

Procédé de polymérisation d'oléfines, polymères ainsi obtenus et leurs applications.

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

Demandé le 6 juin 1955, à 14^h 44^m, à Paris.

Délivré le 28 janvier 1957. — Publié le 12 juin 1957.

(3 demandes de brevets déposées : les 1^{re} et 2^e en Italie les 8 juin et 27 juillet 1954, au nom de Société dite : MONTECATINI [SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA]; la 3^e en Allemagne le 3 août 1954, au nom de M. Karl ZIEGLER.)

Les méthodes employées jusqu'à présent pour la polymérisation du propylène fournissent des produits d'un poids moléculaire relativement faible, qui, suivant le poids moléculaire, sont des liquides très fluides (polypropylènes dimères, trimères et tétramères) jusqu'aux huiles de graissage plus ou moins visqueuses. Ces produits sont composés de mélanges homologues et isomères à ramifications diverses. En opérant à des températures très basses de — 50° à — 100°, on obtient des produits d'un poids moléculaire plus élevé, mais qui sont cependant encore en majeure partie liquides.

Les brevets respectivement demandés le 17 novembre 1954 pour : « Procédé de préparation de polyéthylène à poids moléculaire élevé utilisable comme matière synthétique », le 12 janvier 1955 pour : « Procédé de préparation de polyéthylènes à poids moléculaires élevés utilisables comme produits artificiels et catalyseurs pour sa réalisation », et le 12 janvier 1955 pour : « Procédé pour la préparation de polyéthylènes de poids moléculaires élevés, utilisables comme produits synthétiques et catalyseurs pour la mise en œuvre de ce procédé », ont fait connaître des catalyseurs au moyen desquels il est possible, en appliquant des conditions de températures et de pressions extrêmement douces, de polymériser l'éthylène en polyéthylènes de haute valeur, solides et du type des matières plastiques.

Or on a découvert qu'avec de tels catalyseurs ou d'autres analogues, on peut également transformer les homologues de l'éthylène en polymères du type des matières plastiques. Ceci s'applique en particulier aussi au propylène, difficilement polymérisable en de tels polymères. L'effet polymérisant des catalyseurs n'est cependant pas limité au propylène. D'autres oléfines, notamment des oléfines α , de formule générale :



dans laquelle R est un alcoyle, cycloalcoyle ou aryle, tel que le propylène, 1-n-butène, 1-n-pentène, 1-n-hexène, mais aussi les isobutylènes, peuvent être polymérisés de la même manière. Il est également possible de transformer en polymérisats mixtes des mélanges d'oléfines, par exemple d'éthylène avec du propylène, d'éthylène avec du n-butylène, d'éthylène avec de l'iso-butylène, du propylène avec de l'iso-butylène, du propylène avec du n-pentène, etc. En fait on connaît en soi la possibilité de polymérisation de l'iso-butylène en polyisobutylène du type des matières plastiques, à l'aide de catalyseurs d'un autre genre. Mais dans le cadre du procédé conforme à la présente invention, cette possibilité de polymérisation est toutefois particulièrement précieuse, parce que les catalyseurs de polymérisation agissent d'une manière tout-à-fait générale même en mélanges avec d'autres oléfines et conduisent alors à des polymérisats mixtes.

De même, des hydrocarbures vinyliques de formule générale :



où R est par exemple le phényle, le cyclohexyle ou le cyclohexényle, en particulier le styrol, peuvent être envisagés comme matières de départ pour la polymérisation.

Le procédé conforme à l'invention consiste fondamentalement en ce que des oléfines ayant plus de deux atomes de carbone dans la molécule, en particulier des oléfines α , ou leurs mélanges entre elles et avec l'éthylène, sont polymérisées, à des températures assez faibles et avec une pression ordinaire ou assez élevée en présence de catalyseurs obtenus par réaction de composés des métaux des sous-groupes des quatrième au sixième groupes du système périodique, y compris le thorium et l'uranium, en l'absence d'oxygène et d'eau.

Comme telles combinaisons on indique, ainsi

qu'il a déjà été décrit dans les brevets cités ci-dessus, les composés du titane, du zirconium, du hafnium, du thorium, de l'uranium, du vanadium, du niobium, du tantale, du chrome, du molybdène et du tungstène. On a constaté que les composés les plus actifs sont ceux du titane, en particulier les halogénures de titane, par exemple tétrachlorure de titane, et les composés correspondants du zirconium, du chrome, du vanadium ou du molybdène.

Les catalyseurs de polymérisation renferment en général ces métaux dans une valence inférieure à la plus élevée et sont obtenus par des réactions qui peuvent au moins en partie être considérées comme des réductions. En principe, le choix des agents de réaction, c'est-à-dire en particulier celui des agents de réduction utilisés pour transformer les combinaisons de métaux dans le catalyseur proprement dit, est donc indifférent.

Comme réducteurs ou agents de réduction on peut utiliser des métaux, des alliages ou des hydrures métalliques des premier et troisième groupes du système périodique, par exemple des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux ou des métaux terreux ou leurs hydrures, ainsi que des alliages de ces métaux ou des mélanges de ces métaux ou de leurs hydrures. De même, on peut utiliser des combinaisons complexes des hydrures de métaux précités avec l'hydruire d'aluminium, l'hydruire de bore, borure d'alcoyles, borure d'aryles, ou des esters alcoylliques ou aryliques de l'acide borique. Enfin, pour former les catalyseurs, on peut aussi utiliser des combinaisons organiques de métaux des premier au troisième groupes du système périodique.

