

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 782.117

N° 1.217.343

Classification internationale

C 08 f

U 196 + U 196/A

Polymères et copolymères linéaires à poids moléculaire élevé de monomères vinyliques organométalliques. (Invention : Giulio NATTA, Giorgio MAZZANTI, Paolo LONGI et Francesco BERNARDINI.)

Société dite : MONTECATINI (SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA) résidant en Italie.

Demandé le 19 décembre 1958, à 14^h 35^m, à Paris.

Délivré le 7 décembre 1959. — Publié le 3 mai 1960.

(2 demandes déposées en Italie au nom de la demanderesse : brevet, le 23 décembre 1957; brevet additionnel, le 3 avril 1958.)

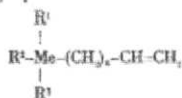
La présente invention a pour objet des polymères linéaires à poids moléculaire élevé de monomères vinyliques contenant au moins un atome d'un métal du 4^e groupe de la Classification périodique relié à des atomes de carbone, et un procédé pour les préparer.

On ne connaissait pas antérieurement de polymères linéaires à poids moléculaire élevé de monomères vinyliques contenant dans leur molécule des atomes de métaux du 4^e groupe de la classification périodique.

C'est seulement dans le cas de monomères vinyliques contenant du silicium que l'on a révélé [A.D. Petrov et al., Doklady Akademii Naouk SSSR, 99, 7858 (1954), C.A. 49, 15728 (1955)] la possibilité d'obtenir, par polymérisation sous des pressions très élevées (5500 atmosphères), en présence d'initiateurs du type à radicaux, des polymères à faible poids moléculaire présentant une apparence huileuse et une structure non régulière, et formés principalement de tétramères ou de pentamères. Par polymérisation cationique de ces monomères, on a obtenu aussi des polymères à faible poids moléculaire [L.H. Sommer et al., J. Am. Chem. Soc. 70, 2872 (1948)].

La présente invention fournit un polymère linéaire à poids moléculaire élevé provenant de monomères vinyliques contenant au moins un atome de silicium, de germanium, d'étain ou de plomb lié à des atomes de carbone, et un copolymère de ces monomères entre eux et/ou avec d'autres monomères vinyliques.

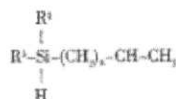
De préférence, le monomère répond à la formule générale :



0 - 4133

dans laquelle Me est un atome de silicium, de germanium, d'étain ou de plomb; n vaut 0, 1, 2, 3 ou 4, et R¹, R² et R³ sont des groupes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques.

Le monomère peut répondre à la formule générale :



dans laquelle R⁴ et R⁵ sont des atomes d'hydrogène ou des groupes alcoyle inférieurs, et n vaut 0, 1, 2, 3 ou 4.

Les polymères sont essentiellement tête-à-queue, de structure linéaire (il n'y a pas de ramifications plus longues que les groupes -(CH₂)_n-Me R¹, R², R³) et de poids moléculaire élevé.

Parmi les monomères qui donnent des polymères suivant l'invention figurent les vinyliques, allyliques, butényliques, pentényliques et les germanes homologues, à substituants alcoyle, alcoyl-ryle, et aryle, ainsi que les composés correspondants de l'étain et du plomb, dans lesquels un ou plusieurs des groupes R sont des atomes d'hydrogène, par exemple le vinyliques, l'allyliques, le butényliques, le pentényliques et l'hexényliques et les composés correspondants dans lesquels un ou deux R représentent des radicaux organiques semblables ou différents, par exemple le vinylmonoéthylsilane, le vinyldiméthylsilane et l'allyldiéthylsilane.

On peut préparer les nouveaux polymères en utilisant des catalyseurs déjà connus pour la polymérisation des alpha-oléfines, par des procédés auxquels on attribue un mécanisme de polymérisation anionique coordonnée.

Ainsi, l'invention fournit encore un procédé de

Prix du fascicule : 1 NF

préparation de polymères linéaires à poids moléculaire élevé de monomères vinyliques contenant au moins un atome de silicium, de germanium, d'étain ou de plomb lié à des atomes de carbone, ou un procédé de préparation de copolymères de ces monomères entre eux et/ou avec d'autres monomères vinyliques, procédé dans lequel on effectue la polymérisation en présence d'un catalyseur que l'on a formé en faisant réagir d'une part un composé d'un métal de transition du groupe IV, V ou VI de la classification périodique de Mendéléev, d'autre part un composé organo-métallique d'un métal du groupe I, II ou III de ladite classification.

