

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE
SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

Cr. 14. — Cl. 8.

N° 1.156.528

Classification internationale

C 08 /

u 73/D + u 73/F

Polymères à point de fusion élevé d' α -oléfinés à chaîne ramifiée et procédés pour les préparer. (Invention : Giulio NATTA, Piero PINO et Giorgio MAZZANTI.)

Société dite : MONTECATINI (Soc. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA) et M. KARL ZIEGLER résidant : la 1^{re} en Italie; le 2^e en Allemagne.

Demandé le 24 juillet 1956, à 14^h 26^m, à Paris.

Délivré le 16 décembre 1957. — Publié le 19 mai 1958.

(2 demandes de brevets additionnels déposées en Italie les 6 août et 1^{er} décembre 1955, au nom de Société dite : MONTECATINI (Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica).)

On a proposé des procédés pour la préparation de polymères tête à queue, linéaires, des α -oléfinés de formule $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ (dans laquelle R peut être un radical aliphatique saturé à chaîne droite) tel que propylène, butène-1, pentène-1 et hexène-1 et on a déjà décrit les propriétés de ces polymères. Ces polymères ont une structure exceptionnellement régulière et sont susceptibles de cristalliser à l'état solide et de s'orienter sous une action mécanique, en donnant des pellicules et des fibres possédant d'excellentes propriétés mécaniques.

Dans le cas des polymères des α -oléfinés, on a constaté qu'une augmentation du nombre d'atomes de carbone du monomère produit un abaissement du point de transition du premier ordre du polymère en question; cet abaissement croît lorsqu'on passe des polymères du propylène à ceux du butène, pentène, etc. Dans le cas de l'hexène, il est impossible d'obtenir un polymère susceptible de cristalliser spontanément à la température ambiante.

Dans le tableau I, on indique la température approximative de transition du premier ordre (température à laquelle la structure cristalline disparaît) des polymères cristallisables à poids moléculaire élevé des α -oléfinés, telle qu'on l'observe à l'examen aux rayons X.

TABLEAU I

Polymère.....	Température de transition du premier ordre
Polypropylène.....	150-170 °C
Polybutène.....	125-130 °C
Polypentène.....	75-80 °C
Polyhexène.....	Non cristallin à la température ambiante

On peut voir que, en particulier pour les poly-

8 - 41051

Prix du fascicule : 100 francs.

mères du pentène-1 et des α -oléfinés supérieures, les points de fusion sont si bas que l'emploi de ces polymères dans le domaine des matières plastiques, fibres et matières analogues devient problématique.

On a trouvé maintenant que l'on peut obtenir des polymères nouveaux et utiles par polymérisation, en présence de catalyseurs décrits ci-dessous, de α -oléfinés à chaîne ramifiée de formule générale



Dans cette formule R₁ représente de l'hydrogène ou un radical alcoyle, linéaire, possédant 1-3 atomes de carbone; dans le deuxième cas R₂ est aussi un radical alcoyle linéaire possédant 1-3 atomes de carbone, tandis que dans le premier cas R₂ est un radical alcoyle ramifié $(\text{CH}_2)_n\text{-CH} \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \end{matrix}$ n étant égal à 0-2, R₃ et R₄ étant identiques ou différents et chacun d'eux étant un radical alcoyle linéaire comportant 1-5 atomes de carbone.

Les polymères ainsi produits présentent en outre, d'une façon inattendue, des températures de transition du premier ordre beaucoup plus élevées que celles des polymères obtenus de la même manière à partir des α -oléfinés linéaires possédant le même nombre d'atomes de carbone ou une chaîne principale de même longueur.

Il est intéressant de noter que les températures de transition du premier ordre des polymères varient en sens contraire du point de fusion des monomères correspondants; en fait, ainsi qu'il ressort du tableau II, les points de fusion des oléfines décroissent en général lorsque la chaîne présente des ramifications, tandis que les polymères cristallins d'oléfinés ramifiées ont, au contraire, comme indiqué ci-dessus, un point de transition du premier ordre plus élevé que les polymères des oléfines non ramifiées.