Les résultats les plus favorables sont obtenus en utilisant les composés des métaux des sous-groupes des quatrième au sixième groupes du système périodique, y compris le thorium et l'uranium, avec des combinaisons répondant à la formule générale :



dans laquelle R' et R'' sont des radicaux d'hydrocarbures, notamment des alcoyles, et R''' est un radical hydrocarbure, l'hydrogène, un halogène ou un groupe alcoxy. En outre, on peut utiliser des combinaisons de formule générale :



dans laquelle A est un métal alcalin, M l'aluminium ou le bore, R' et R'' sont des radicaux d'hydrocarbures, en particulier des alcoyles et X et Y des radicaux d'hydrocarbures ou de l'hydrogène. L'emploi de tels composés organiques, répondant aux deux formules générales ci-dessus, est particulièrement indiqué parce que leur utilisation permet de préparer les catalyseurs d'une manière particulièrement plus simple et que la polymérisation s'effectue sans le moindre incident. Mais on

peut également utiliser des composés ou combinaisons organiques du magnésium ou du zinc.

Les meilleurs catalyseurs sont les produits de réaction de composés du titane, en particulier de tétrachlorure de titane, avec des aluminium alcoyles, en particulier l'aluminiumtriéthyle ou le chlorure d'aluminiumdiéthyle. Cependant, des résultats analogues peuvent être obtenus avec des composés du titane ou du zirconium, par exemple tétrachlorure de zirconium, hydruire d'aluminiumdiisobutyle, aluminium éthoxydiéthyle, tétraéthyle de sodium et d'aluminium, le dihydruire de lithium-aluminiumdiisobutyle. On utilise de préférence un broyeur à boulets pour la fabrication du catalyseur, car le tétrachlorure de zirconium est un corps solide difficilement soluble dans les hydrocarbures, qui, lors de la réaction avec les composés de l'aluminium, se couvre d'une croûte impénétrable de produits à action catalytique, difficilement solubles, et doit être constamment dégagé par broyage dans le broyeur à boulets.

D'une manière générale, la polymérisation des homologues de l'éthylène s'effectue plus lentement et plus difficilement que celle de l'éthylène. La température de polymérisation se situe entre 20 et 150°, de préférence entre 50 et 80°C.

La polymérisation effectuée conformément au procédé de la présente invention donne, même avec des températures relativement élevées et pour de grandes vitesses de polymérisation, des produits d'un poids moléculaire élevé et diffère ainsi sensiblement des procédés de polymérisation connus pour oléfines asymétriques, qui utilisent des radicaux libres comme catalyseurs.

La pression de polymérisation s'élève jusqu'à 30 atmosphères bien que l'on puisse aussi opérer avec une pression normale et sous vide.

En règle générale, il est recommandé de polymériser les oléfines en phase liquide, c'est-à-dire les oléfines liquides comme telles ou en solutions dans des solvants indifférents. De même, le mélange catalyseur peut être utilisé dans un solvant, de préférence dans l'oléfine liquide elle-même ou dans sa solution dans un solvant inerte.

Le rapport des quantités, choisi entre le composé de titane ou le composé d'un autre métal des sous-groupes des quatrième au sixième groupes du système périodique, et le composé organo-métallique, savoir le composé organique de l'aluminium, du magnésium ou du zinc, exerce une influence sur la vitesse de la polymérisation et sur le poids moléculaire des polymères, respectivement des polymères mixtes, produits. Les catalyseurs les plus actifs sont obtenus lorsque, dans le cas de l'utilisation d'aluminium trialcoyle, les proportions moléculaires entre le composé du titane ou un composé métallique analogue et le composé de l'aluminium sont comprises entre environ 1 : 1 et envi-

ron 1 : 12. Les mélanges les plus riches en aluminiumtrialcoyle donnent alors des polymérisats de poids moléculaire plus élevé. Si, pour la fabrication des catalyseurs, on part de composés organiques de l'aluminium autres que les aluminiumtrialcoyles, les proportions quantitatives sont différentes. Par exemple, quand on utilise des halogénures d'aluminium dialcoyle, par exemple du chlorure d'aluminium diéthyle, on ne descend de préférence pas au-dessous du rapport de 2 chlorure d'aluminium diéthyle pour 1 tétrachlorure de titane ou tétrachlorure de zirconium ou analogues. Enfin, si l'on emploie des composés de magnésiumalcoyle ou de zinc-alcoyle, il faut respecter dans chaque cas les conditions imposées par la valence différente des métaux considérés.

On a constaté, en outre, conformément à l'invention que, pour un choix et une fabrication convenables des catalyseurs de polymérisation, il est possible de produire des polymères du propylène ou des autres oléfines, dont les propriétés diffèrent totalement de celles des polymères connus jusqu'à présent et qui, en raison de leur structure stérique régulière, ont une tendance à la cristallisation.

