

REPUBLIQUE FRANÇAISE
 —
 MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE
 —
 SERVICE
 de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 842.737

Classification internationale



N° 1.275.561

C 08 g

Polymères linéaires à poids moléculaire élevé d'aldéhydes et procédé pour leur préparation. (Invention : Giulio NATTA, Giorgio MAZZANTI et Paolo CHINI.)

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

Demandé le 2 novembre 1960, à 14^h 20^m, à Paris.

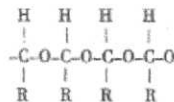
Délivré par arrêté du 2 octobre 1961.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 45 de 1961.)

(2 demandes déposées en Italie au nom de la demanderesse : brevet, le 6 novembre 1959, sous le n° 18.497/59; brevet additionnel, le 16 décembre 1959, sous le n° 20.976/59.)

L'invention concerne une classe inconnue jusqu'à présent de polymères linéaires de poids moléculaire élevé (correspondant au moins à quelques centaines ou milliers d'unités monomères) d'aldéhydes ayant la formule générale R-CHO, dans laquelle R est un groupe alcoyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un groupe cyclo-alcoyle ou un groupe alcoyle-aryle, et de copolymères linéaires de poids moléculaire élevé de ces aldéhydes entre elles et/ou avec l'aldéhyde acétique et/ou l'aldéhyde formique, ces polymères et ces copolymères étant stables à température ambiante et au dessus. L'invention se rapporte aussi à un procédé d'obtention de ces polymères et copolymères.

Les polymères et copolymères de l'invention sont caractérisés par le fait que leur chaîne principale est pratiquement linéaire et a une structure polyacétalique du type :



On connaît déjà des homopolymères de poids moléculaire élevé, du type acétalique, de l'aldéhyde formique ou de l'aldéhyde acétique, et on a préparé ces corps en utilisant des catalyseurs et des procédés très différents.

Par exemple, on a proposé, pour la polymérisation de l'aldéhyde formique, des catalyseurs tels que le trifluorure de bore, le nickel-carbonyle, la triphénylphosphine et le ferrocène. Pour la polymérisation de l'aldéhyde acétique, entre -100 et -50 °C, on a proposé le persulfate d'ammonium, le trifluorure de bore et l'alumine.

Il est évident que les catalyseurs utilisés pour la polymérisation de ces deux aldéhydes sont très différents l'un de l'autre et ne peuvent être groupés dans la même classe.

Pour les aldéhydes supérieures à l'aldéhyde acétique, par exemple l'aldéhyde butyrique-*n*, l'aldéhyde iso-butyrique, l'aldéhyde valérique-*n*, on ne connaît jusqu'à maintenant que des polymères instables qui ont été obtenus dans des conditions difficiles ne pouvant être réalisées dans la pratique que de manière très onéreuse.

Conant et Peterson (J. Amer. Chem. Soc. 52, 1668, (1930), 54, 628 (1932)) ont obtenu des polymères solides amorphes de ces aldéhydes, instables à température ambiante, en utilisant des pressions de l'ordre de 12 000 atmosphères en présence de catalyseurs consistant en peroxydes.

Ces auteurs attribuent aux polymères une structure polyacétalique et affirment explicitement que ces polymères sont complètement décomposés en 24 heures à température ambiante, et plus rapidement à des températures de l'ordre de 50 à 70 °C. Dans une publication de 1952 (Bevington, Quarterly Reviews 6, 152 (1952)), on a aussi prévu que les polymères des aldéhydes supérieures à l'aldéhyde acétique seraient extrêmement instables à température ambiante.

On ne connaît pas, jusqu'à maintenant, de hauts polymères d'aldéhydes supérieures à l'aldéhyde acétique stables et, par conséquent, utilisables en pratique.

La demanderesse a découvert le fait imprévisible qu'il existe une classe de catalyseurs qui permettent de polymériser en phase liquide des aldéhydes supérieures à l'aldéhyde acétique, en obtenant ainsi des polymères linéaires à poids moléculaire élevé qui sont stables indéfiniment, non seulement à

température ambiante, mais aussi à des températures bien supérieures.

Le procédé de préparation des homopolymères et des copolymères conformément à l'invention est fondé sur l'application de catalyseurs qui sont des acides suivant Lewis.

Les catalyseurs que l'on peut utiliser dans le procédé de polymérisation peuvent être choisis dans le groupe comprenant :

a. Les composés ayant la formule générale



dans laquelle Me est un élément des groupes I ou III de la classification périodique de Mendéléev, X est un atome d'halogène, un groupe alcoyle ou aryle ou un atome d'hydrogène, R est un groupe alcoyle, aryle, alcoxy ou acyle, n est zéro ou un nombre entier, m est zéro ou un nombre entier, et $n + m$ est égal à la valence de l'élément.

b. Les composés ayant la formule MeX_nR_m dans laquelle Me est un métal des groupes IV, V, VI ou VIII de la classification périodique de Mendéléev, X est un atome d'halogène, R est un groupe alcoxy ou acyle ou l'oxygène, m est zéro ou un nombre entier, n est un nombre entier ou peut être zéro quand R est un groupe alcoxy, et $n + m$ est égal à la valence du métal.

c. Les complexes d'addition des composés a et b avec des bases de Lewis, contenant de l'oxygène.

d. Un acide fort, utilisé à l'état pratiquement anhydre et qui, en solution dans des solvants ayant une constante diélectrique élevée, a une constante de dissociation à 25 °C supérieure à 1×10^{-5} .

Par exemple, on peut utiliser les composés suivants appartenant aux groupes a, b et c :

$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Mg}$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnI}$; ZnCl_2 ; BF_3 ; $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; AlCl_3 ; AlBr_3 ; $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$; $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$; $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{AlCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$; SnCl_4 ; ZrCl_4 ; $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; $\text{TiCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$; $\text{TiCl}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$; TiCl_3 ; VCl_4 ; VOCl_3 ; CrCl_3 ; FeCl_3 et $\text{FeCl}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Parmi les composés appartenant au groupe d, on peut utiliser, par exemple : HCl ; HAlBr_4 ; H_2SO_4 ; H_3PO_4 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}$; $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

Tous les catalyseurs mentionnés ci-dessus doivent être utilisés dans des conditions pratiquement anhydres.

Les quantités de catalyseur utilisé sont en général très faibles et dépendent principalement du type de catalyseur utilisé et de la pureté du monomère.

On peut dire que, d'une manière générale, il est désirable d'avoir une concentration minimum de 10^{-6} moles de catalyseur par mole de monomère.

Les températures de polymérisation sont en général comprises entre — 40 et — 100 °C, de préférence entre — 60 et — 80 °C.

La formation de hauts polymères avec certains des catalyseurs décrits ci-dessus est surprenante, si l'on considère ce que l'on sait du comportement chimique des aldéhydes. En effet, on a montré, dans la littérature technique, que les composés mentionnés ci-dessus réagissent avec les aldéhydes suivant un mécanisme complètement différent de celui qui est nécessaire pour une polymérisation. Par exemple, les alcoyle-magnésium réduisent les aldéhydes en alcools, et les trialcoyle-aluminium favorisent aussi une réaction analogue.