TABLEAU II

Oléfines	Monomères		Température de transition du premier ordre
	Point de fusion	Point d'ébullition	
N-hexène.....	-110	+63,5	< 20
Méthyl-4-pentène-1.....	-151	+51	201
N-heptène.....	-119	+93,6	< 20
Méthyl-5-hexène-1.....	environ -140	+81,5	125

En comparant les points de transition du premier ordre des polymères cristallins des oléfines ramifiées qui sont polymérisées suivant l'invention, il semble possible de conclure (voir tableau III) que les températures de fusion des polymères cristallins de ces α -oléfines sont d'autant plus élevées que la chaîne principale du monomère est plus courte et que la ramification est plus rapprochée de la double liaison terminale.

Voir tableau ci-dessous.

Les polymères cristallisables des α -oléfines ramifiées suivant la présente invention présentent des propriétés physiques qui sont très intéressantes du point de vue des applications pratiques. Par exemple, le polymère du méthyl-3-butène-1 possède, à côté

TABLEAU III

Monomères	Point de transition du premier ordre déterminé par la méthode des rayons X	Densité expérimentale	Propriétés du polymère cristallin-soluble dans les solvants bouillants		
			Éther	n-heptane	Hexane
Méthyl-3-butène-1.....	> 210 °C	0,90	i.	i.	p.s.
Méthyl-4-pentène-1.....	201	0,83-0,84	p.s.	s.	i.s.
Méthyl-5-hexène-1.....	180	0,80	p.s.	s.	i.s.
Méthyl-3-hexène-1.....	125	0,85	p.s.	s.	i.s.

i. = insoluble s. = soluble p.s. = peu soluble i.s. = très soluble

d'un point de fusion très élevé, une résistance aux solvants bouillants (tels que l'éther et les hydrocarbures aliphatiques) qui est plus grande que celle des polymères des autres α -oléfines et peut être comparée avec celle des polyéthylènes linéaires. Le polymère de cet hydrocarbure semble aussi, du fait de ses propriétés mécaniques, convenir particulièrement bien pour la production d'articles tels que filaments, feuilles et pellicules que l'on peut exposer à des températures élevées.

À partir des polymères cristallins du méthyl-3-butène-1 et du méthyl-4-pentène-1, il est possible d'obtenir, par extrusion, des filaments qui peuvent être orientés par étirage. L'étirage et le recuit subséquent sont conduits de préférence à des températures comprises entre la température ambiante et 160 °C. Les fibres ainsi obtenues sont plus stables et plus résistantes aux températures élevées que celles que l'on peut obtenir à partir des polymères connus jusqu'ici de toutes les autres α -oléfines aliphatiques et peuvent, en conséquence, présenter des avantages particuliers pour certaines applications où elles sont exposées à des températures élevées.

On ne pouvait prévoir que des oléfines telles que le méthyl-3-butène-1 pourraient se polymériser pour donner des polymères à poids moléculaire élevé, linéaires et de structure très régulière. Ce qui

est surprenant aussi, c'est le fait que les polymères de ces oléfines présentent à l'état cristallin une chaîne en spirale possédant un pas différent de celui de la spirale des polymères isotactiques, linéaires, cristallins, des α -oléfines dont la préparation a déjà été proposée. En fait, la période d'identité du poly-méthyl-3-butène-1 cristallin est de 6,9 Å correspondant à 4 motifs unitaires monomère équivalents disposés sur une spire. Dans la chaîne linéaire des polymères isotactiques indiquée ci-dessus, la période d'identité est en général de 6,3 Å. En fait, un pas égal à trois motifs ne peut être obtenu dans le cas du polymère du méthyl-3-butène-1 du fait de l'empêchement stérique et d'autre part, une déformation de la spirale pour passer d'un pas de trois motifs à un pas de quatre motifs conduit à des déformations appréciables des angles de valence.

Dans le cas du polymère du méthyl-4-hexène-1, la ramification dans la chaîne latérale, est plus loin de la chaîne principale, et, dans ce cas, comme dans le cas du méthyl-4-pentène-1, la molécule du polymère cristallin peut avoir une structure spirale stable avec une déformation plus faible que dans le cas du polymère du méthyl-3-butène-1 et, en fait, elle a une structure spirale présentant un pas de 3 1/2 motifs (intermédiaire entre le pas de 3 motifs du poly-pentène-1 isotactique et le pas de 4 motifs

du polyméthyl-3-butène-1); dans ce cas, la période d'identité est de 14 Å correspondant à $2 \times 3,5$, c'est-à-dire 7 motifs monomères.

