

543

PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DES POLYMÈRES HYDROCARBONÉS GREFFÉS

Professeur G. NATTA

Extrait de la
REVUE GÉNÉRALE DU CAOUTCHOUC ET DES PLASTIQUES

ÉDITION « PLASTIQUES »

N° 5 — 1967

PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DES POLYMÈRES HYDROCARBONÉS GREFFÉS

Professeur G. NATTA

*Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico, Milan*



Résumant les résultats des recherches effectuées au Politecnico de Milan sur les copolymères greffés, on examine successivement le principe et le mécanisme de la réaction de greffage, les techniques usuelles employées pour sa réalisation pratique, l'application du fractionnement à l'étude des produits obtenus, et enfin les propriétés de ces polymères greffés et leurs utilisations. Les modifications de caractéristiques ainsi réalisées, par rapport aux homopolymères correspondants, ont été notamment appliquées pour la plastification interne, l'augmentation de la résilience et de la résistance au choc, les propriétés superficielles de produits manufacturés (en vue par exemple de la teinture des fibres), et ont conduit à d'intéressants développements dans le domaine des vernis et des adhésifs.

Parmi les processus de production de copolymères, un intérêt particulier s'attache à la polymérisation d'un monomère par greffage sur un polymère formé à partir d'un autre monomère. Ces copolymères greffés se différencient des autres copolymères par la présence de longs segments de chaîne constitués par chacun des homopolymères; il est donc possible d'obtenir, selon leur composition, des copolymères dont les propriétés (y compris la cristallinité) diffèrent peu de celles d'un des homopolymères, tandis que, pour d'autres rapports (par exemple plus voisins de un) entre les monomères que l'on a fait réagir, on peut avoir des propriétés très différentes de celles de chacun des homopolymères.

Nous allons résumer ici les résultats de recherches effectuées à l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico et relatives au greffage sur des supports synthétiques de type polyhydrocarbure. On peut considérer cette question sous différents points de vue, selon que l'on examine : la production des copolymères greffés, la caractérisation des copolymères obtenus, ou enfin les propriétés physiques et technologiques des polymères en fonction de leur composition.

La réaction de greffage et son mécanisme.

Le greffage peut être effectué par polymérisation initiée par des radicaux libres qui prennent naissance sous l'effet d'une irradiation convenable (20) ou par voie chimique. Dans ce dernier cas, les radicaux libres qui amorcent la polymérisation de greffage se forment dans le support ou par scission homolytique de groupes labiles chimiquement liés aux macromolécules qui constituent ce support (par ex. des groupes hydroperoxyde ou peroxyde), ou encore par arrachement d'un hydrogène par un agent radicalaire convenable comme par exemple le peroxyde de benzoyle, ou bien par transfert de chaîne par l'intermédiaire de radicaux produits dans le système. Dans le cas des polymères et des copolymères d'oléfines que nous avons étudiés, l'une des méthodes les plus simples et les plus efficaces

est celle de la peroxydation directe autocatalytique, par l'oxygène de l'air, amorcée éventuellement par de petites quantités de peroxydes, par exemple hydroperoxyde de tertibutyle (1, 4, 7).

La réaction de peroxydation des poly-alpha-oléfines, des poly-aryl-oléfines et des copolymères des alpha-oléfines avec l'éthylène est généralement accompagnée d'une certaine dégradation des macromolécules; d'après les études effectuées, la dégradation qui se produit pendant l'oxydation dépend de la teneur en oxygène actif total introduit (peroxydique + hydroperoxydique), teneur qui augmente avec le temps de contact entre l'oxygène et le polymère (fig. 1) et avec la température.