Dans la littérature, on n'a pas relevé d'indications sur des polymères du propylène qui apparaissent comme cristallins à la température ordinaire, lors de l'analyse aux rayons X. On a toujours admis que le propylène est peu propre à donner des polymères cristallins. D'autres oléfines a) contenant, après polymérisation, des séries régulières d'atomes de carbone asymétriques, ne sont pas, normalement, solides, même lorsqu'elles ont un poids moléculaire élevé, et, lorsqu'elles sont solides (polystyrol) elles ne sont jamais, autant qu'on le sache, cristallines. Dans de nombreuses publications scientifiques, il est aussi indiqué que ces polymères ne peuvent pas être cristallins en raison des diverses orientations stériques possibles des atomes de carbone de la chaîne principale. C'est ainsi qu'il est dit dans l'ouvrage de Rowland Hill, Elsevier Publishing Company, « Fibres from Synthetic Polymers », 1953, page 319 :

« Les polymères dans lesquels un des atomes d'hydrogène du groupe méthylène est substitué par un groupe méthyle, ne sont en général pas cristallins, en raison de leur irrégularité stéréochimique; il existe une répartition irrégulière de groupes dextrogyres et lévogyres. »

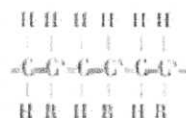
Jusqu'à présent, personne n'a réussi à produire des polymères d'oléfines a) dans lesquels les atomes de carbone asymétriques de la chaîne principale ont, au moins pour de grandes longueurs de la molécule, la même configuration stérique, de telle manière que les polymères ont une tendance prononcée à la cristallisation.

Conformément à l'invention, on obtient toujours des mélanges de polymères tête-queue, linéaires,

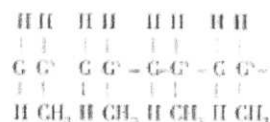
essentiellement non-ramifiés, d'oléfines ayant au minimum trois atomes de carbone et de leurs mélanges entre eux, de formule structurale générale :



dans laquelle peut également entrer de l'éthylène, avec un poids moléculaire moyen supérieur à 10 000. Ces mélanges de polymères se composent d'une part, essentiellement, d'oléfines d'un poids moléculaire moyen supérieur à 20 000, qui se composent de macromolécules avec une suite régulière de groupes CH_2 et de groupes CHR, en chaînes longues et linéaires, correspondant à la formule générale de structure :



et dans lesquelles les atomes de carbone asymétriques de la chaîne principale (C^V) ont la même configuration stérique, au moins pour de grandes longueurs de la molécule, de sorte que les polymères ont une tendance prononcée à la cristallisation, et d'autre part notamment de polymères amorphes, linéaires, essentiellement non-ramifiés, d'oléfines d'un poids moléculaire moyen supérieur à 2 000, dans lesquels les atomes de carbone asymétriques des deux configurations stériques ont une répartition statistique le long de la chaîne principale. Dans le cas des polymères du propylène, ces mélanges renferment, outre les polymères amorphes linéaires, essentiellement non-ramifiés, et d'un poids moléculaire moyen supérieur à 2 000, des polypropylènes solides de poids moléculaire moyen supérieur à 20 000, composés de macromolécules avec une succession régulière de groupes CH_2 et de groupes $CH-CH_3$, en chaînes longues linéaires, correspondant à la formule structurale générale :



dans laquelle les atomes de carbone asymétriques de la chaîne principale (C^V) ont la même configuration stérique, au moins pour les grandes longueurs de la molécule, de telle manière que les polymères ont une tendance prononcée à la cristallisation.

Les poids moléculaires indiqués ont été évalués sur la base de mesures de viscosité spécifique de solutions contenant 0.1 g de polymère dans 100 g de tétrahydronaphtaline, ou sur des mesures de viscosité-limite. Par viscosité spécifique, on entend le quotient de la différence entre la viscosité de la

solution et la viscosité du solvant, par la viscosité du solvant; par viscosité-limite, on entend la limite du rapport entre viscosité spécifique et concentration, pour des concentrations tendant vers 0.

L'obtention de polypropylènes linéaires et de polyoléfines supérieures avec un enchaînement tête-queue régulier dépend de l'activité du catalyseur. Dans le cadre des catalyseurs conformes à l'invention, on peut, en prenant certaines dispositions, préparer des catalyseurs particulièrement actifs. C'est ainsi que sont particulièrement actifs ceux répondant à la formule indiquée ci-dessus :



dans laquelle R' et R'' sont des radicaux d'hydrocarbures, en particulier des alcoyles, et R''' est un radical d'hydrocarbure, de l'hydrogène ou un groupe alcoxy, et qui peuvent être obtenus par exemple en ajoutant de l'alcool isopropylique à un aluminium alcoyle. Il est avantageux d'utiliser à cet effet 1 mol d'alcool pour 1 mol d'aluminium alcoyle.

On obtient en outre des catalyseurs particulièrement actifs en réunissant, dans un solvant inerte, un mélange finement divisé ou une solution du composé d'un métal des sous-groupes des quatrième à sixième groupes du système périodique, y compris le thorium et l'uranium, avec un mélange finement divisé ou une solution du composé d'un métal des premier au troisième groupes du système périodique dans un solvant. Comme composé d'un métal des premier au troisième groupes du système périodique, on utilise de préférence des métal-alcoyles avec des radicaux alcoyles renfermant plus de deux atomes de carbone, de préférence autant d'atomes de carbone que l'oléfine à polymériser, savoir par exemple, de l'aluminium tripropyle dans le cas de la polymérisation de propylène.