Le comportement des aldéhydes supérieures à l'aldéhyde acétique par contact avec les catalyseurs des types décrits ci-dessus dans ces conditions de température est différent de celui de l'aldéhyde acétique, de manière imprévisible. Par exemple, l'aldéhyde acétique, en présence de $12,5 \times 10^{-2}$ moles d'éthérate de fluorure de bore par 100 g d'aldéhyde, réagit fortement à — 78 °C, en donnant seulement la paraldéhyde et la métaldéhyde, alors que, dans les mêmes conditions, l'aldéhyde iso-butyrrique se polymérise en un haut polymère ayant une structure régulière.

On observe une différence analogue de comportement entre les deux aldéhydes en présence de l'acide benzène-sulfonique.

L'impossibilité de prévoir le comportement des aldéhydes supérieures vis-à-vis des substances catalytiques capables de polymériser l'aldéhyde acétique est confirmée également par la découverte récente de Furukawa et autres (Makromol. Chemie, XXXIII, page 32 (1959)); ces auteurs, en effet, décrivent un procédé pour polymériser l'aldéhyde acétique par contact avec des catalyseurs à base d'oxydes de métaux, en particulier l'alumine, et observent que l'aldéhyde propionique et les autres aldéhydes ne peuvent pas être polymérisés dans les conditions des essais avec ces oxydes.

On peut effectuer la polymérisation en masse sans utiliser de diluents, ou, au contraire, on peut utiliser des solvants qui ne réagissent ni avec le monomère, ni avec le catalyseur dans les conditions de la polymérisation, et qui ne se solidifient pas à la température adoptée. Par exemple, on peut utiliser le propane, le pentane, l'heptane-*n*, l'iso-octane, le toluène, le chlorure d'éthyle, le chlorure de méthyle, le chlorure de méthylène, l'éther di-éthylique et l'éther di-isopropylique.

Il est généralement préférable d'ajouter les catalyseurs, ou leur solution, au monomère ou à une solution du monomère, refroidie à la température de polymérisation, en réglant la vitesse d'addition du catalyseur suivant l'activité particulière du catalyseur utilisé.

Évidemment, on peut effectuer la polymérisation

de manière continue; par exemple, la solution de catalyseur et l'aldéhyde (ou sa solution), toutes deux préalablement refroidies, peuvent être introduites de manière continue dans un appareil de réaction, par exemple un appareil tubulaire, refroidi de manière à maintenir la température dans les limites requises tout le long du trajet du fluide.

On peut atteindre des transformations importantes du monomère en polymères à poids moléculaire élevé en des temps de l'ordre de quelques heures.

A la fin de la polymérisation, on sépare le polymère par des méthodes physiques du milieu de réaction, on le traite avec de petites quantités d'une base capable d'enlever toute acidité résiduelle (par exemple une amine) et on le sèche. Les polymères de l'invention sont stables à température ambiante et, en général, sont stables au moins jusqu'à des températures de l'ordre de 60 à 70 °C.

La stabilité thermique de ces polymères peut, dans tous les cas être considérablement augmentée par l'addition de composés d'amine appropriés et par des additions des antioxydants couramment utilisés pour la stabilisation des polymères. On peut obtenir une stabilité thermique plus élevée par des traitements chimiques appropriés permettant d'alcôyler ou d'acétyler les groupes terminaux. Les homopolymères d'aldéhyde de l'invention consistent en produits solides, généralement insolubles dans l'acétone bouillante, en général seulement partiellement solubles dans les éthers à l'ébullition et ayant un poids moléculaire de l'ordre de 10^6 .

La demanderesse a découvert que ces homopolymères cristallins contiennent des proportions élevées de macromolécules eutactiques cristallisables ayant, au moins pour les parties à longue chaîne, une structure stérique régulière du type isotactique. La régularité de la structure stérique de ces macromolécules donne à ces polymères des propriétés mécaniques qui ne pouvaient être prévues pour les polymères d'aldéhydes supérieures à l'aldéhyde acétique. La présence de macromolécules ayant une structure régulière qui permet l'existence de régions cristallines peut être déterminée par l'examen aux rayons X, au moyen d'un compteur de Geiger, même pour les produits bruts de la polymérisation à l'état pulvérisé. Les spectres de diffraction ainsi obtenus, en utilisant une anticathode en cuivre, présentent en général un maximum très aigu de l'intensité de diffraction pour les angles 2θ (qui sont caractéristiques de chaque aldéhyde et dépendent de la dimension de R) compris entre 6 et 11° , caractéristique des substances polymères ayant un degré d'ordre considérable.

La position exacte de ce maximum correspond à différents angles de réfraction, suivant le monomère initial, comme on le voit dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

Polymère	$2\theta^\circ$
Polymère de l'aldéhyde propionique.....	10,25
Polymère de l'aldéhyde iso-butyrique.....	9,80
Polymère de l'aldéhyde butyrique-n.....	9,00
Polymère de l'aldéhyde iso-valérique.....	8,50
Polymère de l'aldéhyde heptylique.....	6,70

Les valeurs de l'angle 2θ sont approchées à $\pm 0,3^\circ$ près. Cette première diffraction doit être imputée à l'existence d'une régularité de tassement des chaînes perpendiculairement à l'axe de la chaîne. Dans beaucoup de cas, par exemple, pour les polymères bruts des aldéhydes propionique, valérique et heptylique (voir les exemples 6, 8 et 13 ci-après et les fig. 1, 3, 4 des dessins annexés) on peut observer aussi, dans le spectre de diffraction, d'autres maxima de diffraction dus à la cristallinité et caractéristiques d'un ordre tridimensionnel net. Cette cristallinité ne peut être provoquée que par une structure stérique régulière le long de l'axe de la chaîne.

Cette régularité est particulièrement bien mise en évidence par l'examen des spectres déterminés sur des fibres orientées obtenues à partir des polymères bruts.

Par exemple, dans le cas des fibres obtenues à partir du polymère d'aldéhyde iso-butyrique brut, l'examen aux rayons X a permis d'établir la présence d'une période d'identité le long de l'axe de la chaîne correspondant à environ 5 Å.

La demanderesse a également découvert que, par extraction avec des solvants appropriés, il est possible d'isoler, hors des polymères bruts, des fractions ayant une cristallinité différente et un degré différent de régularité dans les macromolécules, et des fractions non cristallisables, pratiquement amorphes, consistant en molécules atactiques. Les solvants qui peuvent être utilisés dans ce but, varient suivant le type du polymère à fractionner.

