

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

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.
Classification internationale **1.166.379**
C 08 f



u 103 + u 103/A

Procédé pour la préparation de polymères linéaires d'hydrocarbures vinyliques aromatiques, et produits obtenus par ce procédé. (Invention : Giulio NATTA, Dario SIANESI et Renato SERRA.)

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 18 février 1957, à 14^h 33^m, à Paris.

Déposé le 16 juin 1958. — Publié le 5 novembre 1958.

(2 demandes déposées en Italie au nom de Société dite : MONTECATINI [Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica] : brevet, le 25 février 1956; brevet additionnel, le 15 janvier 1957.)

Dans des demandes de brevets antérieures, la demanderesse a décrit des polymères isotactiques de monomères de formule $CH_2 = CHR$ (dans laquelle R représente un groupe alcoyle ou aryle), c'est-à-dire des polymères linéaires dans lesquels les groupes monomères qui sont présents sont enchaînés les uns aux autres par des liaisons en tête-à-queue, et dans lesquels les chaînes moléculaires contiennent des suites d'atomes de carbone asymétrique ayant la même configuration stérique. On peut obtenir ces polymères isotactiques en polymérisant les monomères en présence de catalyseurs obtenus en mettant des composés organométalliques en contact avec des composés de métaux des groupes IVa, Va ou VIa de la classification périodique de Mendéléev.

Les polymères isotactiques ont tendance à avoir une température de fusion élevée (transition entre l'état cristallin et l'état amorphe) et une cristallinité également élevée. Dans le cas des polymères isotactiques du styrène, la température de fusion est supérieure à 200 °C. Si on les chauffe à une température supérieure à 250 °C et qu'ensuite on les refroidit brusquement, on obtient un solide amorphe qui recristallise très lentement à des températures supérieures à la température de transition du second ordre (85-90 °C).

La présente invention permet d'obtenir des produits de polymérisation linéaires, à liaison en tête-à-queue, de structure régulière, d'au moins un styrène qui est substitué dans le noyau par un ou plusieurs groupes alcoyles inférieurs (de préférence ne contenant pas plus de quatre atomes de carbone), ou par un ou plusieurs atomes d'halogène, ainsi que de certains hydrocarbures aromatiques vinyliques polynucléaires; les chaînes moléculaires de ces produits de polymérisation peuvent

comporter de longs segments dans lesquels la totalité ou la presque totalité des atomes de carbone asymétrique ont la même configuration stérique (chaînes isotactiques).

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation de produits de polymérisation linéaires, à liaison en tête-à-queue, de structure régulière, d'au moins un styrène qui est substitué dans le noyau par un ou plusieurs groupes alcoyles inférieurs ou par un ou plusieurs atomes d'halogène, ainsi que de certains hydrocarbures aromatiques vinyliques polynucléaires; ce procédé consiste à polymériser les monomères en présence d'un catalyseur obtenu en mettant en contact un composé d'un métal du groupe IVa, Va ou VIa de la classification périodique de Mendéléev avec un composé organométallique du groupe II ou du groupe III de cette classification.

On n'a pas encore décrit de tels polymères réguliers de styrènes substitués dans le noyau, ou d'hydrocarbures aromatiques vinyliques polynucléaires. En considérant la similitude du comportement du styrène et des styrènes substitués dans le noyau, dans les procédés connus de polymérisation, on devrait s'attendre à ce qu'ils aient des propriétés analogues à celles du polystyrène isotactique. Cependant, on a trouvé que certains des nouveaux polymères obtenus par le procédé suivant l'invention ont des propriétés qui diffèrent beaucoup de celles du polystyrène isotactique. Si, par exemple, on polymérise du p-méthylstyrène ou du p-chlorostyrène avec les catalyseurs mentionnés ci-dessus, dans les mêmes conditions que celles dans lesquelles on obtiendrait, à partir du styrène, un polymère isotactique d'un poids moléculaire de l'ordre de 1 000 000, on obtient un polymère de p-méthylstyrène ou de p-chlorostyrène

qui est amorphe et ne peut être cristallisé même après un chauffage prolongé à des températures supérieures à la température de transition du second ordre (96-100 °C).