Si, à côté du tétrachlorure de titane employé comme aluminium trialcoyle, on utilise de l'aluminium triéthyle, on retrouve dans les produits de la polymérisation une partie de l'éthylène formé à partir du catalyseur par le remplacement de l'éthylène par l'oléfine à polymériser. La plus grande partie de cet éthylène est contenue dans les produits de polymérisation moins cristallins, comme le montre l'examen au spectographe infrarouge, du rapport entre les groupes méthyle et méthylène dans les différentes fractions, que l'on obtient par extraction du produit de polymérisation par des solvants. Le produit de polymérisation a une viscosité-limite de 1,35 cm³.g. Le produit ne donne de bonnes fibres qu'après élimination des fractions de poids moléculaires plus faibles.

Si au contraire, pour préparer le catalyseur, on utilise, à la place de l'aluminium triéthyle, une combinaison d'aluminium alcoyle avec des groupes alcoyles à plus de deux atomes de carbone, on

obtient des polymères contenant de plus grandes proportions de fractions ayant une viscosité-limite plus élevée. En utilisant un aluminium alcoyle, dont les groupes alcoyles ont le même nombre d'atomes de carbone que les oléfines à polymériser, on obtient des polymères avec une structure ayant le maximum de régularité. C'est ainsi qu'un polymère du propylène, obtenu à partir d'un produit de réaction composé d'aluminium tripropyle et de tétrachlorure de titane comme catalyseur, présente une viscosité-limite de 2,52 cm³.g. Le produit non fractionné a pu être filé et il a donné des fibres ayant de bonnes propriétés mécaniques.

Un catalyseur particulièrement actif est obtenu lorsqu'on le prépare en phase liquide en présence d'une oléfine, de préférence l'oléfine à polymériser, en particulier sous une forte concentration.

Pour une telle fabrication, il est avantageux de maintenir une température à laquelle l'extension de la chaîne aliphatique des composés métal-alcoyles intervient à une vitesse très supérieure au dédoublement de cette chaîne, par exemple à 50-100°. En utilisant des oléfines liquides, on peut dissoudre à la température de polymérisation, le composé d'aluminium alcoyle dans l'oléfine liquide et y ajouter ensuite, de préférence à des températures plus élevées, le composé du métal des sous-groupes des quatrième au sixième groupes du système périodique, par exemple le composé du titane. Cette addition peut s'opérer au cours de la polymérisation, en diluant le mélange ou la solution du composé du titane dans un solvant inerte ou avec l'oléfine à polymériser, et en l'introduisant peu à peu dans l'appareil de polymérisation. On procède de préférence à cette introduction d'une manière continue, par exemple à des températures de 60 à 100°. Ce mode opératoire est particulièrement opportun lorsque la réaction est très vive et liée à une élévation importante de la température. L'addition continue, par petites quantités, de la solution du composé de titane, permet de régler et surveiller facilement la température de polymérisation. Mais on peut aussi ajouter peu à peu, de préférence en continu, pendant la polymérisation, aussi bien le mélange ou la solution du composé de titane, que la solution organo-métallique.

Le catalyseur ainsi réalisé renferme, sous une liaison différente de celle des matières premières, au moins une partie des radicaux acides, qui étaient liés aux métaux des sous-groupes des quatrième au sixième groupes du système périodique, ou tout au moins une partie des groupes alcoyles qui étaient liés aux métaux des premier au troisième groupes du système périodique. Souvent il renferme des groupes alcoyles d'une autre composition que les composés organo-métalliques utilisés comme matériaux de départ.

Ceci est démontré par les essais ci-après. Si le

Le catalyseur est préparé en l'absence d'oléfine par réaction entre le tétrachlorure de titane et un aluminium trialcyle, on constate la formation d'un précipité noirâtre renfermant du titane, de l'aluminium, de l'halogène et des groupes alcyles dans des proportions qui dépendent des conditions de fabrication. Le précipité contient des groupes alcyles ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à celui des alcyles contenus dans l'aluminium alcyle de départ. Si, par exemple, on fait réagir 1 mol d'aluminium triéthyle avec 0,75 mol de tétrachlorure de titane dans une solution saturée d'hydrocarbure non volatil, il se forme un gaz, composé en majeure partie d'éthane et renfermant un faible pourcentage d'éthylène, de butylène et d'hydrogène. En même temps, il se précipite un produit noir, qui s'enflamme spontanément au contact de l'air et qui, par décomposition par l'eau et des alcools, dégage un gaz constitué pour la plus grande partie d'hydrocarbures saturés à chaîne non-ramifiée (principalement de l'éthane et du n-butane), lesquels ont en moyenne trois atomes de carbone et renferment une certaine quantité d'hydrogène.

Si au contraire, le catalyseur est préparé avec les mêmes matières de départ en présence d'oléfines α libres, de préférence à chaud, on obtient également un produit noir, qui contient moins de titane immédiatement après sa formation, mais présente des groupes alcyles ramifiés plus longs. Ce catalyseur est bien plus actif que celui fabriqué en l'absence des oléfines libres.

On peut attribuer cette activité au fait que l'oléfine se glisse dans la liaison entre un métal polyvalent et un atome de carbone de la chaîne croissante, l'oléfine s'orientant alors non seulement par suite de la polarisation de la liaison double mais aussi pour des raisons stériques, qui doivent être attribuées à la constitution particulière du catalyseur complexe et de la chaîne en cours de croissance.

Il est permis de supposer que le groupe CH_2 des oléfines α est adsorbé par le catalyseur solide ou par la partie anorganique du catalyseur complexe, orientant ainsi la réaction entre l'atome de carbone du groupe CHR de l'oléfine et le groupe terminal CH_2 d'une chaîne alcyle croissante, qui est liée au métal polyvalent du catalyseur.