Toutes les tentatives faites antérieurement en vue d'utiliser ces catalyseurs dans la polymérisation de monomères aliphatiques contenant des éléments différents du carbone et de l'hydrogène n'ont conduit à aucun résultat favorable en pratique.

Dans certains cas (par exemple le chlorure de vinyle), quand la polymérisation est mise en route, elle s'accompagne d'un empoisonnement graduel du catalyseur. A partir de monomères de ce type, on n'a jamais obtenu de polymères présentant la régularité de structure observée dans le cas de la polymérisation des alpha-oléfines.

La plupart des substances organiques qui contiennent d'autres éléments en plus du carbone et de l'hydrogène (par exemple des halogènes, de l'azote, du soufre, de l'oxygène) jouent le rôle de poisons vis-à-vis de ces catalyseurs, et d'autre part la plupart des composés organiques contenant des métaux lourds réagissent sur les composés organométalliques contenus dans les systèmes catalytiques et sont en général réduits par eux. Il est donc surprenant que l'on puisse obtenir des polymères à partir des composés organométalliques non saturés susdits à l'aide de catalyseurs du type mentionné plus haut.

Il est surprenant aussi que l'on puisse conduire la polymérisation de ces monomères de façon stéréospécifique, avec formation de polymères de cristallinité élevée.

En effet, les polymères bruts tirés de ces monomères à l'aide de catalyseurs stéréospécifiques (par exemple préparés à partir d'halogénures de titane et de composés alcoylaluminium) présentent à l'examen aux rayons X une cristallinité remarquable, généralement supérieure à 40 %.

Par catalyseurs stéréospécifiques on entend les catalyseurs qui présentent aussi une certaine stéréospécificité dans la polymérisation des alpha-oléfines.

La cristallinité de ces nouveaux polymères doit être attribuée au fait que leurs macromolécules contiennent au moins de longues portions de chaîne à structure isotactique.

Quand on utilise des catalyseurs de stéréospécificité relativement faible, on obtient des polymères stéréoblocs de faible cristallinité et des polymères

non cristallisables de structure moins régulière présentant les caractéristiques de polymères atactiques.

On peut fractionner ces mélanges en les extrayant à l'aide d'un solvant à une température inférieure de quelques dizaines de degrés au point de fusion le plus bas des fractions à isoler comme résidu de cette extraction.

Dans le cas de polymères dérivés de monomères du type $\text{SiH}_2(\text{CH}_2)_n - \text{CH} = \text{CH}_2$, les points de fusion des fractions très cristallines sont pratiquement égaux à ceux des polymères très cristallins obtenus à partir des monomères hydrocarbures correspondants.

Le polyallylsilane isotactique fond par exemple à 128 °C, tandis que le polybutène-1 a un point de fusion compris entre 125 et 135 °C.

Étant donné le point de fusion élevé des polymères isotactiques fournis par la présente invention et leur faible solubilité, on observe parfois que la polymérisation se déroule avec une certaine lenteur, à cause des difficultés qu'éprouve le monomère à diffuser vers la surface du catalyseur hétérogène sur lequel croissent les chaînes polymères. Pour cette raison, même quand on désire des polymères isotactiques, il est préférable d'utiliser des catalyseurs plus dispersés que dans la polymérisation des alpha-oléfines.

Cela est commode en pratique, car il est surprenant d'observer que certains systèmes catalytiques, comme ceux que l'on obtient avec les tétrahalogénures de titane et les composés organométalliques de métaux des groupes I, II ou III de la classification périodique, et qui donnent dans le cas des alpha-oléfines des polymères formés de mélanges de stéréoisomères présentant une faible cristallinité dans l'ensemble, donnent au contraire des polymères à forte teneur en fractions isotactiques quand on les utilise pour polymériser des monomères vinyliques organométalliques.

Les nouveaux polymères isotactiques fournis par l'invention sont d'un intérêt pratique remarquable car ils ont un point de fusion très élevé, une stabilité considérable aux températures élevées et un degré d'inflammabilité inférieur à celui des polymères donnés par des monomères hydrocarbures équivalents.