Les polymères ainsi obtenus doivent cependant avoir une structure différente et plus régulière que celle des polymères de p-méthyl et p-chloro-styrène antérieurement connus, car, comme cela ressort des tableaux I et II, ils présentent des propriétés qui sont très différentes de celles de polymères de p-méthyl-styrène ou p-chloro-styrène obtenus par polymérisation avec des catalyseurs agissant par un mécanisme radicalique.

TABLEAU I
Caractéristiques des polymères de p-méthyl-styrène

	Polymère radicalique	Nouveaux polymères
Poids spécifique.....	1,01-1,03	1,03-1,04
Indice de réfraction n_D^{20}	1,572	1,577-1,578
Solubilité dans l'acétone.....	soluble	insoluble
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	soluble	insoluble
Solubilité dans le benzène.....	soluble	insoluble gonfle
Solubilité dans le tétrahydro-naphtalène à 100 °C.....	soluble	soluble
Poids moléculaire, environ.....	30-30 000	1 000 000-5 000 000
Viscosité intrinsèque.....	0,2-0,3	3,8

TABLEAU 2
Caractéristiques des polymères de p-chloro-styrène

	Polymère radicalique	Nouveaux polymères
Indice de réfraction n_D^{20}	1,598	1,603
Solubilité dans l'acétone.....	insoluble	insoluble
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	soluble	insoluble
Solubilité dans le benzène.....	soluble	insoluble
Solubilité dans le tétrahydro-naphtalène à 100 °C.....	soluble	soluble
Viscosité intrinsèque.....	0,62	1,64

(On a déterminé les viscosités intrinsèques dans le toluène à 30 °C dans le cas des polymères radicaliques, et dans le tétrahydronaphtalène à 100 °C dans le cas des nouveaux polymères.)

Dans le cas du p-méthyl-styrène, les propriétés mécaniques des deux polymères apparaissent très différentes, les nouveaux polymères étant moins

fragiles. Le nouveau polymère de p-chloro-styrène est amorphe à l'examen aux rayons X et reste amorphe même après une recuisson prolongée à 150-180 °C.

Les propriétés des polymères de l'o-méthyl-styrène préparés conformément à l'invention sont très différentes de celles des polymères préparés à partir de p-méthyl-styrène. L'o-méthyl-styrène donne en fait un polymère qui, contrairement à celui donné par le p-méthyl-styrène, présente une très haute cristallinité à l'examen aux rayons X, les raies de diffraction les plus intenses correspondant à des plans ayant des distances de réseau $d = 9,70; 5,95; 4,43; 4,04; 3,75$ et $3,43$ Å, et auquel on doit attribuer une structure isotactique. Le polymère est tout à fait insoluble dans tous les solvants organiques à des températures inférieures à 200 °C, de sorte que son poids moléculaire ne peut pas être déterminé. Il a une température de fusion d'environ 305-310 °C et une température de ramollissement qui est environ 200 °C au-dessus et celle des polymères d'o-méthyl-styrène antérieurement connus, obtenus avec des catalyseurs qui agissent suivant un mécanisme radicalique ou cationique. Tous ces derniers polymères sont amorphes et sont solubles dans la méthyl-éthyl-cétone et le benzène.

Une propriété particulièrement remarquable de ce polymère isotactique est le fait qu'il cristallise rapidement par refroidissement à partir de l'état fondu. Cette propriété, et sa température de fusion, le rendent très différent du polymère isotactique du styrène. Les températures de fusion du polystyrène isotactique et du poly-o-méthyl-styrène isotactique sont comparés dans le tableau III.

TABLEAU 3

	Polystyrène isotactique	Poly-o-méthyl-styrène isotactique
Température de fusion, °C.....	230	308
Poids spécifique.....	1,08-1,09	1,038

En général, la vitesse de cristallisation d'un haut polymère diminue avec l'augmentation de la différence entre la température de cristallisation et la température de fusion, et il est généralement plus difficile d'obtenir la cristallisation des polymères à point de fusion élevé. Par exemple, le polystyrène et le « térylène », si on les fond et qu'ensuite on les refroidit rapidement, restent amorphes. La propriété du nouveau polymère d'o-méthyl-styrène, de cristalliser facilement, est intéressante, car elle permet d'utiliser ce polymère pour la production de fibres cristallines orientées, de feuilles ou de films ayant une température de fusion élevée.