Par exemple, par extraction d'un polymère d'aldéhyde butyrique-n brut (préparé à -78°C à l'aide d'un catalyseur consistant en $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$) à l'acétone, à l'éther di-isopropylique et au benzène, à leurs points d'ébullition, dans cet ordre, on obtient les quatre fractions suivantes :

— un extrait à l'acétone, ayant un aspect huileux et se montant à 4 %;

— un extrait à l'éther di-isopropylique, se montant à 59 %, consistant en un solide plastique que, par examen aux rayons X, on ne trouve que partiellement ordonné;

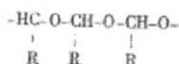
— un extrait au benzène, se montant à 6 %, ayant des propriétés analogues, à celles de la fraction précédente;

— un résidu après extraction au benzène, se montant à 31 %, qui, par exemple aux rayons X

avec un compteur de Geiger (CuK α) présente un degré élevé de cristallinité et consiste principalement en macromolécules isotactiques (voir la fig. 2 des dessins annexés)

Le spectre d'une fibre orientée préparée à partir de cette fraction non extractible au benzène, présente une haute cristallinité et permet de déterminer une période d'identité le long de l'axe de la chaîne d'environ 5 Å.

L'examen à l'infra-rouge des polymères de l'invention confirme que les chaînes principales ont une structure poly-acétalique, conformément à la formule :



En adoptant le procédé de l'invention, il est également possible de préparer des copolymères d'aldéhydes supérieures à l'aldéhyde acétique entre elles et/ou avec l'aldéhyde formique et/ou l'aldéhyde acétique. Les propriétés des copolymères ainsi obtenus sont très différentes de celles des homopolymères des mêmes monomères.

Ainsi, par exemple, en copolymérisant un mélange équimolaire d'aldéhydes butyrique-*n* et iso-butyrique la demanderesse a obtenu un produit de copolymérisation solide, plastique, insoluble dans l'acétone, qui, contrairement aux homopolymères des mêmes monomères, est presque complètement extractible à l'éther di-iso-propylique bouillant.

De manière analogue, en copolymérisant un mélange d'aldéhyde iso-butyrique et d'aldéhyde acétique, la demanderesse a obtenu un produit de copolymérisation solide, plastique, presque insoluble dans l'acétone (alors que l'homopolymère de l'aldéhyde acétique est très facilement extractible à l'acétone) qui peut être extrait à un degré important à l'éther di-éthylique (contrairement à l'homopolymère de l'aldéhyde iso-butyrique qui est à peine extractible à l'éther).

On peut utiliser les polymères de l'invention (plus particulièrement après avoir amélioré leur stabilité thermique) comme matières plastiques, en employant les méthodes usuelles de formage et de moulage.

Les fractions amorphes et les copolymères amorphes présentent des propriétés élastomères et peuvent être utilisés pour préparer des caoutchoucs spécialement élastiques.

Les fractions plus cristallines des homopolymères sont plutôt utiles pour préparer des pellicules et des fibres textiles.

Les exemples ci-après sont donnés à titre d'illustration de l'invention et ne sont pas limitatifs.

Exemple 1. — On introduit un mélange de 25 cm³ d'éther diéthylique anhydre et 25 cm³ d'aldéhyde iso-butyrique dans un grand tube à essai maintenu

sous atmosphère d'azote et refroidi à — 78 °C au moyen d'un mélange acétone-CO₂.

Au moyen d'une pipette à seringue, on ajoute 2 cm³ d'une solution de AlCl₃H₆Cl₂ dans l'éther diéthylique. La masse devient immédiatement gélatineuse. Après 24 heures, on ajoute 50 cm³ d'acétone et 1 cm³ de triéthylamine et on laisse la température s'élever jusqu'à la température ambiante. Par filtration et séchage sous vide, on obtient 18,1 g d'un polymère blanc solide. Ce polymère, chauffé sous vide, ne commence à se décomposer de manière appréciable qu'au dessus de 80 °C. Le spectre de diffraction aux rayons X (CuK α) de ce polymère présente un maximum principal de $2\theta = 9,80^\circ$.

Ce polymère peut être moulé pour donner des feuilles transparentes à 75 °C sous une pression de 70 atmosphères.

On extrait 5,0 g de ce polymère avec des solvants à l'ébullition dans un extracteur de Kumagawa sous atmosphère d'azote et on obtient les résultats suivants :

Solvant	Durée d'extraction	Résidu	Cristallinité de l'extrait
	heures	%	
Acétone.....	15	5	—
Éther di-isopropylique.	40	18	faible
Benzène.....	10	11	faible

Le résidu après extraction se monte à 66 % et est fortement cristallin. Ce résidu, après chauffage à 90 °C sous vide pendant 45 minutes, perd seulement 3 % de son poids.

On chauffe 2,15 g de ce polymère obtenu comme résidu après extraction, à 81,5 °C pendant 3 heures avec 10 cm³ de pyridine et 10 cm³ d'anhydride acétique sous atmosphère d'azote. Ensuite on filtre le polymère, on le lave à l'heptane-*n* et au méthanol et on le sèche. Le poids du polymère récupéré est égal à celui du polymère initial.

La stabilité thermique du polymère ainsi traité est supérieure à celle du polymère initial.

Exemple 2. — On introduit 25 cm³ d'aldéhyde iso-butyrique dans un grand tube à essai et on refroidit à — 78 °C; on ajoute ensuite 0,25 cm³ d'une solution à 2 % de BF₃·(C₂H₅)₂O dans l'éther diéthylique, au moyen d'une pipette à seringue. La polymérisation se produit immédiatement. Après 1 heure, on laisse la température remonter jusqu'à la température ambiante. Le polymère est un bloc compact et, sur les parois du tube à essai, il y a une pellicule transparente de polymère.

La transformation est presque quantitative.

En opérant dans les mêmes conditions, mais en utilisant ZnCl₂ anhydre au lieu de l'éthérate de fluorure de bore, il se produit une polymérisation

lente avec formation d'un polymère analogue à celui mentionné ci-dessus.

Exemple 3. — On introduit dans un grand tube à essai un mélange consistant en 25 cm³ d'aldéhyde iso-butyrique et 25 cm³ d'éther diéthylique anhydre et on refroidit à -78 °C, puis on le traite par 0,05 cm³ de H₃PO₄ à 100 %. Après deux heures, le mélange de réaction est complètement solidifié. Après 26 heures, on ajoute 25 cm³ d'acétone et 1 cm³ de triéthylamine et on laisse la température atteindre la température ambiante. Par filtration et séchage sous vide, on obtient 15,2 g de polymère blanc solide analogue à celui de l'exemple 1.

Exemple 4. — On introduit dans un grand tube à essai un mélange consistant en 25 cm³ d'aldéhyde iso-butyrique et 25 cm³ d'heptane-*n* et on refroidit à -78 °C; on ajoute alors 0,15 cm³ d'une solution à 23 % de AlBr₃ dans du toluène, au moyen d'une pipette à seringue. Après 27 heures, on ajoute 25 cm³ d'acétone et 1 cm³ de triéthylamine et on laisse la température s'élever jusqu'à la température ambiante. Par filtration, lavage à l'acétone et séchage sous vide, on obtient 3,7 g de polymère sous forme d'une poudre fine. Ce polymère présente une stabilité thermique et un spectre de diffraction aux rayons X semblables à ceux du polymère préparé dans l'exemple 1.