L'un des mécanismes possibles, assez généralement accepté, pour la réaction d'oxydation des macromo-

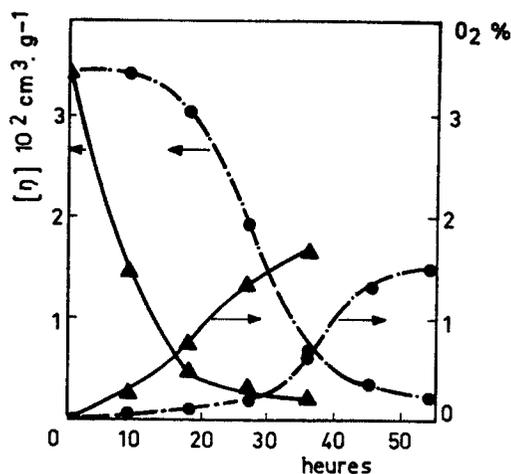
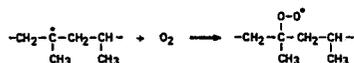
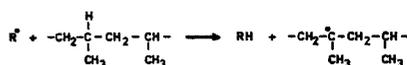
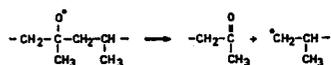
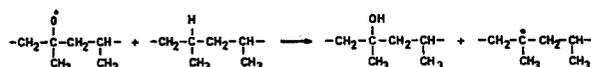
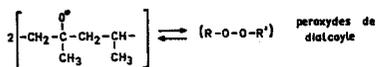
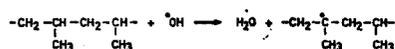
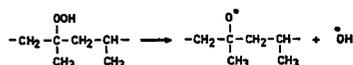
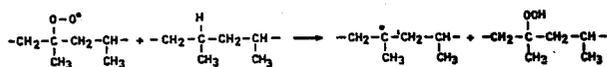


Fig. 1. — Exemples de variations corrélatives de la viscosité et de la proportion d'oxygène fixé.

lécules hydrocarbonées, par exemple le polypropylène, est le suivant, que nous indiquons à titre d'exemple :



Ces relations expliquent donc la présence dans les macromolécules peroxydées de groupes hydroperoxyde, peroxyde, alcoyle et carbonyle. Tous, ces groupes fonctionnels peuvent être déterminés à l'aide des méthodes analytiques convenables (7). L'existence de groupes carboxyliques peut être facilement interprétée par ces mécanismes.

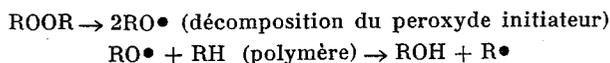
En ce qui concerne la réaction de greffage, on obtient déjà d'intéressants résultats en employant des produits contenant des quantités d'oxygène actif total comprises entre 0,2 et 0,3 %. Dans ces conditions, et bien que la masse moléculaire du polymère se maintienne assez élevée, la concentration relative de groupes hydroperoxyde doués d'une haute réactivité pour les réactions de greffage successives est déjà suffisante.

Pour la réaction de peroxydation des poly-alpha-oléfines ou des copolymères de l'éthylène avec les alpha-oléfines, on peut utiliser différents processus dont le choix dépend des caractéristiques du polymère à peroxyder, par exemple action d'un courant d'air contenant de petites quantités d'un initiateur, tel que l'hydroperoxyde de t. butyle, on opérant à des températures comprises entre 50 et 100° C, ou bien action de l'air à une pression de quelques atmosphères sur les polymères dispersés ou émulsionnés dans l'eau, en opérant dans un autoclave à secousses, également à des températures comprises entre 50 et 100° C.

Dans certains cas, la peroxydation peut être effectuée en faisant réagir l'air sur des solutions du polymère dans un solvant qui est, lui aussi, autooxydable comme par exemple le cumène. L'oxydation peut aussi être facilement réalisée par l'ozone.

Le polymère peroxydé se comporte comme un initiateur de polymérisation quand il est mis en présence d'un monomère polymérisable par voie radicalaire, dans des conditions convenables de température. Par exemple les groupes hydroperoxyde ROOH du polymère peuvent engendrer deux radicaux RO et OH, RO étant apte à amorcer la réaction de greffage et OH à homopolymériser le monomère présent. La vitesse de la réaction de dissociation des groupes hydroperoxyde polymériques est influencée par la présence d'autres substances (par exemple, augmentée par les amines) (18).