La plupart des polymères isotactiques actuellement connus fondent à des températures plus basses, cependant que, parmi les polymères cristallins non isotactiques les plus connus capables d'être étirés pour donner des fibres orientées, seul le polytétrafluoréthylène fond à une température plus élevée. Cependant, le polytétrafluoréthylène est difficile à travailler, à un poids spécifique très élevé et coûte très cher. La température de fusion élevée et la faible inflammabilité du poly-*o*-méthylstyrène le rendent apte à la production de pellicules photographiques et de fibres cristallines, qui peuvent être traitées à des températures supérieures à 200 °C sans subir de retrait ni de déformation.

Des mélanges d'*o*-méthylstyrène et de *p*-méthylstyrène polymérisés par le procédé suivant l'invention donnent des polymères qui, comme ceux de *p*-méthylstyrène pur, sont amorphes, ont des poids moléculaires du même ordre et ont beaucoup d'autres analogies, par exemple, leur solubilité. Un copolymère, obtenu par exemple à partir d'un mélange d'environ 2/3 en poids de *p*-méthylstyrène et 1/3 d'*o*-méthylstyrène contenant environ 2 % en poids de l'isomère *méa*, par polymérisation à 70 °C en présence d'un catalyseur préparé à partir de tétrachlorure de titane et d'aluminium triéthyle, présente une viscosité intrinsèque d'environ 6,5 (poids moléculaire environ $4 \cdot 10^6$), et un polymère de *p*-méthylstyrène préparé dans les mêmes conditions présente une viscosité intrinsèque de 5,5 (poids moléculaire environ $3 \cdot 10^6$).

Le tableau IV montre une comparaison des propriétés des nouveaux polymères obtenus à partir du mélange mentionné ci-dessus de méthylstyrènes, avec celles des polymères obtenus à partir du même mélange par un procédé de polymérisation utilisant un catalyseur du type radicalique.

TABLEAU 4

Polymères obtenus à partir d'un mélange de *p*-méthylstyrène 2/3 en poids et *o*-méthylstyrène (1/3) contenant environ 2,0 % de *méa*-méthylstyrène.

	Polymère radicalique	Nouveau polymère
Viscosité intrinsèque.....	0,45	6-7
Poids moléculaire, environ..	90 000	4-5 000 000
Température de transition du second ordre, °C.....	82-84	87
Poids spécifique.....	1,022	1,038
Solubilité dans l'acétone....	insoluble	insoluble
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	soluble	insoluble
Solubilité dans le benzène....	soluble	insoluble

On n'obtient des copolymères présentant une cristallinité que si l'on effectue la réaction avec des mélanges consistant en *o*-méthylstyrène et seulement de très petites quantités de *p*-méthylstyrène.

Si l'on polymérise des diméthylstyrènes individuels, tels que les isomères 2,4 ou 2,6, ou des mélanges de diméthylstyrènes isomères contenant principalement les 2,4- et 2,6-diméthylstyrènes, conformément à l'invention, on obtient des polymères cristallins, ce qui est surprenant.

Le résultat obtenu dans la polymérisation de mélanges de diméthylstyrènes isomères représente le premier cas dans lequel on a obtenu des hauts polymères cristallins à partir de mélanges de plusieurs monomères. Les polymères et copolymères ainsi obtenus à partir des diméthylstyrènes diffèrent beaucoup des polymères correspondants obtenus par d'autres procédés de polymérisation. Les polymères obtenus par l'emploi de catalyseurs, par exemple du peroxyde de benzoyle, qui agissent à l'aide d'un mécanisme cationique ou radicalique, fondent en réalité à des températures inférieures, sont plus solubles dans les divers solvants et ont un poids moléculaire beaucoup plus faible.

Le tableau V donne une comparaison des deux polymères obtenus à partir d'un mélange de diméthylstyrènes, riche en isomère 2,4 et ayant un indice de réfraction $n_D^{15} = 1,5463$.