Exemple 5. — On introduit un mélange consistant en 25 cm³ d'aldéhyde iso-butyrique et 50 cm³ d'éther diéthylique anhydre dans un grand tube à essai maintenu sous atmosphère d'azote et refroidi à -78 °C; on ajoute ensuite 0,9 cm³ d'une solution à 2 % de Al(C₂H₅)₂Cl dans l'éther diéthylique au moyen d'une pipette à seringue. Après 14 heures, on ajoute 25 cm³ d'acétone et 0,25 cm³ de NH₃ concentré et on laisse la température s'élever à température ambiante. Par filtration, lavage et séchage, on obtient 1,25 g de polymère solide.

En utilisant comme catalyseur 0,05 à 0,1 g de TiCl₂(CH₃COO)₂ et en opérant dans les mêmes conditions, on obtient, après 7 heures, 2,96 g de polymère solide.

En utilisant comme catalyseur 0,01 cm³ de Al(C₂H₅)Cl₂·(C₂H₅)₂O et en opérant dans les mêmes conditions, on obtient après 7 heures, 3,3 g de polymère solide ayant une densité $d_4^{20} = 0,987$.

Les polymères ainsi obtenus ont une stabilité thermique et un spectre de diffraction aux rayons X semblables à ceux du polymère préparé dans l'exemple 1.

Exemple 6. — On introduit dans un grand tube à essai un mélange de 45 cm³ d'aldéhyde propionique et 50 cm³ d'éther diéthylique et on refroidit à -78 °C; on ajoute ensuite 1,15 cm³ d'un mélange préparé en mélangeant Al(C₂H₅)₂Cl, Al(C₂H₅)Cl₂ et BF₃·(C₂H₅)₂O dans une proportion, en volume, de 100 : 10 : 2, au moyen d'une pipette à seringue. La polymérisation se produit immédiatement.

Après 5 heures, on ajoute 50 cm³ d'éther diéthylique et 2 cm³ de NH₃ concentré et on laisse la température s'élever à température ambiante.

L'éther est évaporé sous vide; on ajoute 150 cm³ de méthanol et on filtre le mélange. Après lavage et séchage, sous vide, on obtient 8 g d'un polymère solide, en poudre, jaune clair. Le polymère ne commence à se décomposer qu'au-dessus de 80 °C.

Le spectre de diffraction aux rayons X (CuK α) présente une pointe principale pour $2\theta = 10,25^\circ$ (voir la fig. 1 des dessins annexés, dans laquelle on donne un enregistrement au moyen d'un compteur de Geiger de la diffraction aux rayons X (CuK α) prise sur le polymère pulvérisé; on donne les angles de diffraction en abscisses et les intensités en ordonnées à une échelle relative).

Après extraction à l'éther di-isopropylique bouillant sous atmosphère d'azote pendant 24 heures, le résidu se monte à 45 % du poids initial et est hautement cristallin.

Exemple 7. — On introduit dans un grand tube à essai un mélange de 25 cm³ d'aldéhyde butyrique-*n* et 25 cm³ d'éther anhydre et on refroidit à -78 °C; on ajoute goutte à goutte, en 45 minutes, 3 cm³ d'une solution à 1 % de Al(C₂H₅)₂Cl₂ dans l'éther diéthylique. Il se forme immédiatement une grande quantité d'un polymère gélatineux. Après 16 heures, on ajoute 50 cm³ d'acétone et 1 cm³ de triéthylamine, et on laisse la température remonter à température ambiante. Par filtration, lavage et séchage sous vide, on obtient 12 g d'un polymère blanc solide.

Ce polymère ne commence à se décomposer qu'aux températures supérieures à 80 °C.

Le spectre de diffraction aux rayons X (pour la ligne CuK α) présente une pointe principale à $2\theta = 9,10^\circ$.

On extrait 5,0 g de ce polymère avec des solvants à l'ébullition dans un extracteur de Kumagawa sous atmosphère d'azote, on obtient ainsi les résultats ci-après :

Solvant	Durée	Extrait	Cristallinité de l'extrait
	d'extraction		
	heures	%	
Acétone.....	15	4	-
Éther di-isopropylique.	40	59	faible
Benzène.....	19	6	-

Le résidu de l'extraction correspond à 30 % du poids initial et est hautement cristallin (voir la fig. 2 des dessins annexés).

Le produit extrait à l'éther a une viscosité intrinsèque (dans le toluène à 30 °C) de 1,15, correspondant à un poids moléculaire de l'ordre de 10⁵.

En opérant dans des conditions analogues, mais en utilisant comme catalyseur l'acide benzène-sulfonique, on obtient un polymère ayant le même spectre de diffraction aux rayons X.

Exemple 8. — On introduit dans un grand tube à essai un mélange consistant en 32 cm³ d'aldéhyde iso-valérique (aldéhyde 3-méthylbutyrique) et 25 cm³ d'éther diéthylique et on refroidit à — 78 °C.

On ajoute 0,7 cm³ d'un mélange préparé en mélangeant Al(C₂H₅)₂Cl et Al(C₂H₅)Cl₂ dans un rapport, en volume, de 13 : 1, au moyen d'une pipette à seringue. La polymérisation se produit immédiatement. Après 2 heures, on ajoute 50 cm³ d'acétone et 2 cm³ de triéthylamine et on laisse la température s'élever à température ambiante. Par filtration, lavage à l'acétone et séchage sous vide, on obtient 7,7 g d'un polymère solide, en poudre, légèrement jaune.

Ce polymère ne commence à se décomposer qu'aux températures supérieures à 80 °C. Le spectre de diffraction aux rayons X (pour CuK α) présente une pointe principale pour $2\theta = 8,5^\circ$ (voir la fig. 3 des dessins annexés).

Après extraction à l'éther di-iso-propylique bouillant sous atmosphère d'azote pendant 24 heures, on obtient un résidu se montant à 57 % du poids initial, et qui est hautement cristallin.

Exemple 9. — On introduit dans un grand tube à essai un mélange consistant en 10 cm³ d'aldéhyde butyrique-*n*, 10 cm³ d'aldéhyde iso-butyrique et 25 cm³ d'éther diéthylique anhydre et on refroidit à — 78 °C. On ajoute ensuite 3 cm³ d'une solution à 1 % de Al(C₂H₅)Cl₂ dans l'éther diéthylique, en 15 minutes et goutte à goutte.

La solution devient de plus en plus visqueuse et finit par se gélifier.

Après 3 heures, on ajoute 75 cm³ d'acétone et 2 cm³ de triéthylamine et on laisse la température s'élever à température ambiante. Par filtration, lavage à l'acétone et séchage sous vide, on obtient 10,5 g d'un polymère blanc solide. Ce polymère ne commence à se décomposer qu'aux températures supérieures à 80 °C.

On extrait 5,0 g de ce polymère avec des solvants à l'ébullition dans un extracteur de Kumagawa, sous atmosphère d'azote. Les résultats de l'extraction, comparés à ceux obtenus pour les homopolymères correspondants, montrent que c'est un vrai copolymère.