Lorsque l'on met en œuvre le procédé conforme à l'invention en préparant le catalyseur en présence de l'oléfine à polymériser, les oléfines α sont polymérisées sélectivement d'une manière tout à fait imprévue. Si l'on part d'un mélange d'oléfines α avec des oléfines ne possédant pas de groupes vinyliques, on obtient, lors de la polymérisation, des macromolécules avec une succession régulière de groupes CH_2 et de groupes CHR, en chaînes longues linéaires, dans lesquelles les atomes de carbone

asymétriques de la chaîne principal ont, au moins pour de grandes longueurs de la molécule, la même configuration stérique et ne peuvent donc provenir que des oléfines α . Si, par exemple, on utilise comme matériau de départ un mélange de 1-butène et 2-butène, la partie cristalline du polymère obtenu ne diffère pas de celle obtenue suivant le même procédé par polymérisation du 1-butène pur, alors que le reste du mélange monomère est sensiblement plus riche en 2-butène que le matériau de départ.

Les produits de polymérisation obtenus sont traités par l'eau ou l'alcool pour décomposer les composés organo-métalliques et sont ensuite éventuellement lavés par des acides pour dissoudre les combinaisons métalliques formées lors de la décomposition. Les produits de polymérisation obtenus, qui sont des mélanges de polymères de structures stériques différentes et de poids moléculaires différents, peuvent, à l'aide de solvants, être divisés en fractions, renfermant des polymères de structures différentes et/ou de poids moléculaires élevés différents. Pour cette séparation, on utilise des solvants qui ne foisonnent pas les polymères fortement cristallins et dont le point d'ébullition est inférieur à 150°. Comme tels, on peut utiliser des éthers aliphatiques, des hydrocarbures paraffinés, par exemple n-heptane, iso-octane, des essences légères de type non-aromatique ou des hydrocarbures chlorés, par exemple du tétrachlorure de carbone. En général, il est indiqué d'éliminer, avant la division des polymères au moins partiellement cristallins, les parties amorphes du produit de polymérisation, à l'aide de solvants n'exerçant pas une forte action de foisonnement ou de gonflement sur les parties cristallines supérieures, ces solvants pouvant être par exemple l'éther éthylique, l'éther isopropylique ou le tétrahydrofurane.

On décrira maintenant un mode opératoire utilisé pour réaliser un tel fractionnement, et permettant de préparer des polymères du propylène ou des polymères mixtes de l'éthylène et du propylène à forte teneur en propylène.

Les produits de polymérisation ainsi obtenus sont tout d'abord traités par l'éther bouillant. De l'extrait à l'éther, on retire des polypropylènes ayant un poids moléculaire allant de plus de 2 000 jusqu'à environ 45 000 et une viscosité spécifique inférieure à 0,12 (pour des solutions de 0,1 g de polypropylène dans 100 cm³ de tétrahydronaphtaline à la température ambiante). Ces polypropylènes sont peu ou pas cristallins et ils ont des propriétés visco-élastiques du type d'un élastomère non vulcanisé. Une partie du produit, de viscosité spécifique 0,106, apparaît comme totalement amorphe à l'analyse aux rayons X. Il ne devient légèrement liquide qu'à 135° et a une densité inférieure de 0,90.

L'extraction suivante s'effectue avec du n-heptane bouillant et donne des produits ayant un poids moléculaire allant d'environ 45.000 à environ 100.000, une viscosité spécifique supérieure à 0,12 jusqu'à 0,20 et qui sont en partie cristallins. Un produit partiel de viscosité spécifique comprise entre 0,121 et 0,128, a un poids moléculaire moyen compris entre 45.000 et 55.000, fond à 150° et apparaît comme cristallin en grande partie à l'analyse aux rayons X. La cristallinité se maintient jusqu'au-dessus de 100°, pour ne disparaître totalement qu'au-dessus de 150°. Aux températures pour lesquelles une partie de la cristallinité a disparu, ces produits se comportent comme des élastomères et ne se fluidifient en solutions très visqueuses que pour des températures plus élevées. D'une manière générale, avec l'accroissement de la viscosité spécifique, les propriétés visco-élastiques sont seulement constatables aux températures plus élevées. D'autre part, le produit tend, avec la diminution du poids moléculaire, à acquérir les propriétés d'un liquide à très haute viscosité.

Après l'extraction au n-heptane, il reste des produits ayant un poids moléculaire supérieur à 100.000, une viscosité spécifique supérieure à 0,20, des points de fusion supérieurs à 160° et une haute cristallinité. Cette dernière se maintient jusqu'à environ 150°. En atteignant cette température, les polymères ne passent pas directement de l'état solide à l'état liquide, mais ils conservent, dans une zone de température relativement étendue, les propriétés d'une masse plastique amorphe. Déjà à des températures inférieures à celles où la structure cristalline disparaît entièrement, et à plus forte raison à des températures supérieures à 150° ces produits se laissent travailler d'après les méthodes en usage pour les résines artificielles, c'est-à-dire par compression, extrusion, injection ou filage.

Ces polymères du propylène, de poids moléculaire élevé, hautement cristallins, ont des poids spécifiques compris entre 0,90 et 0,97. Les produits ayant la plus forte densité d'environ 0,97 ont le poids moléculaire le plus élevé et sont entièrement cristallins. La présence de parties amorphes, d'un poids moléculaire inférieure abaisse le point de fusion et la densité des produits.