Ce qui présente un intérêt particulier, c'est que les articles orientés, par exemple, les filaments étirés présentent une résistance mécanique élevée qui peut dépasser 40 kg/mm² et des pellicules orientées par étirage suivant deux directions. De telles pellicules sont transparentes et flexibles et présentent des caractéristiques mécaniques élevées. Elles peuvent être utilisées pour la fabrication de films photographiques. Des feuilles obtenues par calendrage ou soufflage orienté ou partiellement orienté conviennent pour l'emballage, dans le cas où l'on exige la stabilité dimensionnelle à des températures élevées et la possibilité de stérilisation à la vapeur et les propriétés de soudure sur elle-même à chaud.

Les polymères cristallins des α -oléfines à chaîne ramifiée du type indiqué ci-dessus peuvent être préparés et isolés en polymérisant les oléfines en

présence de catalyseurs qui sont susceptibles de produire, de façon sélective, des polymères isotactiques et qui sont obtenus en faisant réagir un halogénure d'un métal de transition des groupes IV, V et VI de la classification périodique, de préférence ceux qui correspondent à une valence inférieure à la valence maximum avec un dérivé alcoylique d'un métal des groupes II et III de la classification périodique. L'application de catalyseurs préparés à partir du trichlorure de titane ou du trichlorure de vanadium, plus spécialement par réaction avec l'aluminium triéthyle, semble particulièrement intéressante.

Comme on le voit sur le tableau IV, les polymères cristallins des α -oléfines ramifiées, indiquées ci-dessus, sont en général moins solubles que les polymères cristallins des α -oléfines linéaires possédant le même nombre d'atomes de carbone dans la chaîne droite attachés au groupement $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

TABLEAU IV

E :	Polymères des α -oléfines- $\text{CH}_2=\text{CHR}$			
	$-\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$ CH_3	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2-$ CH_3
Solubilité dans l'éther.	i.	i.	p.s.	p.s.
Solubilité dans le n-heptane.	s.	i.	i.s.	s.
Solubilité dans le benzène.	i.s.	p.s.	i.s.	i.s.

Les solubilités indiquées sont celles que l'on mesure au point d'ébullition du solvant.

Pour les séparer par extraction à partir du mélange de polymères bruts, il est nécessaire d'employer une série de solvants spéciaux, ainsi qu'on le verra dans les exemples.

Exemple 1. — 3,6 g de trichlorure de titane et une solution de 5,7 g d'aluminium triéthyle dans 200 cm³ de n-heptane sont introduits, sous azote, dans un autoclave à secousses d'environ 1 000 cm³. On ajoute ensuite 92 g de méthyl-3-butène-1 (produit pur Phillips) et l'autoclave est chauffé à 70 °C et maintenu en agitation à cette température pendant 15 heures environ. Ensuite, on introduit du méthanol, à l'aide d'une pompe, dans l'autoclave et on évacue le produit de polymérisation. Le polymère obtenu est purifié par traitement avec des solvants, acidifié avec de l'acide chlorhydrique, coagulé complètement avec du méthanol, lavé avec du méthanol et séché par chauffage sous vide. On obtient ainsi 43,7 g d'un polymère solide, blanc, d'apparence pulvérulente. Le polymère du méthyl-3-butène-1 ainsi obtenu est soumis au fractionnement par extraction avec des solvants bouillants, dans un appareil d'extraction Kumagawa. On utilise successi-

vement les solvants suivants : acétone, acétate d'éthyle, éther éthylique et n-heptane.

L'extrait à l'acétone correspond à 9,5 % du polymère obtenu et consiste en produits huileux à bas poids moléculaire.

L'extrait obtenu avec l'acétate d'éthyle correspond à 6,7 % du polymère obtenu et consiste en polymères qui sont amorphes à l'examen aux rayons X.

L'extrait à l'éther correspond à 1,1 % et consiste en polymères qui sont amorphes à l'examen aux rayons X.

L'extrait à l'heptane correspond à 2,2 % et consiste en un polymère partiellement cristallin.

Le résidu de ces extractions correspond à 80,4 % du produit total obtenu et consiste en un polymère fortement cristallin, ayant un point de transition du premier ordre supérieur à 240 °C (déterminé aux rayons X).

Cette fraction a une densité de 0,90. La viscosité intrinsèque mesurée à la concentration de 0,1 g/100 cm³ dans la téraline à 135 °C est égale à 3.