La seconde méthode chimique de génération de radicaux libres sur la chaîne macromoléculaire, que nous avons étudiée particulièrement dans le cas des copolymères éthylène-propylène, est celle qui opère par transfert de radicaux libres d'un initiateur convenable à la macromolécule. Nous avons constaté (17) que les rendements des réactions de greffage ne sont pas identiques pour tous les initiateurs, pour un même monomère et à égalité de conditions : parmi les initiateurs le peroxyde de benzoyle et ses dérivés sont les plus actifs, tandis que les peroxydes d'alcoyle sont moins efficaces. La réaction de formation du macroradical R peut être dans ce cas schématisée par :



Le schéma cinétique de la réaction de greffage est très complexe, mais il correspond en substance à celui des réactions de polymérisation radicalaire en chaîne. Nous avons étudié en particulier la cinétique de la réaction de propagation dans le cas de la polymérisation greffée de l'acétate de vinyle sur des copolymères éthylène-propylène (19), en confirmant les théories valables pour d'autres polymérisations radicalaires en émulsion (21).

Technique de la polymérisation greffée.

La polymérisation greffée peut être effectuée selon les techniques usuelles, c'est-à-dire en masse, en solution, en émulsion ou en suspension.

La réaction de greffage pour la polymérisation en masse du monomère en présence du support peroxydé est particulièrement utile lorsqu'on emploie comme support des polymères amorphes ou peu cristallins, qui sont solubles dans le monomère, et lorsqu'on veut obtenir des compositions polymériques ayant des propriétés technologiques particulières, comme par exemple dans le cas de la préparation de polystyrène ayant une résistance aux chocs élevée (11). Ces produits possèdent des propriétés qui ne peuvent pas être obtenues par simple mélange mécanique des composants. La préparation de polymères greffés à partir de poly-alpha-oléfines hautement cristallines peroxydées et insolubles dans le monomère peut être effectuée avec de bons résultats en polymérisant en masse le monomère en présence de produit peroxydé (1).

La préparation de polymères greffés est également réalisable en mettant en suspension dans l'eau une solution dans le monomère du polymère peroxydé, en opérant à la température la plus basse possible et en employant des activateurs particuliers permettant d'avoir une température de réaction suffisamment basse. On peut ainsi, en suspension, obtenir par exemple des polymères greffés du chlorure de vinyle sur des copolymères élastomériques éthylène-propylène (12), ces polymères greffés ayant certaines propriétés mécaniques, telle la résilience, meilleures que celles du chlorure de polyvinyle classique.

On peut faire subir, par un simple chauffage à l'air, aux articles manufacturés préparés à partir de polymères hautement cristallins une peroxydation superficielle qui, tout en laissant les propriétés mécaniques presque inaltérées, rend possible le greffage sur la surface de divers monomères (1). Selon le monomère employé, on peut réaliser des modifications différentes des propriétés superficielles du produit manufacturé.

La réaction de greffage par polymérisation en émulsion devient particulièrement intéressante lorsqu'on veut obtenir des latex de poly-alpha-oléfinés ou de copolymères des alpha-oléfinés avec l'éthylène, modifiés par greffage, pouvant être utilisés, par exemple, dans le domaine des vernis à l'eau (8), des adhésifs (brevet référence n° 13), etc.

En général, on émulsionne à l'aide d'appareils mécaniques une partie du monomère et du support peroxydé dans une solution aqueuse d'un tensioactif convenable et on chauffe le latex obtenu à la température voulue, en présence de monomère, jusqu'à la polymérisation pratiquement totale de ce dernier. En opérant de cette façon, nous avons obtenu des latex stables de polystyrolène greffé sur polybutène amorphe peroxydé (5). Une autre méthode convenable consiste à préparer une émulsion du seul polymère à greffer, en présence de tensioactifs appropriés, et à introduire successivement dans l'émulsion un initiateur, par exemple le peroxyde de benzoyle (19), et le monomère désiré pour les greffons.