Les polymères contenant du silicium ont une stabilité thermique particulièrement élevée, même en présence d'air, et cela permet de les utiliser dans des conditions de température rudes auxquelles peu de polymères cristallins thermoplastiques peuvent résister.

Les copolymères des monomères $\text{SiH}_2(\text{CH}_2)_n - \text{CH} = \text{CH}_2$ et d'autres monomères vinyliques sont particulièrement utiles. Par exemple, en copolymérisant l'éthylène avec l'allylsilane il est possible d'obtenir des copolymères linéaires amorphes de

poinds moléculaire élevé qui ont les propriétés mécaniques d'un élastomère non vulcanisé. En tirant parti de la grande réactivité des liaisons — Si-H, il est possible d'amener la réticulation entre les différentes macromolécules et d'obtenir ainsi un caoutchouc vulcanisé.

On peut réticuler assez facilement certains de ces polymères (par exemple ceux qui contiennent de l'étain), en attaquant, même dans une faible mesure, à l'aide d'acide chlorhydrique les liaisons Me-C qu'ils contiennent. Les produits chlorés ainsi obtenus contiennent des groupes réactifs et sont donc capables de former des réticulations entre les macromolécules si on les chauffe en présence de bases polyvalentes.

Les polymères contenant de l'étain et aussi ceux qui contiennent du plomb peuvent dans certaines conditions être décomposés avec formation de radicaux libres, ce qui fournit un procédé de réticulation facile et pratique pour transformer la matière thermoplastique, qui présente en elle-même un point de fusion élevé, en un produit formé de macromolécules tridimensionnelles infusibles et insolubles.

Il faut aussi se rappeler que les polymères contenant de l'étain ou du plomb peuvent réagir, ne serait-ce qu'à température élevée, sur des halogénures de métaux de transition en donnant des catalyseurs capables de favoriser la polymérisation de l'éthylène, par exemple. Dans des conditions données, il est donc possible, à l'aide de ces catalyseurs, d'amorcer la formation d'autres chaînes polymères, par exemple celles de l'éthylène.

On peut aussi conduire la polymérisation des monomères organométalliques en question en présence d'alpha-oléfines ou de dioléfines contenant au moins une double liaison vinylique, pour obtenir ainsi des polymères mixtes qui contiennent des atomes de métal dans leurs molécules et qui sont particulièrement intéressants à cause des propriétés remarquables que la présence de ces atomes peut leur communiquer. En particulier, il est possible d'obtenir des polymères mixtes d'alpha-oléfines ou de dioléfines contenant au moins une double liaison vinylique, avec de petites quantités de monomères organo-étain, qui jouent le rôle de stabilisants des polymères d'oléfines qui les contiennent. Les polymères mixtes en question peuvent aussi servir de stabilisateurs thermiques des résines vinyliques en général, à la place des stabilisateurs contenant ces métaux et employés jusqu'à présent.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'invention et ne sont pas limitatifs.

Exemple 1. — Dans un flacon de verre de 100 cm³ muni d'un agitateur, d'un entonnoir à robinet et d'un bain d'huile extérieur maintenu à 80 °C, on introduit sous azote 1,37 g de Al(C₂H₅)₃ à 95 % dissous dans 14 g de triméthylallylsilane. On met

l'agitateur en marche et au bout de dix minutes environ on ajoute rapidement une solution contenant 0,865 g de tétrachlorure de titane dans 10 cm³ d'heptane-n-anhydre. Au bout de quatre heures, on ajoute au produit de polymérisation 200 cm³ de méthanol et 1,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le polymère solide se sépare, on le lave au méthanol et on le sèche sous pression réduite de 20 mm de Hg à une température de 80 °C. Le polymère solide ainsi obtenu pèse 9 g et c'est une poudre blanche d'une cristallinité de 50 % à l'examen aux rayons X.

Le polymère contient 24,35 % de silicium, tandis que la quantité théorique calculée pour le triméthylallylsilane correspond à 24,5 %.