Exemple 2. — 3,2 g de trichlorure de vanadium et une solution de 5,7 g d'aluminium triéthyle dans 100 cm³ d'heptane sont introduits sous azote dans un autoclave de 435 cm³. On introduit 100 g.

de méthyl-3-butène-1 et on chauffe l'autoclave à 90 °C en agitant, pendant environ 10 heures. Puis on continue l'expérience comme décrit dans l'exemple précédent et on obtient 45,5 g d'un polymère solide, blanc, pulvérulent qui est soumis au fractionnement par extraction avec des solvants bouillants.

L'extrait à l'acétone correspond à 5,5 % du produit obtenu et consiste en produits huileux à bas poids moléculaire.

L'extrait à l'éther correspond à 9,6 % et consiste en un polymère solide qui apparaît amorphe à l'examen aux rayons X.

L'extrait à l'heptane correspond à 1,9 %.

Le résidu de ces extractions correspond à 83 % du polymère obtenu et consiste en un polymère du méthyl-3-butène-1 qui apparaît, à l'examen aux rayons X, comme fortement cristallin.

Exemple 3. — Une solution de 5,7 g d'aluminium triéthyle dans 100 cm³ de n-heptane et 73 g de méthyl-3-butène-1 sont introduits, sous azote, dans un autoclave de 435 cm³ de capacité, préalablement purgé d'air. L'autoclave est chauffé à 55 °C et on injecte une solution de 0,02 mol de TiCl₄ dans 30 cm³ d'heptane sous pression d'azote. La température monte spontanément jusqu'à 65 °C. L'autoclave est maintenu en agitation, pendant environ 14 heures à des températures comprises entre 67 et 75 °C, et le produit de polymérisation, qui apparaît comme une masse pulvérulente imprégnée d'heptane, est évacué. Le polymère obtenu est purifié par traitement avec des solvants, acidifié, avec de l'acide chlorhydrique et coagulé complètement ensuite à l'aide de méthanol. Après lavage avec du méthanol et séchage par chauffage sous vide, le polymère représente 30 g qui sont soumis au fractionnement par extraction à l'aide de solvants bouillants. On obtient successivement les fractions suivantes :

Extrait à l'acétone correspondant à 28,8 % du produit total et consistant en produits huileux à bas poids moléculaire;

Extrait à l'éther correspondant à 3,2 % et consistant en un produit amorphe;

Extrait à l'heptane correspondant à 1,6 % et consistant en un produit partiellement cristallin.

Le résidu de ces extractions correspond à 66,4 % du polymère obtenu et consiste en un polymère du méthyl-3-butène-1 qui apparaît, à l'examen aux rayons X, fortement cristallin.

Exemple 4. — 3,2 g de trichlorure de titane et 36 g de méthyl-4-pentène-1 sont introduits dans un récipient en verre de 500 cm³, rempli d'azote, pourvu d'un agitateur mécanique et d'un condenseur à reflux. On ajoute ensuite 5,7 g d'aluminium triéthyle tout en agitant. Dès le début de l'addition de l'aluminium triéthyle, on note une légère augmentation de la température. Le mélange est maintenu en agitation pendant 8 heures environ à la température d'ébullition qui, au début, est de 54 °C

et croît continuellement, au cours de la polymérisation, jusqu'à 70 °C. Le catalyseur est ensuite décomposé avec 50 cm³ de méthanol et de l'acide chlorhydrique. En ajoutant une grande quantité de méthanol, il se sépare un polymère blanc d'apparence cireuse. Le produit est filtré, lavé et séché sous vide à chaud. Le polymère obtenu est ensuite soumis au fractionnement par extraction avec des solvants bouillants dans un appareil d'extraction de Kumagawa. L'extrait à l'acétone correspond à 44 % du polymère obtenu et consiste en produits huileux, à bas poids moléculaire. L'extrait à l'acétate d'éthyle correspond à 17,5 % du polymère obtenu et consiste en un polymère solide qui apparaît faiblement cristallin et présente une viscosité intrinsèque de 0,24. L'extrait à l'éther correspond à 14 % du polymère obtenu et consiste en un poly-méthyl-4-pentène-1 qui apparaît partiellement cristallin à l'examen aux rayons X et présente une viscosité intrinsèque de 0,54.