Cette technique de réalisation de la réaction de greffage a été jusqu'à présent limitée aux polymères amorphes ou à basse cristallinité.

Parmi les tensioactifs, les mélanges de produits non-ioniques et ioniques conviennent particulièrement bien.

Fractionnement des produits de réaction.

La réaction de greffage entraîne généralement la formation de mélanges constitués par le polymère greffé, l'homopolymère du monomère utilisé pour les greffons et le résidu du support qui n'a pas participé à la réaction de greffage.

En général, on peut effectuer le fractionnement par les méthodes de dissolution fractionnée. On arrive ainsi à isoler l'un des deux homopolymères, avec un bon résultat, lorsque sa solubilité est nettement différente de celle des autres composants du mélange.

Par exemple, dans le cas de la 2-vinylpyridine greffée sur le polypropylène isotactique peroxydé, le méthanol extrait tout l'homopolymère de la 2-vinylpyridine; d'une manière analogue, dans le cas du styrolène greffé sur le polybutène cristallin, le méthyl-

éthyl-cétène extrait tout le polystyrolène homopolymère.

Dans le tableau I sont indiqués à titre d'exemple les résultats du fractionnement du produit brut de réaction obtenu en polymérisant par greffage le chlorure de vinyle sur un copolymère C₂C₃ (éthylène-propylène) en présence de peroxyde de benzoyle. Ce produit brut, soumis s'abord à une extraction par le n-heptane, est débarrassé de la fraction du copolymère C₂C₃ qui n'a pas réagi; le résidu est ensuite soumis à une extraction par la cyclohexanone qui entraîne pratiquement tout le chlorure de polyvinyle homopolymère; le résidu final est constitué par le polymère greffé.

Sur les fractions solubles obtenues, on mesure la viscosité intrinsèque selon les méthodes habituelles et on détermine la composition qualitative et quantitative par examen infrarouge, analyse élémentaire et autres techniques analytiques connues.

Propriétés et applications des polymères greffés.

Les propriétés des polymères greffés diffèrent nettement de celles des homopolymères correspondants en raison des différences de structure des macromolécules respectives. En particulier, les propriétés mécaniques, électriques, etc., peuvent être largement modifiées. Par exemple, dans le cas du PVC greffé sur le polypropylène ou le polybutène amorphes, ou bien sur les copolymères C₂C₃, les interactions entre les chaînes polaires du PVC sont réduites par la présence de chaînes apolaires. Il en résulte une plastification interne qui communique aux produits considérés des allongements plus élevés; cette plastification est permanente et n'est pas soumise, comme dans le cas de la plastification traditionnelle (qui utilise des plastifiants à masses moléculaires faibles), à la migration du plastifiant.

Le PVC greffé sur les élastomères C₂C₃ (12) a des caractéristiques mécaniques remarquables et une résilience élevée. Le tableau II indique les principales propriétés des produits bruts de greffage et de leurs mélanges avec du PVC homopolymère.

Un autre exemple intéressant est constitué par le polystyrolène greffé sur des poly-alpha-oléfinés amorphes ou partiellement cristallins (2, 11). Le produit brut de réaction contenant le polymère greffé est caractérisé par des propriétés antichoc supérieures à celles des mélanges mécaniques des homopolymères correspondants; en effet, dans les mélanges mécaniques, la surface de contact entre les deux phases (élastomère et matériau vitreux) est bien moins importante que dans le cas du polymère greffé, de sorte que pour ce dernier il y a une dissipation plus facile de l'énergie élastique apportée par le choc (11).