Les déviations les plus intenses et les plus fortes aux rayons X des polypropylènes cristallins correspondent à des distances réticulaires de 6,2, 5,2 et 4,7 Å (1 dix-millionième de millimètre) entre des plans réticulaires parallèles à l'axe de la chaîne et de 4,1 Å entre des plans non parallèles à cet axe.

Lorsqu'on les file, ces produits à haut poids moléculaire et hautement cristallins, fournissent des fils étirables à froid, qui ont des propriétés mécaniques remarquables et peuvent aussi être utilisés dans le domaine des textiles. Des photographies

des déviations prises sur des échantillons étirés, montrant l'orientation des cristaux, on peut conclure que la chaîne principale paraffinique possède une période d'identité de 6,4 Å (ou d'un multiple de cette valeur) le long de la chaîne, et à une structure non plane, probablement spiraléiforme. Cette structure confère aux produits des propriétés caractéristiques, qui n'étaient jusqu'à présent connues pour aucun hydrocarbure.

Les polypropylènes cristallins ne sont pas cassants comme les polyéthylènes cristallins et ont, par rapport à ces derniers, une plus grande élasticité, qui doit probablement être attribuée à leur structure spiraléiforme. D'autre part, les polypropylènes cristallins diffèrent des polyisobutylènes qui peuvent être produits suivant des procédés connus et qui ont également une chaîne linéaire spiraléiforme. Les polyisobutylènes sont des élastomères et ont une période d'identité différente.

Ces polypropylènes à haut poids moléculaire peuvent être comprimés à des températures supérieures à 130° et allant jusqu'à 150°, en donnant des feuilles transparentes si le produit est bien épuré. Ces feuilles peuvent être étirées à froid jusqu'à 700 % et encore davantage à chaud. La charge de rupture, rapportée à la section transversale de l'échantillon étiré, peut dépasser des valeurs supérieures à 30 kg./mm², voire même davantage si le produit est étiré sous forme de fils fins. Les fils étirés ont l'aspect de la soie et possèdent des propriétés mécaniques de haute valeur, en particulier une charge de rupture et un allongement de rupture élevés. Ils conviennent particulièrement à la fabrication de fibres textiles. Les feuilles de polypropylènes ont un grand intérêt pour toutes les applications où des propriétés mécaniques supérieures à celles du polyéthylène ordinaire sont requises, en particulier pour la fabrication de matériaux élastiques, flexibles.

On a constaté que les propriétés indiquées des polypropylènes cristallins se conservent quand il se produit de petites modifications de structure du fait que de petites quantités d'autres hydrocarbures vinyliques sont introduites dans les polypropylènes, ou que des éthylènes ont été simultanément polymérisés.

C'est ainsi, par exemple, que le produit obtenu conformément à l'exemple 14 ci-après peut être extrudé dans une filière à une température de 170 à 200°. L'extrusion peut s'effectuer à l'aide d'azote sous une pression de quelques atmosphères. Les fils sans fin obtenus ont des propriétés mécaniques qui dépendent du diamètre du fil et du degré de l'étirage. En partant du produit non fractionné, fabriqué selon ledit exemple 14, on obtient avec une extrusion à chaud, sous une pression de 1 à 2 atmosphères d'azote, des fils ayant les propriétés ci-après :

	DIAMÈTRE	CHARGE DE RUPTURE	ALLONGEMENT
	DE FIL	en rapportant à LA SECTION INITIALE	DE RUPTURE
	mm.	kg/mm ²	%
Non étiré...	0,5	2,3	520
Étiré à froid à 100 %...	0,2	30	50

Lorsqu'on élimine dudit produit les parties ayant un poids moléculaire moins élevé, on obtient un matériau présentant de meilleures propriétés mécaniques, mais qui est plus difficilement extensible, si on ne travaille pas à des températures et à des pressions plus élevées. Les produits à poids moléculaire moins élevé agissent donc comme des plastifiants, abaissent la viscosité de la masse et favorisent l'orientation des molécules pendant l'allongement ou l'étirage.

On ne peut éliminer ces parties à poids moléculaire plus faible qu'après la formation des fils, par exemple en faisant passer les fils, avant ou après l'allongement, à travers un dissolvant tel par exemple que l'éther, qui dissout les polymères à poids moléculaires plus faibles, sans faire sensiblement foisonner les autres. De cette manière, les propriétés pour le traitement du produit de départ sont conservées, et en même temps on produit des fils qui, après élimination du solvant, présentent les propriétés mécaniques ci-après :

ÉTI-RAGE	DIAMÈTRE	CHARGE DE RUPTURE	ALLONGEMENT
à 100°	DE FIL	en rapportant à LA SECTION INITIALE	DE RUPTURE
%	mm.	kg/mm ²	%
0	0,5	3,5	470
150	0,25	20,5	130
0	0,1	12,7	500
300	0,05	52	50

On arrive facilement ainsi à des charges de rupture supérieures à 70 kg/mm², mesurées par rapport à la section de rupture. Le fil fortement allongé possède d'extraordinaires propriétés élastiques réversibles ainsi que d'autres analogies avec la laine, mais les polypropylènes conformes à l'invention ont de meilleures propriétés mécaniques. Le polypropylène filé ne montre parfois, lors d'un allongement ou étirage ultérieur, pas de limite d'élasticité (*Yield point*) correspondant à un maximum dans le diagramme charge/allongement.

