃OH anidro e si pongono in una autoclave della capacità di 320 cm³. Si aggiunge gr 1 di Pd 5% su carbone ed infine si immettono 12 atmosfere di idrogeno. Si agita alla temperatura di 12°C per qualche ora sino ad assorbimento della quantità teorica (11 atmosfere), quindi si scarica il contenuto dell'autoclave, si elimina il metanolo dopo filtrazione del catalizzatore e si esamina il residuo al gascromatografo. Si trova che questo è costituito da una miscela equimolare di morfolina ed N-etilmorfolina che possono essere separate, mediante distillazione frazionata, con rese praticamente quantitative.

b) 10 gr di 1.1-dimorfolinetano cristallizzato si sciolgono in 25 cm³ di cloroformio anidro e si pongono in un palloncino dalla capacità di 100 cm³. Si aggiungono quindi 31 cm³ di una soluzione di p-nitrofenilazide in cloroformio contenente

265 gr/litro e si riscalda a riflusso per 45 minuti. Si evapora quindi il solvente e si tratta con etere di petrolio il residuo. Questo cristallizza completamente e si ottengono così 12,5 gr (90% rispetto alla N-vinilmorfolina, equiparando cioè 1.1-dimorfolinetano ad una miscela equimolare di morfolina ed N-vinilmorfolina) di 1-(p-nitrofenil)-5 (4-morfolin)-4,5-diidrotriazolo p.f. 154°C dec., che può essere ricristallizzato da alcool etilico contenente il 15% in volume di cloroformio. La reazione con p-nitrofenilazide a derivati del 4-5 diidrotriazolo è nota come caratteristica di diverse altre enammine separabili allo stato puro.

ESEMPIO 2.

10 gr di 1.1-dimorfolinetano si pongono in un apparecchio da distillazione collegato direttamente senza refrigerante ad un recipiente di raccolta che è costituito da un pallone (A) da 250 cm³ a tre colli, raffreddato a -78°C e contenente 50 cm³ di cloroformio anidro. Questo pallone sarà in seguito il recipiente di reazione. Uno dei tre colli del pallone A è impegnato per ricevere i vapori della distillazione, ad un altro è applicato un agitatore meccanico a tenuta ed il terzo è collegato con una linea di

vuoto e azoto.

Dopo aver cacciato l'aria dall'intero apparecchio mediante ripetute evacuazioni ed immissioni di azoto secco si distilla sotto azoto l'1.1-dimorfolinetano a 20 mm Hg raccogliendo e condensando i vapori direttamente a -78°C nel pallone A. Terminata la distillazione si riporta a pressione atmosferica mediante immissione di azoto secco, si distacca in corrente d'azoto la parte di apparecchio relativa alla distillazione, e si alza la temperatura del bagno refrigerante a -25°C .

Appena raggiunto tale valore, e assicuratisi che il contenuto del pallone A sia omogeneo, si aggiungono rapidamente sotto agitazione in corrente d'azoto attraverso il collo resosi disponibile, 30 gr di anidride solforosa liquida, e si agita a -25°C per 4 ore. Trascorso questo tempo si versa la miscela di reazione, che nel frattempo ha depositato un precipitato giallo arancio, in un eccesso di NaOH acquosa al 10%, fortemente raffreddata. Si separa quindi lo strato di cloroformio, si estrae ancora due volte la fase acquosa con lo stesso solvente, si seccano gli estratti riuniti con solfato di sodio, e si riducono a piccolo volume, mediante evaporazione a pressione ridotta. Versando infine in un eccesso di

n-eptano si ottengono 0,8 gr (13% rispetto alla N-vinilmorfolina) di un polimero bianco avorio, igroscopico, solubile in acqua, alcoli, cloroformio, acetone ed insolubile in n-eptano, n-esano e simili.

Tale polimero ha viscosità intrinseca, in CHCl_3 a 30°C , di 0,04 ($100 \text{ cm}^3/\text{gr}$) ed un tenore in azoto del 7,5%. In soluzione acquosa agisce come una polibase ed è in grado di flocculare soluzioni di poliacidi.

ESEMPIO 3.