TABLEAU I

POLYMERISATION GREFFÉE DE CHLORURE DE VINYLE EN SUSPENSION AQUEUSE A 70° C, EN PRÉSENCE DE PEROXYDE DE BENZOYLE COMME INITIATEUR

Composition du mélange de réaction					Produit brut de polymérisation								
Initiateur, g	Copolymère C ₂ -C ₃ , g	Chlorure de vinyle, g	Alcool polyvinylique, g	Eau, g	Polymère brut obtenu, g	Chlorure de vinyle dans le produit brut, g	Extrait à l'heptane, %	Chlorure de vinyle dans l'extrait à l'heptane, %	Extrait à la cyclohexanone, %	Chlorure de vinyle dans l'extrait à la cyclohexanone, %	Chlorure de vinyle dans le résidu, %	[η] en cyclohexanone, à 30° C, de l'extrait à la cyclohexanone, cm ³ · 10 ² g	
1,67 0,75	33 15	340 320	4,4 3,0	900 810	330 215	90 93	4 1	1,5 n.d.	88,3 93,0	98 100	18,2 20,4	0,67 0,64	

TABLEAU II

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE PRODUITS BRUTS DE GREFFAGE (a ET b) ET DE MÉLANGES DU PRODUIT BRUT b AVEC DU PVC

Composition C_2C_3 %	Charge de limite élastique (c) ASTM D 638-61 T, kg/cm ²	Charge de rupture à la traction ASTM D 638-61 T, kg/cm ²	Charge de rupture à la flexion ASTM D 790-63, kg/cm ²	Module élastique de flexion ASTM D 790-63, kg/cm	Résilience Izod ASTM D 256-56, kg/cm/cm (avec entaille)	Dureté ASTM D 785-62 (d)	Température de plastification VICAT (e) ASTM D 1525-58 T, °C
10 (a)	225	225	375	15.000	35,7	45	70,5
10 (b)	400	310	590	21.500	36	79	78,5
8	490	390	735	25.500	11	81	81,2
5	460	380	660	25.500	9	91	79,0
2,5	540	402	780	24.700	5,2	96	80,5
0	560	420	720	29.500	4,4	100	81,0

(a, b) produits bruts de greffage; (c) vitesse d'essai 9 mm/mn; (d) dureté Rockwell, mesurée en unités de l'échelle (L); (e) déterminée avec une charge de 5 kg, dans l'air.

A titre d'exemple, la figure 2 montre comment varie la résilience d'un polystyrène-antichoc en fonction du pourcentage du copolymère élastomérique C_2C_3 ajouté au polystyrène dans le cas (courbe a) où l'élastomère est à l'état greffé et dans celui (courbe b) où il est présent tel quel (mélange mécanique).

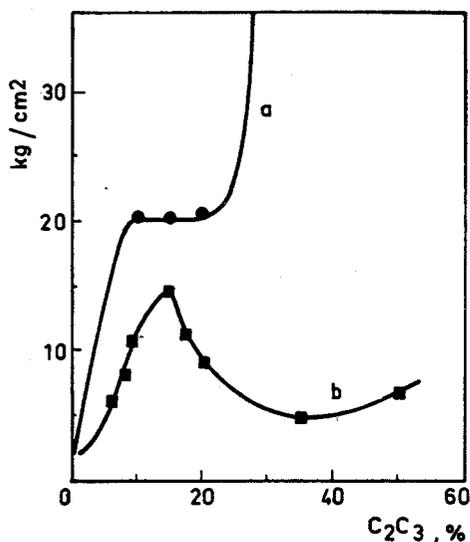


Fig. 2. — Variation de la résilience d'un polystyrène-antichoc en fonction du pourcentage de copolymère élastomérique C_2C_3 : a) greffage; b) mélange mécanique.