Quand on fractionne le polymère on l'extrayant successivement par l'éther et l'heptane-n bouillants, dans un extracteur Kumagawa, on obtient les fractions suivantes :

Un extrait à l'éther qui correspond à 29,2 % du polymère total et qui est formé d'un polymère linéaire atactique tête-à-queue dont l'apparence est similaire à celle d'un caoutchouc non vulcanisé. La viscosité intrinsèque de cette fraction dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C est de 0,08.

Un extrait à l'heptane (2,9 %) formé de poly(triméthylallylsilane) partiellement cristallin, d'une viscosité intrinsèque de 0,35.

Un résidu, insoluble dans l'heptane-n bouillant, correspondant à 68 % du polymère total et formé d'un poly(triméthylallylsilane) linéaire très cristallin (à l'examen aux rayons X). Cette fraction est formée d'un solide pulvérulent qui a un point de fusion d'environ 290-300 °C.

Exemple 2. — Dans un autoclave oscillant de 70 cm³, on introduit sous azote une suspension de 0,5 g de TiCl₄ dans 16 g de triméthylallylsilane et on ajoute 1,15 g de Al(C₂H₅)₃ à 95 %. On chauffe le mélange à 125 °C tout en agitant. Au bout de quelques heures, on arrête l'agitation et, une fois que l'autoclave est froid, on sort le produit de polymérisation.

En travaillant de la façon décrite à l'exemple 1, on isole 3,2 g d'un produit caoutchouteux blanc dont 10 % sont insolubles dans l'heptane-n bouillant et qui est très cristallin à l'examen aux rayons X.

Exemple 3. — Dans un autoclave oscillant de 70 cm³, on introduit sous azote 1,1 g de Al(C₂H₅)₃ à 95 % dissous dans 20 g de triéthylallylsilane et on ajoute immédiatement après 0,865 g de TiCl₄ dissous dans 20 cm³ d'heptane-n anhydre. On agit l'autoclave et on chauffe à 125 °C.

Au bout de quelques heures, on arrête la polymérisation et, en travaillant comme dans l'exemple 1, on isole 0,9 g d'un polymère solide qui est partiellement cristallin à l'examen aux rayons X. La cristallinité doit être attribuée à la présence

de macromolécules contenant au moins de longues portions à structure isotactique.

Exemple 4. — Dans un autoclave oscillant de 70 cm³, on introduit sous atmosphère d'azote une solution de 1,1 g de triéthylaluminium dans 18 g de triméthyl-allylétain.

On chauffe alors l'autoclave à une température de 85 °C que l'on maintient constante et on introduit une solution de 0,86 g de tétrachlorure de titane dans 10 cm³ d'heptane. Au bout de six heures environ, on arrête la polymérisation en introduisant 20 cm³ de butanol.

On lave alors le produit de polymérisation à plusieurs reprises avec du méthanol et on sèche sous vide, à chaud. On obtient 8 g d'un polymère pulvérulent solide qui a une viscosité intrinsèque de 0,9 en solution dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C.

Exemple 5. — Dans un autoclave oscillant de 600 cm³ maintenu à une température constante de 50 °C, on introduit une solution de 1,1 g de Al(C₂H₅)₃ à 95 % et 3,5 g de triméthylallylsilane dans 100 cm³ d'heptane-n. Au bout de quelques minutes, on ajoute une solution contenant 0,077 g de VCl₄ dans 50 cm³ d'heptane-n, en même temps que 21 g de propylène.

Au bout d'une heure, la pression initiale de 5 atmosphères est tombée à 1,5 atmosphère. On ajoute alors 50 cm³ de méthanol et on purifie le produit caoutchouteux obtenu en le traitant par l'acétone et l'acide chlorhydrique, on le lave au méthanol à plusieurs reprises et finalement on le sèche sous une pression de 20 mm de Hg, à 80 °C.

Le produit réactionnel solide représente 22 g et contient 1,67 % en poids de silicium ce qui correspond à une teneur en triméthylallylsilane de 6,8 % en poids.

Exemple 6. — Dans un flacon de 100 cm³ muni d'un agitateur, d'un entonnoir à robinet et d'un bain thermostatique maintenu à 75 °C, on introduit sous azote 1 g de Al(C₂H₅)₃ dissous dans 17 g de 5-triméthylallyl-pentène-1.