TABLEAU 5

	Polymère obtenu avec le peroxyde de benzoyle	Polymère obtenu avec un catalyseur de TiCl ₃ et AlR ₃
Viscosité intrinsèque.....	0,4	3,5
Poids moléculaire, environ..	85 000	2 000 000
Solubilité dans l'acétone....	soluble	insoluble
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	soluble	insoluble
Solubilité dans le benzène....	soluble à froid	à peine soluble à chaud
Température de transition du second ordre, °C.....	86-88	-
Température de fusion Röntgenographique, °C.....	-	> 300
État physique du polymère après recuisson.....	amorphe	cristallin
Poids spécifique.....	1,001	1,013

Dans les spectres de diffraction aux rayons X du polymère cristallin, les raies de diffraction les plus intenses correspondent à des plans ayant des distances de réseau de 10,15; 6,28; 5,21 et 4,11 Å.

Par comparaison avec les polymères isotactiques de styrène et avec les polymères de *p*-méthylstyrène, les polymères isotactiques des diméthylstyrènes individuels et les polymères isotactiques obtenus à partir de leur mélange ont une température de fusion plus élevée. Ils présentent sur le polymère isotactique d'*o*-méthylstyrène l'avantage d'être cristallins, même s'ils sont obtenus à partir de mélanges d'isomères. Ils conviennent pour la production, par exemple, d'objets moulés qui résistent aux températures élevées, feuille ou fibres orientées.

On peut aussi obtenir, par le procédé de la présente invention, des hauts polymères linéaires de structure régulière à partir d'alcylstyrènes plus élevés.

Par exemple, le *p*-isopropylstyrène donne un polymère à poids moléculaire élevé qui est insoluble dans l'acétone; ce polymère apparaît amorphe à l'examen aux rayons X et ne cristallise pas, même après recuisson prolongée à 100-150 °C. On doit attribuer à ce polymère, par analogie avec le polymère du *p*-méthylstyrène, une structure très régulière, ses propriétés étant très différentes de celles d'un polymère de *p*-isopropylstyrène obtenu par polymérisation, à température ambiante, en présence d'un catalyseur agissant par un mécanisme à radicaux libres, tel que le peroxyde de benzoyle. Les différences entre les deux types de polymères sont illustrées ci-après dans l'exemple 6.

Les résultats obtenus en polymérisant, avec les catalyseurs de la présente invention, les styrènes *o*- et *p*-substitués, tels que *o*-méthyl, *p*-méthyl, *p*-chloro-, et *o*-isopropylstyrène montrent que, alors que dans le cas des styrènes *o*-substitués, on peut obtenir des polymères isotactiques, la polymérisation des styrènes *p*-substitués donne des polymères qui sont très différents des polymères obtenus à partir des mêmes monomères à l'aide de catalyseurs agissant par un mécanisme à radicaux libres, et qui, cependant, ne peuvent pas être cristallisés, même par recuisson prolongée à des températures supérieures à la température de transition du second ordre.

On peut observer aussi le même comportement dans le cas des vinyl-naphtalènes isomères; par exemple, l'*alpha*-vinyl-naphtalène, dans lequel le noyau benzénique condensé avec le noyau portant le groupe vinyle est en position *o-m* par rapport au groupe vinyle, donne un polymère isotactique, facilement cristallisable; d'autre part, le *bêta*-vinyl-naphtalène, dans lequel le deuxième noyau benzénique est condensé en position *m-p*, donne un polymère qui est très différent du polymère obtenu à partir du même monomère au moyen d'un catalyseur agissant par un mécanisme à radicaux libres et qui, cependant, ne peut pas être cristallisé. Les exemples 8 et 9 ci-après montrent les propriétés des

nouveaux polymères des vinyl-naphtalènes par comparaison avec ceux des polymères de vinyl-naphtalène antérieurement connus.

En plus des vinyl-naphtalènes, on a aussi polymérisé des dérivés vinyliques de naphtalènes partiellement hydrogénés, par le procédé de la présente invention, pour obtenir des polymères ayant des propriétés nouvelles, comme le montrent les exemples ci-après.

On peut effectuer la polymérisation en présence de solvants du ou des monomères, par exemple des solvants hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques qui sont inertes vis-à-vis du catalyseur, ou des hydrocarbures aromatiques chlorés, tels que le monochlorobenzène. On peut effectuer la polymérisation en l'absence de solvants additionnels, en utilisant un excès du ou des monomères.