5 gr (25 millimoli) di 1.1-dimorfolinetano cristallizzato si sciolgono in 20 cm^3 di alcol isopropilico in un palloncino da 50 cm^3 munito di agitatore. Si aggiungono quindi 5 millimoli di acido p-toluensolfonico e si riscalda a 50°C per 4 ore. Si versa quindi in 200 cm^3 di H_2O distillata, si alcalinizza con NaOH e si filtra. Il precipitato rosso arancio, 0,92 gr (resa del 30% rispetto alla N-vinilmorfolina), è costituito da un polimero avente viscosità intrinseca a 30° in CHCl_3 pari a $0,06 \text{ } 100 \text{ cm}^3/\text{gr}$, insolubile in acqua e n-eptano, solubile in alcoli, cloroformio, acetone e parzialmente solubile in benzolo. Esso si comporta come una polibase, è solubile in acidi acquosi diluiti anche abbastanza deboli, come ad esempio in acido acetico al 5%, e riprecipita inalterato per trattamento con idrati alcalini od ammoniaci.

Il suo tenore in azoto è dell'8%; esaminato ai raggi X si rivela amorfo.

La reazione precedente, così come qualsiasi altra, può compiersi direttamente sul prodotto grezzo di reazione fra acetaldeide e morfolina.

Grammi 6 di prodotto grezzo di reazione fra acetaldeide e morfolina, dopo aver filtrato il disidratante ed eliminato l'etere per evaporazione, si sciolgono in 25 cm³ di alcool isopropilico e si trattano con 2 cm³ di acido acetico glaciale in un recipiente munito di agitatore. Si lascia quattro ore alla temperatura di 50°C, e trascorso questo tempo si tratta in modo analogo a quello prima descritto. Si ottengono così 0,55 gr di polimero in tutto simile al precedente.

R I V E N D I C A Z I O N I

1. Come prodotti industriali nuovi 1,1-dimorfolinetano e il suo prodotto di dissociazione, N-vinilmorfolina.
2. Derivati polimerici dai prodotti secondo la rivendicazione 1.
3. Procedimento per la preparazione dell'1,1-dimorfolinetano caratterizzato dal fatto che si fa reagire acetaldeide e morfolina in presenza di un disidratante.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che si fa avvenire la reazione in presenza di etere come solvente.
5. Procedimento secondo le rivendicazioni 3 e 4, caratterizzato dal fatto che come disidratante si impiega una sostanza basica quale CaO o K_2CO_3 .
6. Procedimento per la preparazione di derivati polimerici dell'1,1-dimorfolinetano o della N-vinil morfolina, caratterizzato dal fatto che si fa avvenire la polimerizzazione in presenza di un acido.
7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, caratterizzato dal fatto che si fa avvenire la polimerizzazione a temperature comprese tra -50 e $+50^\circ\text{C}$.
8. Impiego dei prodotti secondo la rivendicazione 2 come polibasi, tensioattivi, additivi per lacche, inchiostri e ausiliari tessili.

(^o) A pag. 3, riga 8, dopo il punto, aggiungere: "Nessun risultato del genere è indicato in letteratura per corrispondenti derivati dalla morfolina, nè questi ultimi risultano descritti."

(^{oo}) A pag. 5, riga 11, dopo la parola "rilevabile" inserire: "nello".

(^{ooo}) A pag. 9, riga 18, dopo le parole "a ritorna-

re" inserire: "sempre quella".