Des polymères d'oléfines α du type CH₂-CHR ayant plus d'atomes de carbone que le propylène, obtenus conformément à l'invention, peuvent également fournir des produits cristallins. Pour une longueur croissante du radical R, la température de passage de l'état cristallin à l'état amorphe devient plus basse. Seul le polypropylène constitue

une exception par rapport au polyéthylène, car il reste cristallin sous des températures plus élevées. Pour le 1-polybutène, la température à laquelle disparaît la structure cristalline est plus basse que la température correspondante chez les polypropylènes.

Le 1-polybutène a également la propriété d'être aisément filable et de fournir à froid des fils extensibles ayant de bonnes propriétés mécaniques, en particulier une haute flexibilité, une très grande résistance à la traction, un allongement élastique très élevé et une grande élasticité, ainsi que de bonnes propriétés isolantes. Comme le polybutylène perd sa cristallinité à des températures plus basses que le polypropylène, ses dimensions sont moins stables aux températures plus élevées.

Comparé aux polyéthylènes, le polypropylène montre, à l'état allongé ou étiré, une élasticité réversible bien plus grande. Avec l'augmentation du nombre de carbones du radical aliphatique R, le polymère, malgré sa très grande régularité de constitution, tend de plus en plus à devenir un élastomère dont les molécules tendent de plus en plus, lors de l'allongement, à s'orienter parallèlement et à prendre une structure cristalline. Le polyhexène offre, par exemple, les propriétés d'un élastomère non vulcanisé et une élasticité élevée. Quand il est mis en forme par allongement, il présente de très forts allongements. S'il est rapidement allongé par traction, il fait preuve d'une assez grande résistance à la traction.

Un intérêt tout particulier est offert par le polymère obtenu, conformément à l'invention, à partir du styrol, car il présente également des macromolécules de structure régulière, dans lesquelles les atomes de carbone asymétriques, tout au moins pour de grandes longueurs de la molécule, ont la même configuration stérique. Ces polymères solides du styrol sont cristallins et ils ont une température de fusion bien plus élevée que les polymères de styrol connus jusqu'à présent.

Les propriétés particulières, mécaniques, élastiques, chimiques et électriques des polyoléfines obtenues conformément à la présente invention permettent leur utilisation avantageuse, par exemple comme matières ou masses plastiques, pour la fabrication de câbles électriques et de matériel isolant électrique, pour la fabrication de cordages flottant sur l'eau, etc. A l'état orienté, le polypropylène et le polybutylène présentent des qualités extraordinaires de résistance aux chocs. Les polymères et les copolymères des oléfines α aliphatiques qui sont plus élevées que le 1-butène conviennent particulièrement à une utilisation comme élastomères. Les polymères des oléfines α à forte tendance à la cristallisation, en particulier dans les produits orientés par le traitement mécanique, offrent un intérêt

tout particulier pour la fabrication de fibres. Dans ce domaine, il est important que des polymères mixtes supérieurs des oléfines α , avec de petites quantités d'une autre oléfine, présentent encore une certaine cristallinité et des propriétés du type du polymère d'oléfine α .

On expliquera maintenant l'invention plus en détail en se référant aux exemples de réalisation ci-après et aux reproductions annexées (fig. 1 et fig. 2).

Exemple 1. — Dans une solution de 5,7 g d'aluminium tyriéthyle dans 25 cm³ d'huile Diesel obtenue par le procédé Fischer-Tropsch, préalablement débarrassée, par hydratation, de ses éléments non saturés et distillée ensuite avec du sodium, on a laissé couler sous une atmosphère d'azote et en agitant, 4,75 g de tétrachlorure de titane et on a ensuite brassé pendant une heure à la température ambiante. Il se forme dans l'huile Diesel une suspension d'une matière solide d'une teinte brun-noire. On a transféré cette suspension du catalyseur ainsi obtenu dans un autoclave-agitateur de 5 litres rempli d'azote, dans lequel se trouve déjà 1 litre de la même huile Diesel et on a introduit sous pression 600 g de propylène bien séché et purgé d'air. On a élevé la température sous agitation jusqu'à 70° et il s'est développé tout d'abord une pression de 21 atm au maximum. En soixante-douze heures, la pression est tombée à 11 atm. On a soutiré le propylène, non encore transformé, de l'autoclave encore chaud et on a récupéré 225 g de propylène. Après ouverture, on a trouvé dans l'autoclave une suspension, sous forme de bouillie, d'un polymérisat de propylène solide dans l'huile Diesel, qui est encore teintée de noir par des éléments du catalyseur. On a retiré par aspiration le polypropylène du solvant, on a éliminé l'huile Diesel par lavage à l'acétone, puis on a chauffé, en remuant, le polymère avec de l'acide chlorhydrique méthanolique : il est alors devenu incolore. On a aspiré de nouveau, on a éliminé l'acide chlorhydrique par lavage à l'eau, puis l'humidité par l'acétone et on a séché. Par addition d'acétone, on a pu encore récupérer certaines portions de polypropylène à partir de la lessive-mère d'huile Diesel contenue dans l'autoclave. Ces portions ont été traitées par le même processus. On a obtenu au total 338 g de polypropylène. Le polypropylène solide, granulé, obtenu peut être comprimé, à une température de 140°, en feuilles flexibles, transparentes, en couche mince et en feuilles translucides opaques en couche plus épaisse.