Comme catalyseur, on utilise de préférence un catalyseur obtenu à partir d'un halogénure de titane et d'un aluminium-alcyle.

Parmi les composés organo-métalliques autres que les aluminium-alcyles, on peut citer les dialcyl-halogénures d'aluminium et les zinc-alcyles.

Les exemples suivants illustrent le procédé de l'invention; ils ne sont nullement limitatifs:

Exemple 1. — On ajoute lentement 1,1 g de Al (C₂H₅)₃ dissous dans 10 cm³ de benzène, goutte à goutte, en agitant et en atmosphère d'azote, à 0,70 g de TiCl₄ dissous dans 40 cm³ de benzène contenu dans un flacon de 250 cm³ muni d'un thermomètre, un agitateur et un entonnoir à robinet et maintenu à une température de 70 °C par immersion dans un bain formant thermostat. On ajoute ensuite 18 g de *p*-méthylstyrène. Après sept heures de réaction, on ajoute un excès d'alcool méthylique pour décomposer le catalyseur et coaguler le polymère formé. On lave ensuite le polymère formé à plusieurs reprises avec de l'alcool méthylique contenant HCl. On récupère, hors de la solution dans le méthanol, environ 0,5 g de polymères huileux, après enlèvement du solvant et du monomère n'ayant pas réagi et extraction du résidu par le benzène. Le résidu solide, 7,4 g, correspondant à 41 % du monomère utilisé, ne contient pas de fractions solubles dans l'acétone ou la méthyl-éthyl-cétone, a une viscosité intrinsèque, déterminée dans une solution de tétrahydro-naphtalène à 200 °C, de 5,45 et apparaît amorphe à l'examen aux rayons X.

Exemple 2. — On ajoute 2,80 g d'aluminium-triéthyle dissous dans 10 cm³ de benzène, en atmosphère d'azote, à une température de 70 °C, à 1,50 g de TiCl₄ dans 20 cm³ de benzène contenu dans un appareil semblable à celui décrit dans l'exemple 1. On ajoute ensuite 18 g d'*o*-méthylstyrène. Après vingt-huit heures, on arrête la réaction et, par les méthodes de séparation décrites dans l'exem-

ple 1, on obtient 0,7 g de polymères huileux et 4,5 g d'un polymère solide (correspondant à un rendement de 25 %). Ce dernier est insoluble dans l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone, le benzène et le tétrahydronaphtalène, est fortement cristallin à l'examen aux rayons X et possède les propriétés indiquées dans le tableau III.

Exemple 3. — On introduit 1,30 g de $TiCl_4$ dans 20 cm^3 de benzène et 2,0 g de $Al(C_2H_5)_3$ dans 10 cm^3 de benzène, lentement, sous atmosphère d'azote, à une température de 70 °C, dans l'appareil de réaction décrit dans l'exemple 1. On ajoute 80 g d'un mélange contenant environ 2/3 en poids de p-méthyl-styrène et 1/3 d'o-méthyl-styrène et on laisse la réaction progresser pendant cinq heures. En suivant les méthodes de coagulation et de séparation décrites dans l'exemple 1, on obtient 0,9 g de polymères huileux, 0,8 g d'un polymère solide soluble dans l'acétone et 36,7 g d'un polymère insoluble dans l'acétone correspondant à 93 % du monomère polymérisé et à 46 % du monomère introduit. La viscosité intrinsèque, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 100 °C, est 6,5. A l'examen aux rayons X, on constate qu'il est amorphe (voir tableau IV).

Exemple 4. — On introduit dans l'appareil décrit dans l'exemple 1 et contenant déjà 1,3 g de $TiCl_4$ dans 40 cm^3 de benzène, 2,0 g de $Al(C_2H_5)_3$ dans 10 cm^3 de benzène et ensuite 35 g d'un mélange de diméthyl-styrènes riches en isomère méta et ayant un indice de réfraction $n_D^{20} = 1,5463$; on maintient le tout à 70 °C, sous atmosphère d'azote. Après vingt heures de réaction, on obtient 0,5 g de produits huileux solubles dans le méthanol, 0,33 g d'un polymère solide soluble dans l'acétone et 6,7 g d'un polymère insoluble dans l'acétone et la méthyl-éthyl-cétone. La viscosité intrinsèque de ce dernier, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 100 °C, est 3,55. A l'examen aux rayons X, le polymère apparaît cristallin et il a un point de fusion d'environ 300 °C.