En plus des applications indiquées, la réaction de greffage se prête à la modification des propriétés superficielles des produits manufacturés solides: par exemple elle intéresse la teinture de fibres; c'est ainsi que le produit Meraklon (fibre de polypropylène cristallin) peut être peroxydé en surface, greffé avec la 2-vinyl-pyridine et coloré par des colorants acides. Dans le cas où la peroxydation et, par conséquent, le greffage ne touchent que très superficiellement le produit manufacturé, il peut arriver que, à l'usage, il y ait disparition de la coloration par abrasion locale. Par contre, si l'on veut peroxyder, greffer et teindre le polymère avant le filage, on rencontre des difficultés assez importantes au cours de l'extrusion car la fibre obtenue n'est pas homogène, en raison probablement d'une réticulation partielle.

Une autre importante application de la réaction de greffage sur un support polymérique amorphe se rencontre dans le domaine des vernis. Dans ce cas, on

préfère effectuer la polymérisation greffée par la méthode en émulsion. Par exemple, pour la polymérisation greffée en émulsion du styrène sur le polybutène peroxydé, on obtient des latex stables et à concentration élevée (40-50 %), qui donnent, par évaporation de l'eau, des pellicules opaques ayant une forte résistance à l'eau et aux agents atmosphériques (8). Les latex ainsi préparés se pigmentent facilement, et les pellicules de protection qu'ils donnent sont caractérisées par une bonne résistance à la traction (25 kg/cm²), plus élevée que celle de certains films acryliques ou acétovinyliques, et par un allongement assez faible (1/20 à 1/40); toutefois, ce dernier augmente au fur et à mesure du vieillissement dans l'air, tandis que, dans les mêmes conditions, les pellicules de polymères deviennent plus rigides; en outre, ces latex peuvent être employés dans le domaine des vernis, ou bien, sans addition de pigment, dans celui des imperméabilisations.

Les propriétés diélectriques (constante diélectrique et facteur de dissipation) des polymères hydrocarbonés substantiellement apolaires peuvent aussi être remarquablement modifiées par le greffage de chaînes polymériques, même courtes, constituées par des monomères apolaires (3, 9).

Conclusions.

Il résulte des recherches que nous avons effectuées, que les propriétés de nombreux hauts polymères peuvent être remarquablement modifiées par une réaction de polymérisation greffée d'autres monomères. La méthode la plus simple pour rendre réactifs les polymères hydrocarbonés consiste à former des radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires, par irradiation (20) ou par décomposition thermique de groupes peroxyde ou hydroperoxyde liés à la chaîne (par exemple, produits par oxydation), ou bien par transfert de chaîne en présence d'initiateurs convenables (par exemple, peroxyde de benzoyle). Les radicaux libres polymériques ainsi obtenus peuvent ensuite réagir avec les monomères que l'on a choisis et l'on obtient finalement un mélange de la fraction de polymère de départ qui n'a pas réagi, de polymère greffé et de l'homopolymère du monomère employé.

En vue de son analyse, le mélange peut être fractionné en ses constituants (par ex. par dissolution fractionnée).

Les polymères greffés ont des propriétés mécaniques, thermiques et électriques qui sont en général différentes de celles des polymères de départ. Ils peuvent trouver des applications utiles dans des domaines divers, comme ceux des polymères antichoc, des adhésifs, des vernis, etc., et il est possible, entre

certaines limites, de faire varier à volonté leurs propriétés.

**Liste, par ordre chronologique,
des publications de l'Istituto di Chimica Industriale
del Politecnico di Milano, relatives au greffage
de polymères hydrocarbonés**