On agite la solution pendant dix minutes, on ajoute 10 g de TiCl₄ et on agite le tout pendant huit heures. On verse le contenu du flacon dans 300 cm³ de méthanol contenant 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On isole un produit solide, on le lave au méthanol et on le sèche sous pression réduite à 50 °C. Le polymère blanc fibreux solide ainsi obtenu pèse 4 g.

Le fractionnement à l'aide de solvants bouillants dans un extracteur Kumagawa donne les fractions suivantes :

Un extrait à l'acétone qui a une apparence cireuse et correspond à 10,2 % du polymère total; un extrait à l'éther (74,8 %) formé d'un polymère linéaire partiellement cristallin à enchaînement tête-à-queue. La structure, vue aux rayons X,

correspond à une conformation spirale avec symétrie ternaire, présentant une période d'identité de 6,5 Å que l'on peut attribuer à la présence d'une structure isotactique. La viscosité intrinsèque de cette fraction, dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C, est de 0,42, la densité mesurée à 30 °C sur un échantillon moulé en plaque est de 0,859. Le point de fusion déterminé au microscope polarisant est de 127 °C. Cette fraction contient 18,92 % de silicium (la teneur théorique calculée pour un poly-(5-triméthylsilyl-pentène-1) est de 19,77 %);

Un extrait à l'heptane (11,3 %) qui est un polymère formé de macromolécules contenant des portions isotactiques, présentant une viscosité intrinsèque de 1,29, une densité de 0,867 à 30 °C, et un point de fusion de 131,5 °C;

Un extrait au xylène correspondant à 3,7 % du polymère total et formé d'un poly-(5-triméthylsilyl-pentène-1) linéaire, très cristallin à l'examen aux rayons X, présentant une viscosité intrinsèque de 1,73, une densité de 0,872 et un point de fusion de 133 °C.

Exemple 7. — Dans un appareil similaire à celui décrit à l'exemple 6, on introduit 1,8 g de Al(iso-C₄H₉)₃ dissous dans 36 g de triméthyl-(pentényl-5)-étain, et au bout de quelques minutes on introduit 0,55 g de TiCl₄.

On agite le mélange pendant dix heures à 80 °C et on verse alors le produit de polymérisation dans du méthanol. On filtre le produit solide ainsi coagulé et on le sèche à 50 °C sous pression réduite. Le produit solide ainsi obtenu pèse 14 g.

En fractionnant à l'aide de solvants bouillants, on obtient les fractions suivantes :

Un extrait à l'acétone correspondant à 2,9 % du polymère total;

Un extrait à l'éther (96,2 %) constitué par un polymère linéaire tête-à-queue qui a une apparence similaire à celle d'un caoutchouc non vulcanisé, une viscosité intrinsèque de 0,59 (déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C) et une densité de 1,31 mesurée à 30 °C. Cette fraction contient 45,2 % d'étain (teneur théorique calculée pour un poly-triméthyl-(pentényl-5)-étain : 48,86 %);

Un extrait à l'heptane (0,9 %) constitué par un polymère d'apparence fibreuse.

Exemple 8. — Dans un autoclave oscillant de 250 cm³, on introduit sous azote 1,04 g de Al(C₂H₅)₃ dissous dans 20 cm³ d'heptane-n et 0,5 g de TiCl₄, puis on ajoute une solution de 0,865 g de TiCl₄ dans 30 cm³ d'heptane-n. On agite l'autoclave et au bout de quelques minutes on ajoute 30 g d'allylsilane dissous dans 50 cm³ d'heptane-n anhydre. Immédiatement après, on chauffe l'autoclave à 85 °C et on le maintient à cette température pendant une heure tout en agitant.

On sort alors le produit de polymérisation de l'autoclave et on le coagule complètement avec

du méthanol. On obtient ainsi 20 g d'un polymère solide contenant encore une portion des produits inorganiques provenant du catalyseur. On ne peut pas purifier le polymère brut en le traitant par le méthanol et l'acide chlorhydrique, car ce dernier attaque le polymère avec dégagement d'hydrogène. On extrait donc le polymère brut par le xylène bouillant et après décantation on coagule la solution avec du méthanol.

Le poly-allylsilane est partiellement cristallin à l'examen aux rayons X et présente un point de fusion de 128 °C.