Exemple 5. — On introduit dans l'appareil de réaction de l'exemple 1, à 70 °C et sous atmosphère d'azote, 1,3 g de $TiCl_4$ dans 40 cm^3 de benzène, 2,0 g de $Al(C_2H_5)_3$ dans 10 cm^3 de benzène et 35 g d'un mélange de diméthyl-styrènes contenant 10 % de l'isomère 2,6 et ayant pour indice de réfraction $n_D^{20} = 1,5448$. Après vingt heures de réaction, on obtient par les méthodes décrites, 0,7 g de polymères huileux, 0,35 g d'un polymère soluble dans l'acétone et 7,0 g d'un polymère insoluble dans l'acétone et la méthyl-éthyl-cétone. Les propriétés de ce dernier polymère sont données dans le tableau VI par comparaison avec celles d'un polymère obtenu à partir du même mélange de diméthyl-styrènes par polymérisation radicalique.

TABLEAU 6

	Polymère totalectique	Polymère radicalique
Viscosité intrinsèque.....	3,4 (dans le tétrahydronaphtalène à 100 °C)	6,4 (dans le toluène à 30 °C)
Poids moléculaires.....	environ 2.10 ⁶	env. 80 000
Poids spécifique à 30 °C....	1,034	1,002
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	insoluble	soluble
Solubilité dans le benzène....	à peine soluble à la température d'ébullition	soluble à froid
État physique.....	cristallin	amorphe

Exemple 6. — On introduit dans l'appareil de réaction de l'exemple 1, à 70 °C et sous atmosphère d'azote, 0,75 g de $TiCl_4$ dans 20 cm^3 de benzène, 1,1 g de $Al(C_2H_5)_3$ dans 20 cm^3 de benzène et 15 g de p-isopropyl-styrène. Après sept heures de réaction, à 70 °C, on obtient par les méthodes décrites, 7,2 g d'un polymère insoluble dans l'acétone et 0,5 g d'un polymère soluble dans l'acétone.

Le polymère insoluble dans l'acétone apparaît amorphe à l'examen aux rayons X, même après recuisson prolongée à des températures comprises entre 100 et 150 °C.

Dans le tableau VII, on compare les propriétés de ce polymère à celles d'un polymère de p-isopropyl-styrène obtenu à température ambiante à l'aide d'un agent de polymérisation agissant par un mécanisme à radicaux libres (peroxyde de benzoyle).

TABLEAU 7

	Nouveau polymère	Polymère radicalique
Densité à 30 °C.....	0,993	0,97
Viscosité intrinsèque.....	2,9 (dans le tétrahydronaphtalène à 100 °C)	0,20 (dans le benzène à 30 °C)
Solubilité dans l'acétone....	insoluble	soluble
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	à peine soluble	soluble
Solubilité dans le benzène....	gonfle	soluble
Solubilité dans l'éther.....	soluble	soluble
Solubilité dans le tétrahydronaphtalène.....	soluble	soluble

Exemple 7. — On introduit dans l'appareil décrit ci-dessus, à 70 °C, sous atmosphère d'azote, 0,47 g de $TiCl_4$ dans 20 cm³ de benzène, 1,1 g de $Al(C_2H_5)_3$ dans 20 cm³ de benzène et 10 g de p-chloro-styrène. Après sept heures de réaction à 60-65 °C, on ajoute un excès de méthanol pour décomposer le catalyseur et coaguler le produit de la réaction. On obtient 4,3 g de polymère solide, que l'on extrait à l'acétone et à la méthyl-éthyl-cétone. Le résidu restant, de 3,9 g est amorphe et le reste même après recuisson. Ses propriétés sont données dans le tableau II.