- (1) G. NATTA, E. BEATI et F. SEVERINI, « La préparation de copolymères greffés à partir d'hydroperoxydes de poly- α -oléfines », *J. Polymer Sci.*, **34**, 685 (1959).
- (2) G. NATTA, E. BEATI, F. SEVERINI et M. PEGORARO, « Polymères greffés : greffage du polystyrène sur le polybutène », *Chimica e Industria*, **42**, 348 (1960).
- (3) M. PEGORARO, E. BEATI et F. SEVERINI, « Propriétés diélectriques des polymères greffés : greffage de polystyrène sur polybutène isotactique », *Chimica e Industria*, **42**, 843 (1960).
- (4) E. BEATI, F. SEVERINI et S. TOFFANO, « Peroxydation du polybutène isotactique », *J. Polymer Sci.*, **51**, 455 (1961).
- (5) E. BEATI et F. SEVERINI, « Polymérisation en émulsion du styrène en présence de polybutène peroxydé », *Chimica e Industria*, **45**, 10 (1963).
- (6) E. BEATI, S. TOFFANO et F. SEVERINI, « Etude de la réaction de greffage de monomères vinyliques sur des poly- α -oléfines peroxydées », *Chimica e Industria*, **45**, 690 (1963).
- (7) E. BEATI, F. SEVERINI et G. CLERICI, « Peroxydation du polybutène », *Makromol. Chemie*, **61**, 104 (1963).
- (8) D. PAGANI, E. BEATI et F. SEVERINI, « Evaluation des latex de polystyrène greffé sur le polybutène et produits pour vernis à l'eau », *Chimica e Industria*, **46**, 393 (1964).
- (9) M. PEGORARO, F. SEVERINI et E. BEATI, « Synthèse de copolymères d'acrylate de méthyle par greffage sur polypropylène isotactique, et leurs propriétés diélectriques », *Chimica e Industria*, **46**, 1306 (1964).
- (10) G. NATTA, F. SEVERINI, E. BEATI, M. PEGORARO et G. PIZZOTTI, « Réaction de greffage de l'acrylate de méthyle sur le polypropylène peroxydé », *Chimica e Industria*, **47**, 14 (1965).
- (11) G. NATTA, M. PEGORARO, F. SEVERINI et S. DABBADE, « Amélioration de la résistance au choc du polystyrène par mélangeage avec des copolymères greffés de styrène sur des copolymères élastomériques éthylène-propylène », *Chimica e Industria*, **47**, 384 (1965).
- (12) G. NATTA, F. SEVERINI, M. PEGORARO, E. BEATI, G. AURELLO et S. TOFFANO, « Polymères de chlorure de vinyle greffés sur élastomères oléfiniques, possédant une résistance au choc élevée », *Chimica e Industria*, **47**, 960 (1965).
- (13) F. SEVERINI, M. PEGORARO, C. TAVAZZANI et G. AURELLO, « Copolymérisation greffée, en dispersion aqueuse, d'acide acrylique sur des copolymères oléfiniques », Communication présentée au symposium international de chimie macromoléculaire, Prague, août-septembre 1965, Preprint P. 338, en cours de publication dans *J. Polymer Sci.*, Part C.
- (14) A. GRUGNOLA, M. PEGORARO et F. SEVERINI, « Détermination par des méthodes chimiques et physiques de la structure des copolymères constitués par de l'acide polyacrylique greffé sur des élastomères éthylène-propylène », Communication présentée au symposium international de chimie macromoléculaire, Prague 1965, Preprint P. 581, en cours de publication dans *J. Polymer Sci.*, Part C.
- (15) G. NATTA, F. SEVERINI, M. PEGORARO et A. CRUGNOLA, « Copolymères greffés d'acide polyacrylique sur des élastomères éthylène-propylène », *Chimica e Industria*, **47**, 1176 (1965).
- (16) F. SEVERINI et M. PEGORARO, « Décomposition du peroxyde de benzoyle dans une émulsion aqueuse d'hydrocarbures », *Chimica e Industria*, **47**, 1303 (1965).
- (17) M. PEGORARO et F. SEVERINI, « Greffage par initiateurs radicalaires de l'acide acrylique en dispersion aqueuse sur des copolymères oléfiniques », *Chimica e Industria*, **48**, 246 (1966).