Exemple 9. — Dans un autoclave oscillant de 560 cm³ maintenu à une température constante de 50 °C, on introduit sous azote 1,04 g de Al(C₂H₅)₃ dissous dans 100 cm³ d'heptane-n, et immédiatement après on introduit sous azote une solution de 0,865 g de TiCl₄ dans 50 cm³ d'heptane-n.

On agite l'autoclave et au bout de deux minutes on ajoute 40 g d'un mélange contenant 80 % en poids d'allylsilane et 20 % d'éthylène. Au bout d'une heure environ, on sort de l'autoclave le produit de polymérisation et on le traite de la façon décrite à l'exemple 1. On obtient ainsi 20 g d'un produit solide similaire à un caoutchouc non vulcanisé et contenant environ 60 % en poids de mono-allylsilane (déterminé d'après la teneur en silicium).

Exemple 10. — Dans l'autoclave décrit à l'exemple 2, on introduit sous azote 0,8 g de TiCl₄ en suspension dans 50 cm³ d'heptane-n anhydre, 1,12 g de Al(C₂H₅)₃ à 93 % dissous dans 50 cm³ d'heptane-n et enfin 30 g d'allylsilane.

On agite l'autoclave tout en chauffant graduellement à 68 °C. Au bout de vingt heures, la pression tombe de la valeur initiale de 1,9 atmosphère à la valeur finale de 1,2 atmosphère.

Après refroidissement, on retire le produit de polymérisation de l'autoclave et on le purifie de la façon décrite à l'exemple 1. On obtient ainsi 19 g d'un polymère fibreux, blanc, solide.

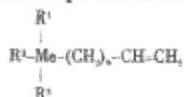
RÉSUMÉ

L'invention vise :

1° Un polymère linéaire, à poids moléculaire élevé, tiré de monomères vinyliques contenant au moins un atome de silicium, de germanium, d'étain ou de plomb lié à des atomes de carbone, et un copolymère de ces monomères entre eux et/ou avec d'autres monomères vinyliques.

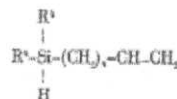
Ce polymère ou copolymère peut, en outre, présenter les caractéristiques suivantes, prises séparément ou en leurs combinaisons possibles :

a. Le monomère répond à la formule générale :



dans laquelle Me est un atome de silicium, de germanium, d'étain ou de plomb; n vaut 0, 1, 2, 3 ou 4, et R¹, R² et R³ sont des groupes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques;

b. Le monomère répond à la formule générale :



dans laquelle R⁴ et R⁵ sont des atomes d'hydrogène ou des groupes alcoyle inférieurs, et n vaut 0, 1, 2, 3 ou 4;

c. Le polymère ou copolymère contient au moins de longues portions de chaîne à structure isotactique;

2° Un polymère linéaire à poids moléculaire élevé de triméthylallylsilane;

3° Un polymère linéaire à poids moléculaire élevé de triéthylallylsilane;

4° Un polymère linéaire à poids moléculaire élevé de 5-triméthylsilyl-pentène-1;

5° Un polymère linéaire à poids moléculaire élevé de triméthyl-(pentényl-5)-étain;

6° Un polymère linéaire à poids moléculaire élevé d'allylsilane;

7° Un copolymère linéaire à poids moléculaire élevé d'allylsilane et d'éthylène;

8° Un procédé de préparation de polymères linéaires, à poids moléculaire élevé, de monomères vinyliques contenant au moins un atome de silicium, de germanium, d'étain ou de plomb lié à des atomes de carbone, ou procédé de préparation de copolymères de ces monomères entre eux et/ou avec d'autres monomères vinyliques, dans lequel on conduit la polymérisation en présence d'un catalyseur que l'on a formé en faisant réagir d'une part un composé de métal de transition du groupe IV, V ou VI de la classification périodique de Mendéléev, d'autre part un composé organométallique d'un métal du groupe I, II ou III de ladite classification.

Ce procédé peut, en outre, comporter les caractéristiques suivantes :

a. On forme le catalyseur en faisant réagir un composé du titane sur un composé de l'aluminium;

b. On conduit la polymérisation en présence d'un solvant inerte, à une température de 30-150 °C;

9° Les polymères et copolymères obtenus par le procédé ci-dessus.

Société dite : MONTECATINI
(SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA)
Par procuration :
Cabinet BOETTCHER, KRANA, MANTZLET & C^o