Le résidu correspond à 24,5 % du polymère obtenu et consiste en un poly-méthyl-4-pentène-1 fortement cristallin présentant un point de transition du premier ordre compris entre 200 et 205 °C. La viscosité intrinsèque (déterminée en solution dans la téraline à 135 °C) de cette fraction est de 1,37.

Exemple 5. — 3,2 g de trichlorure de titane et une solution de 5,7 g d'aluminium triéthyle dans 27 g de méthyl-4-hexène-1 rectifié sont introduits, sous atmosphère d'azote, dans un récipient en verre de 250 cm³ pourvu d'un agitateur et d'un condenseur à reflux.

Le mélange est chauffé à 80 °C et maintenu en agitation à cette température, pendant 10 heures environ. Après cette période, le catalyseur est décomposé par du méthanol et le produit de réaction est purifié avec de l'acide chlorhydrique. Par coagulation avec un excès de méthanol, on obtient 5,25 g de polymère. Le produit est fractionné par extraction avec des solvants bouillants. L'extrait à l'acétone correspond à 52,4 % du polymère obtenu et consiste en un polymère huileux à bas poids moléculaire. L'extrait obtenu avec l'acétate d'éthyle correspond à 19,7 % et consiste en un polymère du méthyl-4-hexène-1 de viscosité intrinsèque 0,11 (en solution dans la téraline à 135 °C). À l'examen aux rayons X, cette fraction présente un pourcentage de cristallinité faible. L'extrait à l'éther correspond à 12,5 % et consiste en un polymère de viscosité intrinsèque de 0,35 qui semble partiellement cristallin aux rayons X. L'extrait à l'heptane correspond à 15,4 % et consiste en un polymère du méthyl-4-hexène-1 de viscosité intrinsèque 1,31 qui apparaît, à l'examen aux rayons X, fortement cristallin. Cette fraction présente une température de transition du premier ordre de 180 °C et une densité de 0,859.

Exemple 6. — 3,2 g de trichlorure de titane et 42 g de méthyl-5-hexène-1 sont introduits dans un flacon de verre de 250 cm³, rempli d'azote, pourvu d'un agitateur mécanique et d'un condenseur à reflux. On ajoute ensuite 5,7 g d'aluminium tri-éthyle et le tout est chauffé, tout en agitant, jusqu'à 70-75 °C. Après 2 heures environ, on peut observer que le mélange réactionnel est plus visqueux et qu'il se rassemble un peu de polymère solide autour de l'agitateur. Après environ 6 heures depuis le début, on ajoute 100 cm³ de n-heptane et le mélange est maintenu en agitation pendant une heure encore à 70-75 °C. Les catalyseurs sont ensuite décomposés en introduisant, dans le flacon, 50 cm³ de méthanol acidifié par l'acide chlorhydrique. En versant le mélange dans le méthanol, il précipite, par coagulation, un polymère blanc, d'apparence fibreuse. Ce polymère est séparé par filtration et séché sous vide, à chaud. On obtient ainsi 20 g de poly-méthyl-5-hexène-1. Le produit est soumis au fractionnement par extraction avec des solvants bouillants.

L'extrait à l'acétone correspond à 9,7 % du polymère obtenu et consiste en produits huileux, à bas poids moléculaire.

L'extrait obtenu avec l'acétate d'éthyle correspond à 35 % du polymère obtenu et consiste en un produit solide d'apparence caoutchouteuse qui apparaît partiellement cristallin à l'examen aux rayons X et présente une viscosité intrinsèque de 0,17, le résidu correspond à 55 % du polymère total obtenu et consiste en un poly-méthyl-5-hexène-1 solide, d'apparence pulvérulente, présentant une viscosité intrinsèque, en solution dans la tétraline à 135 °C, égale à 1,7. Cette fraction apparaît fortement cristalline à l'examen aux rayons X et possède un point de transition du premier ordre compris entre 120 et 125 °C.

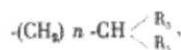
RÉSUMÉ

L'invention vise :

1° Des polymères à poids moléculaire élevé, tête-à-queue, linéaires, des α -oléfines présentant la formule générale :



dans laquelle R₁ représente H ou un radical alcoyle, linéaire, possédant 1-3 atomes de carbone et R₂ représente un radical alcoyle linéaire, possédant 1-3 atomes de carbone, lorsque R₁ représente un radical alcoyle, et R₂ représente un radical alcoyl ramifié



dans lequel n = 0-2 et R₃ et R₄ sont identiques ou différents, chacun représentant un

groupe alcoyle linéaire possédant 1-5 atomes de carbone, lorsque R₁ est H.