Solvant	Durée d'extraction en heures	Extrait		
		Homopolymères d'aldéhyde butyrique <i>n</i>	Homopolymères d'aldéhyde iso-butyrique	Copolymères d'aldéhydes iso et <i>n</i> -butyrique
		%	%	%
Acétone.....	15	5	4	7
Éther di-iso-propylique.....	40	18	59	90

Le produit extrait à l'éther a une viscosité intrinsèque (dans le toluène à 30 °C) de 0,87, correspondant à un poids moléculaire de l'ordre de 10⁵.

Exemple 10. — On introduit dans un grand tube à essai un mélange consistant en 25 cm³ d'aldéhyde iso-butyrique, 5 cm³ d'aldéhyde acétique et 25 cm³ d'éther diéthylique anhydre et on refroidit à — 78 °C.

On ajoute 0,5 cm³ d'une solution à 1 % de Al(C₂H₅)Cl₂ dans l'éther diéthylique au moyen d'une seringue à pipette. La polymérisation commence immédiatement.

On ajoute ensuite la même quantité de catalyseur après 1 heure et après 3 heures.

Après 23 heures, on ajoute 25 cm³ d'acétone et 1 cm³ de triéthylamine et on laisse la température s'élever à température ambiante. On divise finement la masse solide gélatineuse, on la met dans un filtre, on la lave à l'acétone et ensuite on la sèche sous vide. On obtient ainsi 18,2 g d'un polymère homogène translucide.

On extrait 4,46 g de ce polymère avec des solvants à l'ébullition dans un extracteur de Kumagawa sous atmosphère d'azote et on obtient ainsi les résultats ci-après :

Solvant	Durée d'extraction	Extrait
	heures	%
Acétone.....	8	4
Éther diéthylique.....	44	66

La comparaison avec les résultats de l'extraction donnés dans l'exemple 1, et le fait que l'homopolymère de l'aldéhyde acétique est facilement extractible à l'acétone prouvent que le produit obtenu est un copolymère. De plus, le spectre infra-rouge de la fraction non extractible à l'acétone, mais extractible à l'éther confirme que le produit est un copolymère. Dans le spectre infra-rouge de cette fraction, on observe, en effet, une variation nette du rapport entre les intensités des bandes à 6,78 et 7,33 μ , rapport qui, dans le cas de l'homopolymère d'aldéhyde iso-butyrique est approximativement égal à 1. Cette variation, due à une augmentation d'intensité dans la bande à 7,23 μ , peut être attribuée à la contribution du groupe méthyle isolé de l'aldéhyde acétique qui se trouve dans une position très voisine (7,25 μ).

La fraction extraite à l'éther a une viscosité intrinsèque (dans le toluène à 30 °C) de 1,69 corres-

pendant à un poids moléculaire de l'ordre de 10^5 .

Exemple 11. — On polymérise à -78°C un mélange consistant en 10 cm^3 d'aldéhyde iso-butyrrique, 10 cm^3 d'aldéhyde acétique et 25 cm^3 d'éther diéthylique anhydre, en opérant comme décrit dans l'exemple précédent. Dans ce cas, on obtient 17 g d'un copolymère caoutchouteux blanc, soluble dans l'acétone.

Exemple 12. — On ajoute 50 cm^3 d'aldéhyde butyrique-*n* à une solution d'environ 1 g d'aldéhyde formique dans 10 cm^3 d'éther diéthylique, préparé par dépolymérisation de la paraformaldéhyde à 160°C et condensation de l'aldéhyde formique à -78°C dans l'éther éthylique.

On maintient le mélange à -78°C et on ajoute goutte à goutte 5 cm^3 d'une solution à 2% de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ dans l'éther diéthylique. La polymérisation se produit immédiatement; après 15 minutes la masse est solidifiée de manière homogène.

On arrête la polymérisation après 14 heures et, en opérant comme décrit plus haut, on obtient $21,4\text{ g}$ d'un copolymère solide, plastique, ayant un aspect différent de celui des homopolymères respectifs.

Exemple 13. — On introduit dans un grand tube à essai un mélange consistant en 10 cm^3 d'aldéhyde heptylique-*n* et 25 cm^3 de toluène et on le refroidit à -78°C . On ajoute ensuite $0,5\text{ cm}^3$ d'une solution à 33% de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ dans de l'heptane-*n*, au moyen d'une pipette à seringue. Le liquide devient de plus en plus visqueux et, après une heure, il est complètement gélifié.

Après 20 heures, on ajoute $0,5\text{ cm}^3$ de triéthylamine et on laisse la température remonter à la température ambiante. On ajoute de nouveau 200 cm^3 d'acétone, on filtre le produit et on le lave à l'acétone. Après séchage, sous vide, on obtient $0,8\text{ g}$ d'un polymère plastique blanc. Le spectre de diffraction aux rayons X (pour $\text{CuK}\alpha$) de ce polymère présente deux points principales à 2θ de $6,70^\circ$ et $7,50^\circ$ et confirme que le produit est un haut polymère (voir la fig. 4 des dessins annexés). Ce polymère fond entre 84 et 94°C .

Exemple 14. — On refroidit à -78°C un mélange consistant en 25 cm^3 d'aldéhyde iso-butyrrique et 25 cm^3 d'éther diéthylique anhydre et ensuite on le traite par environ $0,05\text{ g}$ de FeCl_3 sublimé. Après 3 heures, la masse est solidifiée. Après 16 heures, on arrête la polymérisation par addition de $0,5\text{ cm}^3$ de triéthylamine et 50 cm^3 d'acétone et on laisse la température remonter à la température ambiante.

Par filtration, lavage à l'acétone et séchage sous vide, on obtient $12,3\text{ g}$ d'un polymère solide qui est cristallin d'après l'examen aux rayons X et a des propriétés semblables à celles du polymère décrit dans l'exemple 1.

Exemple 15. — On dilue 25 cm^3 d'aldéhyde iso-butyrrique avec 25 cm^3 d'éther diéthylique et on refroidit à -78°C en opérant sous atmosphère

d'azote. Par addition de 1 cm^3 d'une solution à $10,4\%$ de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dans l'heptane-*n*, la polymérisation commence immédiatement et continue très rapidement. Après environ 3 heures, le contenu de l'appareil de réaction a l'aspect d'une masse solide blanche. Après 12 heures, on laisse la température s'élever à la température ambiante et le polymère est mis en suspension dans l'acétone et filtré.

Après séchage, sous pression réduite, on obtient 15 g d'un solide blanc qui est cristallin, par examen aux rayons X. L'extraction de ce polymère, effectuée sous atmosphère d'azote dans un appareil de Kumagawa, montre que 81% du produit sont extractibles à l'éther di-iso-propylique bouillant et sont hautement cristallins.

En opérant dans les mêmes conditions, mais en effectuant la polymérisation en l'absence de solvant, on obtient 17 g d'un polymère ayant des propriétés semblables à celles décrites ci-dessus.