Milano,

FC/mf

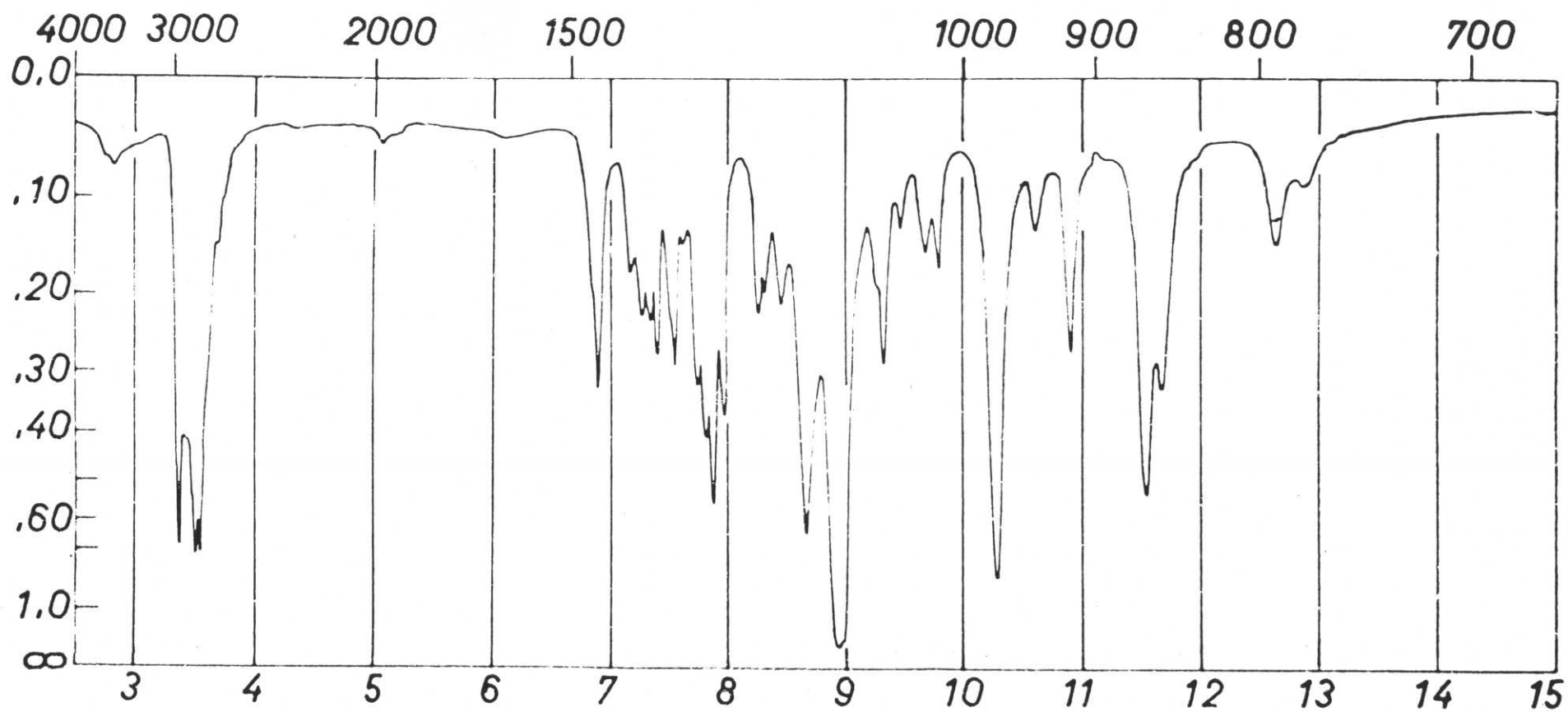


Fig. 1