Exemple 8. — On introduit dans l'appareil de réaction de l'exemple 1, à 70 °C, sous atmosphère d'azote, 0,45 g de $TiCl_4$ dans 20 cm³ de benzène, 0,66 g de $Al(C_2H_5)_3$ dans 15 cm³ de benzène et 7,5 cm³ d'alpha-vinyl-naphtalène. Après vingt heures de réaction à 70 °C, on obtient par les méthodes usuelles 1,1 g de polymère soluble dans l'acétone, 0,5 g de polymère soluble dans la méthyl-éthyl-cétone et 2,7 g de polymère insoluble. Ce dernier, après recuisson à 260 °C pendant une heure, apparaît fortement cristallin à l'examen aux rayons X.

Le tableau VIII donne des caractéristiques du polymère d'alpha-vinyl-naphtalène cristallin, par comparaison avec celles d'un polymère obtenu à température ambiante à l'aide de peroxyde de benzoyle (polymère radicalique).

TABLEAU 8

	Nouveau polymère	Polymère radicalique
Point de fusion, °C.....	environ 355	—
Viscosité intrinsèque (dans le tétrahydronaphtalène à 100 °C).....	1,85	0,65
Solubilité dans l'acétone.....	insoluble	partiellement soluble
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	insoluble	soluble
Solubilité dans le benzène.....	gonfle	soluble
Solubilité dans le tétrahydronaphtalène.....	soluble à 110 °C	soluble

Par examen aux rayons X, on détermine pour le nouveau polymère une période d'identité, le long de l'axe de la chaîne, de $3,1 \pm 0,10$ Å.

Dans le spectre de poudre du polymère cristallin, pris avec un compteur de Geiger, on a déterminé les distances suivantes entre les plans de réseau : 10,79; 6,26; 4,85; 4,38 Å.

Exemple 9. — On introduit, dans l'appareil de réaction décrit, à 70 °C et sous atmosphère d'azote, 0,75 g de $TiCl_4$ dans 10 cm³ de benzène, 1,1 g de

$Al(C_2H_5)_3$ dans 20 cm³ de benzène et 3,5 g de bêta-vinyl-naphtalène. Après vingt heures de réaction à 70 °C, on obtient 0,5 g de polymère soluble dans la méthyl-éthyl-cétone et 1,6 g de polymère insoluble. A l'examen aux rayons X, le polymère apparaît amorphe, même après recuisson à 150-250 °C. Il est insoluble dans l'éther et gonfle dans le benzène; sa viscosité intrinsèque, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 100 °C est $[\eta] = 2,1$, alors qu'elle n'est que $[\eta] = 0,15$ (dans le benzène à 30 °C) pour un polymère de bêta-vinyl-naphtalène obtenu à l'aide de peroxyde de benzoyle. Ce dernier polymère est facilement soluble dans l'éther, l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone et le benzène.

Exemple 10. — On introduit dans l'appareil de réaction de l'exemple 1, à 70 °C et sous pression d'azote, 0,75 g de $TiCl_4$ dans 30 cm³ de benzène, 1,1 g de $Al(C_2H_5)_3$ et 15 cm³ de 1,2,3,4-tétrahydro-6-vinyl-naphtalène. Après quatorze heures de réaction à 30 °C, on obtient 1,6 g de polymère soluble dans la méthyl-éthyl-cétone et 5,4 g de polymère insoluble. Le polymère insoluble apparaît amorphe à l'examen aux rayons X, même après recuisson. Ses propriétés sont données dans le tableau IX, par comparaison avec celles d'un polymère obtenu à partir de 1,2,3,4-tétrahydro-6-vinyl-naphtalène à température ambiante à l'aide de peroxyde de benzoyle (polymère radicalique).