Exemple 16. — On dilue 25 cm^3 d'aldéhyde butyrique-*n* avec 25 cm^3 de toluène et on refroidit à -78°C , en opérant sous atmosphère d'azote; on ajoute 1 cm^3 d'une solution à 20% de $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ dans l'heptane-*n*. Le liquide devient lentement de plus en plus visqueux. Après 20 heures, on ajoute 10 cm^3 de butanol et on laisse la température s'élever à la température ambiante; le toluène est ensuite enlevé sous pression réduite.

Le résidu est repris au méthanol et filtré; après séchage sous pression réduite, on obtient $0,8\text{ g}$ d'un polymère d'aldéhyde butyrique-*n*, hautement cristallin par examen aux rayons X.

Exemple 17. — On dilue 10 cm^3 d'aldéhyde butyrique-*n* avec 10 cm^3 d'éther diéthylique et on refroidit à -70°C , en opérant sous atmosphère d'azote. Par addition de 1 cm^3 d'une solution à 10% de $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dans l'heptane-*n*, il se produit une lente réaction de polymérisation.

Après 24 heures, on laisse la température s'élever à température ambiante, on met ensuite le polymère en suspension dans l'acétone, on filtre et on lave à l'acétone. Après séchage sous pression réduite, on obtient $0,9\text{ g}$ d'un polymère blanc hautement cristallin.

Exemple 18. — On introduit $0,32\text{ g}$ de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et 25 cm^3 de toluène sous atmosphère d'azote dans un flacon à trois cols muni d'un agitateur et d'un entonnoir à compte-gouttes. A cette solution, refroidie à -78°C , on ajoute goutte à goutte une solution de 15 cm^3 d'aldéhyde phénylacétique dans 15 cm^3 de toluène. Après quelques minutes, la polymérisation commence et se poursuit rapidement. Après seize heures, on purifie le polymère qui est une masse solide compacte, en le mettant en suspension dans du butanol et ensuite en le lavant au méthanol.

Après séchage sous pression réduite, on obtient $11,1\text{ g}$ d'un produit solide blanc. L'extraction du

polymère dans un appareil d'extraction de Kumagawa avec des solvants chauds montre que 6 % du polymère sont extractibles à l'acétone et 3 % sont extractibles au benzène. A la fois l'extrait au benzène et le résidu de l'extraction sont cristallins par examen aux rayons X. Un essai de stabilité effectué par chauffage du polymère sous vide (0,1 mm) pendant quatre heures montre qu'il est parfaitement stable, car on ne trouve aucune variation de poids.

Exemple 19. — On ajoute lentement, sous atmosphère d'azote, 5 cm³ d'aldéhyde phénylacétique à 30 cm³ d'une solution 0,09 molaire de C₆H₅MgBr dans l'éther éthylique, refroidie à — 78 °C. Après seize heures, en opérant comme décrit dans l'exemple précédent, on obtient 0,99 g d'un polymère blanc. 90,8 % de ce polymère sont insolubles dans l'éther éthylique et sont cristallins par examen aux rayons X.

Exemple 20. — On dilue 8 cm³ d'aldéhyde phénylacétique avec 40 cm³ de toluène et on refroidit à — 78 °C, en opérant sous atmosphère d'azote. On ajoute ensuite 6 cm³ d'une solution à 5 % de Be(C₂H₅)₂ dans le toluène. Après vingt heures, le catalyseur est décomposé avec du butanol et de l'acide chlorhydrique et on obtient 0,9 g d'un polymère blanc en poudre, que l'on soumet à une extraction par des solvants chauds.

On extrait 17,8 % et 25,4 % de ce polymère à l'acétone et au benzène respectivement. On trouve que ces fractions, ainsi que le résidu de l'extraction sont cristallins par examen aux rayons X.

Exemple 21. — Dans un flacon muni d'un agitateur et d'un entonnoir à compte-gouttes, on met 15 cm³ d'aldéhyde β-phénylpropionique diluée avec 25 cm³ de toluène et on refroidit à — 78 °C, en opérant sous atmosphère d'azote.

On ajoute ensuite goutte à goutte, tout en agitant, 7 cm³ d'une solution à 3 % de Al(C₂H₅)₃ dans le toluène. Après quelques minutes, on observe une augmentation de la viscosité de la solution. Après vingt-deux heures, on décompose le catalyseur avec du butanol, et on isole 8,94 g d'un polymère blanc après purification avec du méthanol et séchage sous vide. 20 % du polymère sont extractibles à l'acétone chaude et 21 % au benzène bouillant. L'extrait à l'acétone est amorphe à l'examen aux rayons X et a une viscosité intrinsèque (déterminée dans le toluène à 30 °C) de 0,74.

L'extrait au benzène, ayant une viscosité intrinsèque de 0,7, et le résidu de l'extraction sont cristallins à l'examen aux rayons X.

Le polymère est complètement soluble dans le chlorobenzène chaud, l'*o*-dichlorobenzène et l'anisol.

Dans un essai de stabilité effectué par chauffage à 90 °C sous vide (0,1 mm Hg) pendant quatre heures, le polymère présente une diminution de poids de 1,25 %.

Exemple 22. — On ajoute goutte à goutte et sous

atmosphère d'azote 15 cm³ d'aldéhyde β-phénylpropionique, diluée avec 10 cm³ d'éther éthylique et refroidie à — 78 °C, à 20 cm³ d'une solution 0,07 molaire de C₆H₅MgBr dans l'éther éthylique. Après seize heures, en opérant comme décrit dans l'exemple précédent, on isole 3,54 g d'un polymère blanc. Par extraction avec des solvants chauds, on extrait 20 % de ce polymère à l'acétone et 50 % au benzène.

On trouve que les extraits à l'acétone et au benzène ainsi que le résidu sont cristallins à l'examen aux rayons X. La viscosité intrinsèque (dans le toluène à 30 °C) de l'extrait à l'acétone est de 0,11, et celle de l'extrait au benzène est de 0,46.

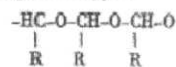
Exemple 23. — On dilue 5 cm³ d'aldéhyde β-phénylpropionique avec 10 cm³ de toluène et on refroidit à — 78 °C. On ajoute lentement, sous atmosphère d'azote, 2 cm³ d'une solution à 1 % de Al(C₂H₅)₂Cl dans le toluène. Après vingt heures, on isole 1,5 g de polymère solide. Par extraction avec des solvants chauds, 67 % de ce polymère se dissolvent dans l'acétone, et 1 % se dissout dans l'éther éthylique. Le résidu est cristallin à l'examen aux rayons X.

Exemple 24. — On met 4 cm³ d'une solution à 5 % de Al(C₂H₅)₃ dans le toluène, sous atmosphère d'azote, dans un flacon muni d'un agitateur et d'un entonnoir à compte-gouttes. Après refroidissement à — 78 °C, on ajoute goutte à goutte une solution de 5 cm³ d'aldéhyde β-phénylbutyrique dans 3 cm³ de toluène. Après vingt heures, on isole 1,5 g de polymère blanc pulvérisé. On soumet ce polymère à une extraction par des solvants chauds, 1 % est dissous dans l'acétone, et 12,6 % sont dissous dans le benzène. L'extrait au benzène et le résidu de l'extraction sont cristallins à l'examen aux rayons X. Dans un essai de stabilité effectué par chauffage à 140 °C pendant une heure sous un vide de 0,1 mm Hg, le polymère présente une diminution de poids de 2,94 %.