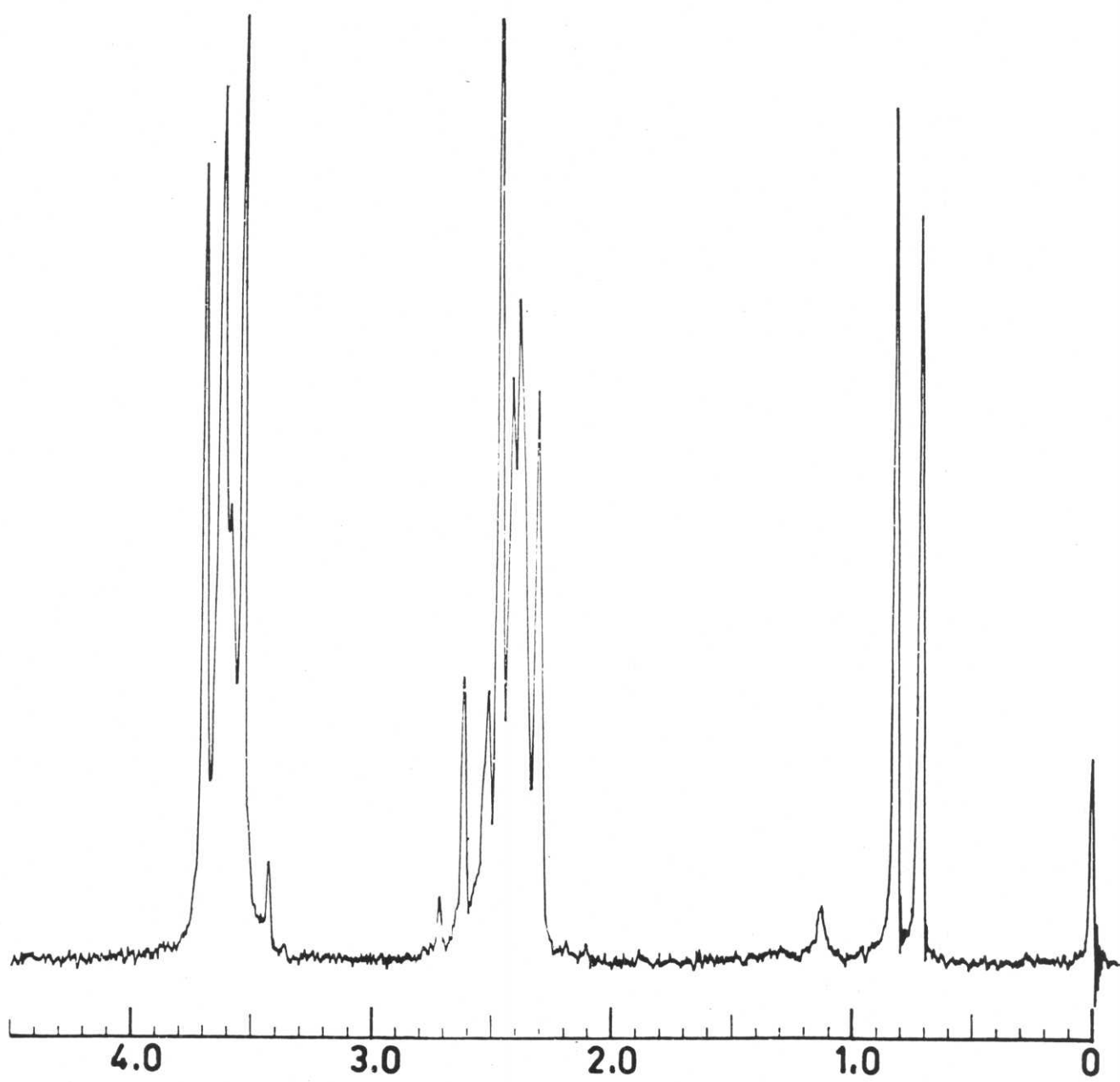


Fig. 2

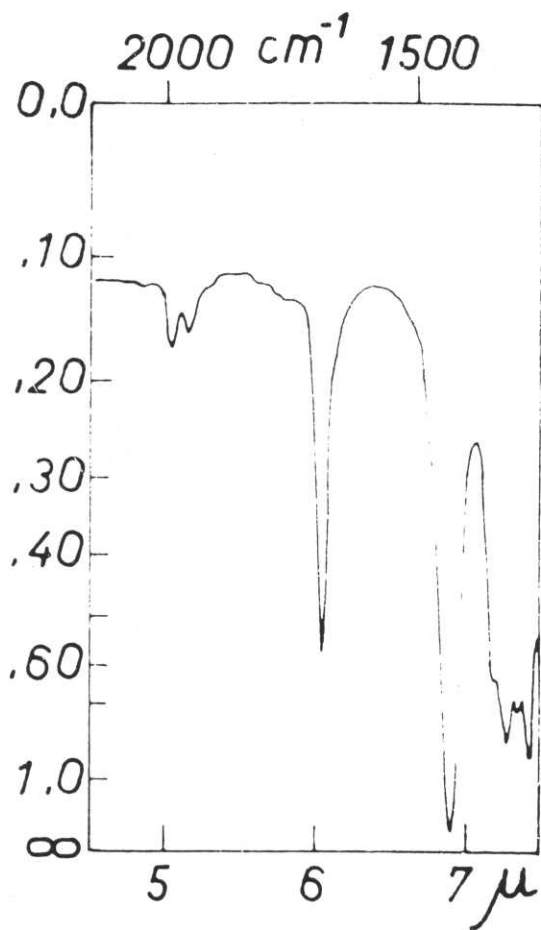