- (18) E. BEATI, M. PEGORARO et M. KUCHARSKI, « Réactivité comme initiateurs de réactions radicalaires des dérivés peroxydés et hydroperoxydés de polymères hydrocarbonés et de leurs modèles à bas poids moléculaire », *Chimica e Industria*, **48**, 589 (1966).
- (19) M. PEGORARO et F. SEVERINI, « Polymérisation greffée de l'acétate de vinyle sur le copolymère C_6C_8 », *Chimica e Industria*, **48**, 1162 (1966).

Autres publications

- (20) S. MUNARI, G. CASTELLO, S. RUSSO et C. ROSSI, *Chimica e Industria*, **47**, 438 (1965).
- (21) W.V. SMITH et R.H. EWART, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).

Liste des brevets

- (1) G. NATTA, E. BEATI et F. SEVERINI, « Hydroperoxydes de hauts polymères organiques et procédé pour leur préparation », Br. italien 556 509, dép. 6-8-1955.
- (2) G. NATTA, E. BEATI et F. SEVERINI, « Polymères du styrène ayant une résistance élevée au choc et procédé pour leur préparation », Br. italien 553 905, dép. 30-12-1955.
- (3) G. NATTA, E. BEATI et F. SEVERINI, « Articles à base de hauts polymères du propylène, ayant des propriétés superficielles améliorées, et procédé pour leur préparation », Br. italien 564 711, dép. 14-3-1956.
- (4) E. BEATI et F. SEVERINI, « Perfectionnement au procédé pour la production de polymères greffés du chlorure de vinyle », Br. italien 589 300, dép. 23-12-1957.
- (5) G. NATTA, E. BEATI et F. SEVERINI, « Polymères du styrène ayant une résistance au choc élevée et procédé pour leur production », Br. italien 600 409, dép. 9-4-1957.
- (6) G. NATTA, E. BEATI et F. SEVERINI, « Compositions polymériques à base de styrène et de ses dérivés ayant une résistance au choc élevée et procédé pour leur préparation », Br. italien 582 005, dép. 2-8-1957.
- (7) G. NATTA, E. BEATI et F. SEVERINI, « Procédé pour la peroxydation rapide des polymères α -oléfiniques et articles préparés à partir de ces polymères », Br. italien 612 366, dép. 2-7-1959.
- (8) G. NATTA, E. BEATI et F. SEVERINI, « Compositions polymériques transparentes du styrène ayant une résistance au choc élevée et procédé pour leur préparation », Br. italien 614 577, dép. 7-8-1959.
- (9) G. NATTA, E. BEATI et F. SEVERINI, « Procédé de préparation de copolymères obtenus par greffage de polymères linéaires amorphes et non cristallisables, d'homopolymères ou de copolymères d' α -oléfines sur du polyéthylène », Br. italien 640 015, dép. 30-6-1960.
- (10) G. NATTA, E. BEATI et F. SEVERINI, « Polymères ayant une résistance au choc élevée et procédé pour leur production », Br. italien 696 119, dép. 15-5-1963.
- (11) G. NATTA, E. BEATI, F. SEVERINI et S. TOFFANO, « Compositions polymériques à base de chlorure de polyvinyle », Br. italien 698 014, dép. 17-6-1963.
- (12) G. NATTA, E. BEATI, F. SEVERINI et S. TOFFANO, « Préparation d'émulsions aqueuses de terpolymères hydrocarbonés », Br. italien 697 855, dép. 12-6-1963.
- (13) G. NATTA, F. SEVERINI, A. PORTOLANI et C. TAVAZZANI, « Méthode pour faire adhérer des copolymères oléfiniques à des fibres naturelles et synthétiques, et articles ainsi obtenus », n° de dépôt 42 723, dép. 9-1-1964.
- (14) G. NATTA, F. SEVERINI, A. PORTOLANI et C. TAVAZZANI, « Latex de copolymères obtenus par greffage de monomères vinyliques acides sur des terpolymères oléfiniques, et leur préparation », n° de dépôt 54 349, dép. 14-12-1964.