TABLEAU 9

	Nouveau polymère	Polymère radicalique
Viscosité intrinsèque.....	2,3	0,28
	dans le tétra- hydronaphta- lène à 100 °C	dans le benzène à 30 °C
Solubilité dans l'acétone.....	insoluble	soluble
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	insoluble	soluble
Solubilité dans le benzène.....	gonfle	soluble
Solubilité dans l'éther.....	insoluble	soluble
Solubilité dans le tétra-hydro-naphtalène à 100 °C.....	à peine soluble	soluble

RÉSUMÉ

L'invention vise :

1° Un procédé pour la préparation d'un produit de polymérisation linéaire, de structure régulière, d'au moins un hydrocarbure vinylique aromatique ayant entre 9 et 12 atomes de carbone et/ou d'un hydrocarbure vinylique substitué dans le noyau par

un ou plusieurs atomes d'halogène, procédé remarquable en ce qu'on polymérise le monomère, ou les monomères, en présence d'un catalyseur obtenu par la mise en contact d'un composé d'un métal du groupe IVa, Va, ou VIa de la classification périodique de Mendéléév avec un composé organo-métallique d'un élément du groupe II ou du groupe III de cette classification.

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

a. On prépare le catalyseur en mettant en contact du tétrachlorure de titane et de l'aluminium triéthyle;

b. On polymérise de l'o-méthylstyrène en présence dudit catalyseur;

c. On polymérise du p-méthylstyrène en présence dudit catalyseur;

d. On polymérise du p-isopropylstyrène en présence dudit catalyseur;

e. On polymérise du p-chlorostyrène en présence dudit catalyseur;

f. On polymérise au moins un diméthylstyrène en présence dudit catalyseur;

g. On polymérise de l'alpha-vinyl-naphtalène en présence dudit catalyseur;

h. On polymérise du bêta-vinyl-naphtalène en présence dudit catalyseur;

i. On polymérise du 1, 2, 3, 4-tétrahydro-naphtalène en présence dudit catalyseur.

2° A titre de produits industriels nouveaux :

a. Un produit de polymérisation de poids moléculaire élevé, linéaire, de structure régulière, d'au moins un hydrocarbure vinylique aromatique ayant entre 9 et 12 atomes de carbone;

b. Un produit de polymérisation linéaire, à liaison en tête à queue, d'au moins un hydrocarbure vinylique aromatique ayant entre 9 et 12 atomes de carbone, produit dans lequel des chaînes moléculaires comprennent de longs segments où tous, ou presque tous les atomes de carbone asymétrique ont la même configuration stérique;

c. Un produit de polymérisation linéaire, à liaison en tête à queue d'au moins un styrène qui est substitué dans le noyau par un ou plusieurs groupes

alcoyles inférieurs ou un ou plusieurs groupes halogènes, dans lequel les chaînes moléculaires du produit de polymérisation comportent de longs segments où tous, ou presque tous les atomes de carbone asymétrique ont la même configuration stérique;

d. Un produit de polymérisation de l'o-méthylstyrène, cristallin, ayant une température de fusion complète supérieure à 300 °C;

e. Un produit de polymérisation linéaire amorphe, de structure régulière, de p-méthylstyrène ayant une densité d'au moins 1,03;

f. Un produit de polymérisation linéaire, à liaison en tête à queue, cristallin, d'au moins un diméthylstyrène, ce produit ayant une température de fusion complète supérieure à 300 °C;

g. Un polymère tel que celui décrit en e et f et ayant un poids moléculaire d'au moins 1 000 000;

h. Un produit de polymérisation linéaire amorphe, de structure régulière, de p-isopropylstyrène, ayant un poids moléculaire d'au moins 100 000;

i. Un produit de polymérisation linéaire, amorphe, de structure régulière, du p-chlorostyrène, ayant un poids moléculaire d'au moins 100 000 et insoluble dans les solvants courants;

j. Un produit de polymérisation cristallin de l'alpha-vinyl-naphtalène, ayant une température de fusion complète supérieure à 350 °C;

k. Un produit de polymérisation linéaire, amorphe, de structure irrégulière, de bêta-vinyl-naphtalène, ayant un poids moléculaire supérieur à 100 000;

l. Un produit de polymérisation linéaire, amorphe, de structure régulière, de 1, 2, 3, 4-tétrahydro-6-vinyl-naphtalène, ayant un poids moléculaire supérieur à 100 000.

3° Un produit de polymérisation linéaire, de structure régulière, obtenu par le procédé ci-dessus ou un procédé chimiquement équivalent.

Société dite : MONTECATINI

(S. C. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA)

et M. KARL ZIEGLER.

Per procura :

Cabinet H. BOECHNER fils, LAUR, ROLET, KRASA & C^e.