Fig. 3

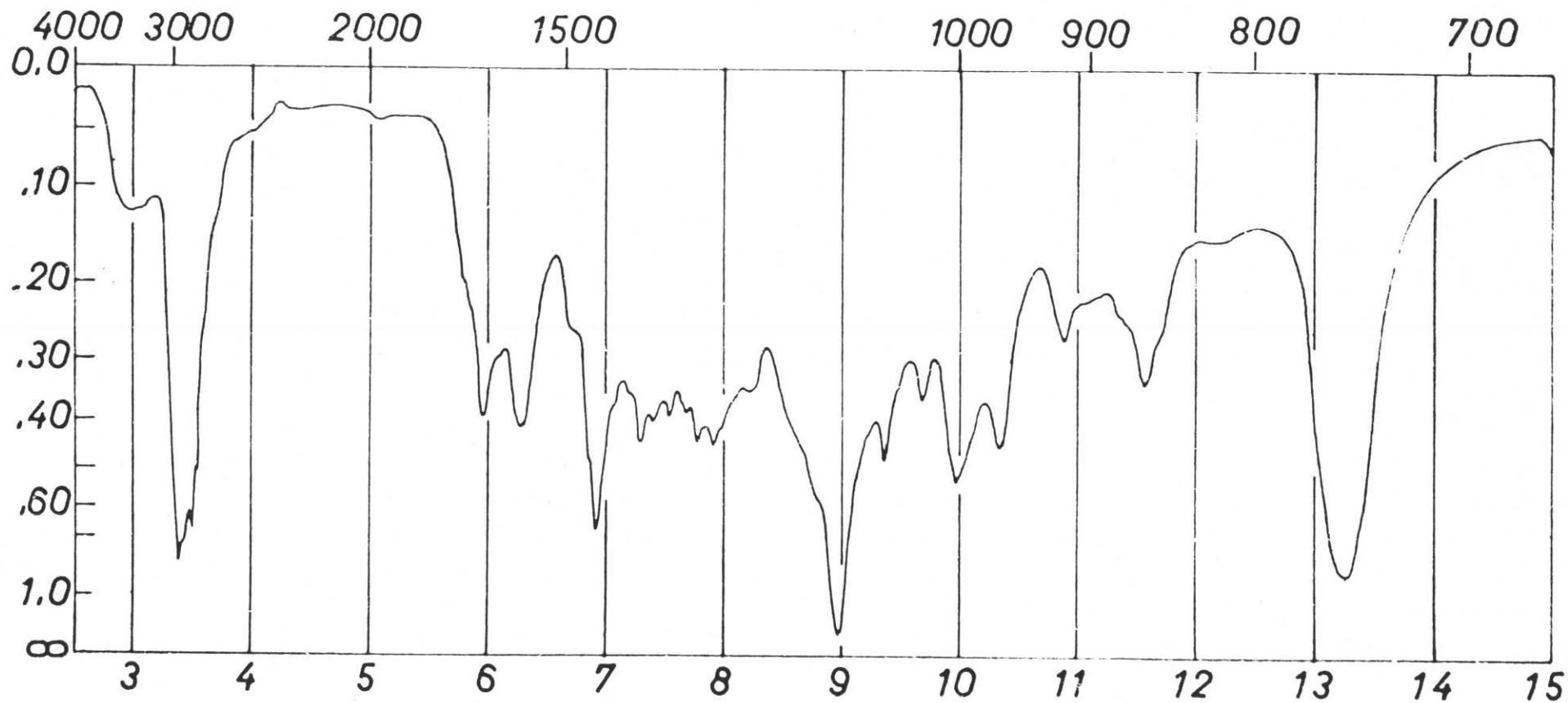


Fig. 4