RÉSUMÉ

L'invention vise :

I. Un procédé de préparation de polymères linéaires, à poids moléculaire élevé, d'aldéhydes ayant la formule générale R-CHO dans laquelle R est un groupe alcoyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un groupe cyclo-alcoyle ou un groupe aryl-alcoyle, et de copolymères de ces aldéhydes entre elles et/ou avec l'aldéhyde formique et/ou l'aldéhyde acétique, dont les chaînes principales ont un enchaînement polyacétalique du type :



procédé dans lequel les aldéhydes ou leurs mélanges sont mis en contact, en phase liquide, dans des conditions pratiquement anhydres, avec un catalyseur qui est un acide suivant Lewis et qui est choisi dans le groupe comprenant :

a. Un composé ayant la formule générale :



dans laquelle Me est un élément appartenant aux groupes II ou III de la classification périodique de Mendéléev, X est un atome d'halogène, un groupe alcoyle ou aryle ou un atome d'hydrogène, R est un groupe alcoyle, aryle, alcoxy ou acyle, n est zéro ou un nombre entier, m est zéro ou un nombre entier et $n + m$ est égal à la valence de l'élément;

b. Un composé ayant la formule MeX_mR_n dans laquelle Me est un métal des groupes IV, V, VI ou VIII de la classification périodique de Mendéléev, X est un atome d'halogène, R est un groupe alcoxy ou acyle ou un atome d'oxygène, m est zéro ou un nombre entier, n est zéro quand R est un alcoxy, ou un nombre entier, et $n + m$ est égal à la valence du métal;

c. Des complexes d'addition des composés a et b avec des bases de Lewis contenant de l'oxygène;

d. Un acide fort, utilisé à l'état pratiquement anhydre et qui, en solution dans des solvants ayant une constante diélectrique élevée, a une constante de dissociation à 25 °C supérieure à 1×10^{-5} .

Ce procédé peut, en outre, comporter les caractéristiques suivantes, considérées isolément ou en combinaison :

1° On utilise comme catalyseur le fluorure de bore ou son étherate;

2° On utilise comme catalyseur un composé halogéné d'aluminium comprenant un halogénure, un halogénure dialcoylé, un dihalogénure monoalcoylé ou les mélanges de ces corps ou leurs étherates;

3° On utilise comme catalyseur le chlorure de fer ou de zinc anhydre;

4° On utilise comme catalyseur un halogénure de titane acylé, tel que $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$;

5° On utilise comme catalyseur les beryllium-alcoyle, zinc-alcoyle ou aluminium-alcoyle, ou leurs étherates;

6° On utilise comme catalyseur l'acide phosphorique;

7° On utilise comme catalyseur l'acide benzène-sulfonique;

8° On utilise comme catalyseur un mélange de deux ou plus de deux substances a, b, c et d;

9° On effectue la polymérisation à des températures comprises entre — 40° et — 100 °C, de préférence entre — 60 et — 80 °C;

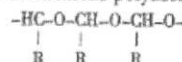
10° On effectue la polymérisation en présence d'un solvant organique liquide qui est inerte vis-à-vis du monomère et n'est pas polymérisable dans les conditions opératoires;

11° On polymérise une seule aldéhyde monomère et on isole un polymère isotactique en enlevant les fractions amorphes ou faiblement cristallines par extraction avec des solvants tels que les cétones, les éthers et les hydrocarbures aromatiques.

II. A titre de produits industriels nouveaux, les

homopolymères et les polymères d'aldéhydes préparés par le procédé ci-dessus, et en particulier ceux définis ci-après :

1° Les polymères linéaires, à poids moléculaire élevé, des aldéhydes ayant la formule générale R-CHO dans laquelle R est un groupe alcoyle ayant de 2 à 10 atomes de carbone, un groupe cyclo-alcoyle ou un groupe aralcoyle, et les copolymères de ces aldéhydes entre elles et/ou avec l'aldéhyde formique et/ou l'aldéhyde acétique, dont les chaînes principales ont un enchaînement polyacétalique du type :



et une structure isotactique;

2° Les homopolymères cristallins définis ci-dessus, consistant en partie en macromolécules ayant une structure au moins partiellement isotactique le long de l'axe de la chaîne principale;

3° Les homopolymères cristallins définis ci-dessus consistant en macromolécules ayant une structure au moins partiellement isotactique le long de l'axe de la chaîne principale;

4° L'homopolymère isotactique de l'aldéhyde propionique, non extractible à l'éther di-iso-propylique bouillant;

5° Les homopolymères isotactiques de l'aldéhyde butyrique, non extractibles au benzène bouillant et ayant une période d'identité d'environ 5 Å le long de l'axe de la chaîne;

6° Les homopolymères isotactiques de l'aldéhyde iso-butyrique, non extractibles au benzène bouillant et ayant une période d'identité d'environ 5 Å le long de l'axe de la chaîne;

7° Les homopolymères isotactiques de l'aldéhyde 3-méthyl-butyrique, non extractibles à l'éther di-iso-propylique bouillant;

8° Les homopolymères cristallins de l'aldéhyde heptylique- n ;

9° Les homopolymères isotactiques de l'aldéhyde phénylacétique, non extractibles au benzène bouillant;

10° Les homopolymères isotactiques de l'aldéhyde β -phényl-propionique, non extractibles au benzène bouillant;

11° Les homopolymères isotactiques de l'aldéhyde β -phénylbutyrique, non extractibles au benzène bouillant;

12° Les copolymères à poids moléculaire élevé de l'aldéhyde formique avec l'aldéhyde butyrique- n ;

13° Les copolymères à poids moléculaire élevé de l'aldéhyde butyrique avec l'aldéhyde iso-butyrique, pratiquement extractibles à l'éther di-iso-propylique bouillant;

14° Les copolymères à poids moléculaire élevé de l'aldéhyde acétique avec l'aldéhyde iso-butyrique, non extractibles à l'éther éthylique bouillant;

15° Les copolymères à poids moléculaire élevé de

[1.275.561]

--- 10 ---

l'aldéhyde acétique avec l'aldéhyde iso-butyrique, solubles dans l'acétone;

16° Les objets mis en forme constitués par des homopolymères et des copolymères tels que ceux définis ci-dessus;

17° Les pellicules, rubans, fibres et filaments formés à partir des homopolymères pratiquement exempts de macromolécules atactiques tels que ceux définis ci-dessus;

18° Les produits élastomères obtenus à partir des homopolymères et copolymères d'aldéhyde tels que ceux définis ci-dessus.

Société dite :

MONTECATINI SO. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA
E CHIMICA

Par procuration :

Cabinet BOETTCHER, KRASA, MANTELET & C^o

N. 1.273.561

Société dite : Montecatini

4 planches. - Pl.

Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

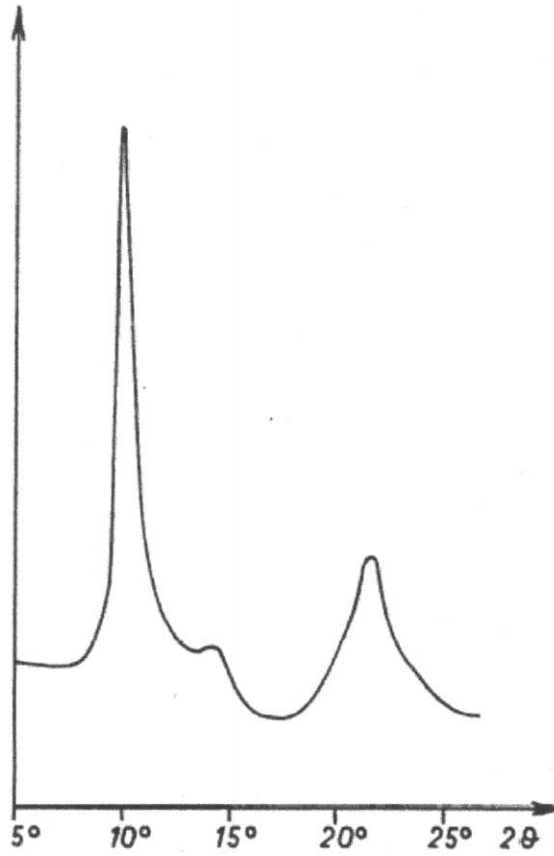


Fig. 1

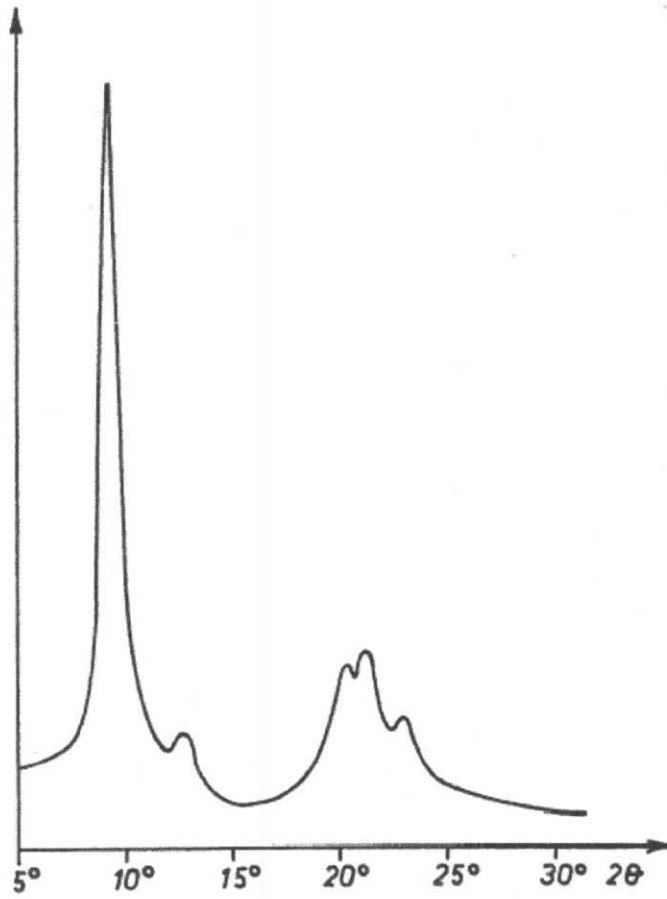


Fig. 2

N. 1.275.561

Société dite : Montecatini 4 planches. - Pl. III

Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica

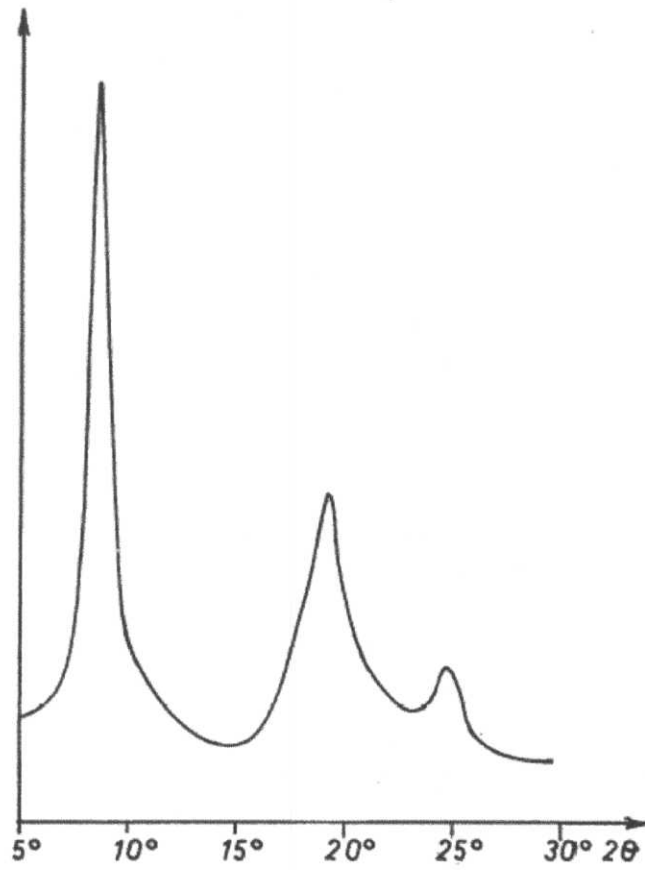


Fig. 3

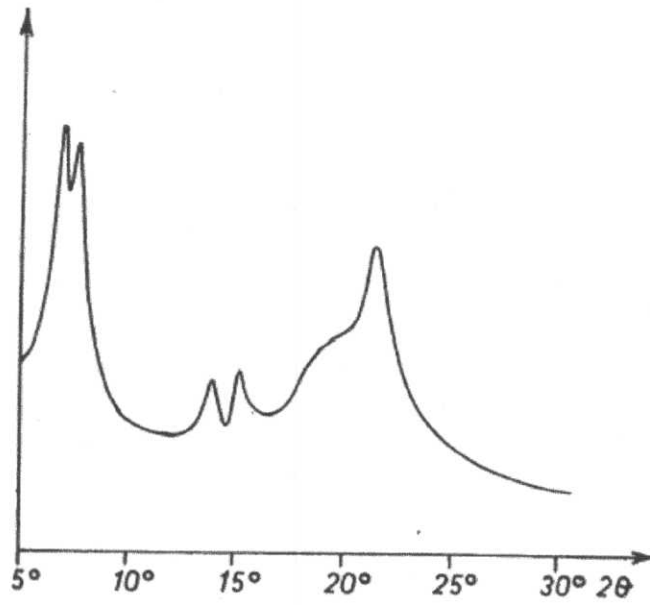


Fig. 4