2° Des polymères cristallins suivant 1°, caractérisés en ce que leur température de transition du premier ordre (température à laquelle la structure cristalline disparaît) est supérieure à celle des polymères des α -oléfines linéaires possédant le même nombre d'atomes de carbone dans la molécule monomère.

3° Comme produits industriels nouveaux :

a. Un polymère à bas poids moléculaire, huileux, du méthyl-3-butène-1;

b. Un polymère amorphe à poids moléculaire élevé, linéaire, du méthyl-3-butène-1;

c. Un polymère partiellement cristallin, à poids moléculaire élevé, linéaire, du méthyl-3-butène-1;

d. Un polymère à bas poids moléculaire, huileux, du méthyl-4-pentène-1;

e. Un polymère partiellement cristallin, à poids moléculaire élevé, linéaire, du méthyl-4-pentène-1;

f. Un polymère à bas poids moléculaire, huileux, du méthyl-4-hexène-1;

g. Un polymère partiellement cristallin, à poids moléculaire élevé, linéaire, du méthyl-4-hexène-1;

h. Un polymère à bas poids moléculaire, huileux, du méthyl-5-hexène-1;

i. Un polymère partiellement cristallin, à poids moléculaire élevé, du méthyl-5-hexène-1;

j. Un polymère fortement cristallin, à poids moléculaire élevé, linéaire, du méthyl-3-butène-1;

k. Un polymère fortement cristallin, à poids moléculaire élevé, linéaire, du méthyl-4-pentène-1;

l. Un polymère fortement cristallin, à poids moléculaire élevé, linéaire, du méthyl-4-hexène-1;

m. Un polymère fortement cristallin, à poids moléculaire élevé, linéaire, du méthyl-5-hexène-1;

n. Un polymère suivant j possédant une température de transition du premier ordre supérieure à 200° et possédant, à l'état cristallin, une chaîne en spirale avec une période d'identité de 6,9 Å et un écartement correspondant à 4 motifs unitaires monomère;

o. Un polymère suivant k, possédant une température de transition du premier ordre supérieure à 180 °C;

p. Un polymère suivant l, possédant une température de transition du premier ordre supérieure à 170 °C;

q. Un polymère suivant m, présentant une température de transition du premier ordre supérieure à 100 °C.

4° Les fibres, filaments, pellicules et autres articles obtenus à partir ou contenant des polymères suivant les points j à q ci-dessus.

5° Un procédé pour obtenir des polymères tête-à-queue, linéaires, à partir d'une α -oléfine ramifiée telle que définie au point 1°, procédé dans lequel le monomère est polymérisé en présence de cata.

lyseurs obtenus par réaction d'un halogénure d'un métal de transition des groupes IV, V et VI de la classification périodique avec un dérivé alcoylique d'un métal du groupe II ou III de la classification périodique.

Ce procédé peut en outre comporter les caractéristiques suivantes, prises séparément ou en combinaisons diverses :

a. Le catalyseur utilisé est préparé à partir d'un halogénure métallique dans lequel le métal a une valence inférieure à la valence maximum et qui est insoluble dans le solvant utilisé dans la polymérisation;

b. L'halogénure est le trichlorure de titane ou le trichlorure de vanadium;

c. L'halogénure est le tétrachlorure de titane;

d. Le catalyseur utilisé est préparé en faisant réagir, comme dérivé alcoylique d'un métal, un

composé de l'aluminium, de préférence l'aluminium trialcoyle;

e. Les polymères cristallisables sont obtenus par extraction avec des solvants susceptibles de dissoudre le polymère amorphe, non cristallisable qui est présent, en laissant le polymère cristallisable comme résidu.

6. Des polymères tête-à-queue, linéaires, de α -oléfines à chaîne ramifiée tels que définis au point 1^o, lorsqu'ils sont préparés ou produits par le procédé ci-dessus ou un procédé chimique équivalent.

Société dite : MONTECATINI
(Soc. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA)
et M. KARL ZIEGLER.

Par préparation :

Cabinet H. BORTICHER FILS, LAUR, ROBERT, KRASA et C^o.