La nouvelle matière synthétique donne un spectre infra-rouge très caractéristique, qui est représenté à la figure 1.

A cette figure se rapporte la légende suivante :

Echantillon : propylène; origine : Dr Martin-Purittin; phase : « solide »; épaisseur : 0,143-0,153 mm;

date : 29 juillet 1954; opérateur : Müller; remarques : prisme NaCl; résolution : 927; réponse : 1/1; gain : 6,5; vitesse : auto-suppression, 0; échelle : 1 ou 4 cm/100cm⁻¹.

Exemple 2. — On a ajouté goutte à goutte 1,3 g de TiCl₄ dissous dans 50 cm³ d'essence anhydre (point d'ébullition 98 °C), à une température légèrement inférieure à l'ambiante (5 à 10 °C), à une solution de 11,4 g d'aluminium di-éthyle dans 150 cm³ d'essence. On a ensuite étendu la solution à 500 cm³ et on l'a introduite dans un autoclave d'acier inoxydable oscillant, d'environ 2 litres de capacité, préalablement soigneusement séché et dans lequel on a fait le vide. On a ensuite introduit par pompage dans l'autoclave 190 g de propylène liquide soigneusement séché et l'ensemble a été chauffé, sous agitation, jusqu'à environ 55-60 °C. Lorsque la pression fut retombée de 10 atm environ à 2 atm environ, on a ajouté 160 g supplémentaires de propylène. La pression a alors décriu moins rapidement et après environ vingt heures, on n'a plus observé de chute de pression et on a laissé échapper les gaz résiduels. Ces derniers consistaient principalement en propylène (72,5 litres, ramenés aux conditions normales) et contenaient une petite quantité d'éthylène (0,2 litre ramené aux conditions normales) provenant probablement de la décomposition du catalyseur. On a ensuite introduit par pompage 95 g de méthanol pour décomposer le catalyseur; il s'est échappé 5,7 litres (ramenés aux conditions normales) de gaz dont plus de la moitié est du propylène. Le produit de la réaction, formé d'une masse solide imprégnée d'essence et de méthanol, a été ensuite extrait.

Pour éliminer les composés anorganiques provenant de la décomposition du catalyseur, on a placé le polymère en suspension dans de l'éther di-isopropylique et on a chauffé la suspension en agitant énergiquement et en faisant barboter de l'acide chlorhydrique gazeux. Après quatre heures, on a ajouté un peu de méthanol à la suspension pour précipiter le polymère qui aurait pu se dissoudre et qui est ensuite filtré sous aspiration. Ce polymère, après avoir été séché à 100 °C sous pression réduite, pesait 180 g et présentait une teneur en cendres de 0,22 %. Ce produit, contenant une gamme très étendue de polymères, est apparu comme un solide blanc spongieux ayant à 140 °C un aspect transparent analogue au caoutchouc, et fondant seulement au-dessus de 155 °C. Le produit peut être moulé à 130 °C en feuilles flexibles dont les clichés de diffraction aux rayons X montrent qu'il contient des parties amorphes et des parties cristallines.

Après distillation du solvant, on a récupéré, à partir du liquide filtré, quelques grammes d'une huile très visqueuse.

Le polymère solide obtenu a été fractionné par extraction à chaud avec des solvants dans un extracteur du type Kumagava et l'extraction a été continuée pour chaque solvant jusqu'à ce que le solvant percolateur ne contienne plus de quantités appréciables du polymère extrait.

On a isolé les fractions extraites en éliminant le solvant sous vide, à chaud. On a employé les solvants suivants, dans l'ordre : acétone, éther-diéthylique, n-heptane.

L'extrait par l'acétone consistait en produits huileux de faible poids moléculaire et s'élevait à 2,8 % du polymère solide obtenu.

L'extrait par l'éther, correspondant à 39 % du polymère solide, était constitué par un produit caoutchouteux solide ayant, dans des solutions de tétraline 135 °C, une viscosité intrinsèque égale à 1 (exprimée en 100 cm³/g). L'extrait par l'éther ainsi obtenu est apparu comme amorphe lors de l'examen aux rayons X.

L'extrait par l'heptane, correspondant à 19,9 % du polymère solide, était constitué par un produit solide apparaissant partiellement cristallin (pour 50 % environ) aux rayons X et avait, dans les solutions de tétraline à 135 °C, une viscosité intrinsèque égale à 1,2.

Le résidu de l'extraction à l'heptane consistait en une poudre solide ramollissant à 170 °C environ et ayant, aux rayons X, une apparence complètement cristalline. La viscosité intrinsèque de cette fraction était de 3,33.

Le résidu insoluble dans les trois solvants du présent exemple avait un poids spécifique de 0,92 environ et une viscosité intrinsèque de 3,33 (100 cm³/g) déterminée dans une solution de tétrahydro-naphtalène. Une solution à 1 % dans la tétraline avait une viscosité spécifique de 0,374. Ce résidu commençait à fritter à 120 °C, perdait sa cristallinité à environ 150 °C et se convertissait totalement à 170 °C en une masse transparente très visqueuse.

En moulant cette masse dans une presse à plat, à 140-150 °C, on obtient des plaques qui apparaissent comme cristallines aux rayons X, ont un allongement de 700 % et une charge de rupture de 350 kg/cm², rapportée à la section initiale. Le produit extrudé à chaud, puis étiré à chaud ou à froid, apparaît comme très cristallin et a une charge de rupture très élevée. Un fil étiré à froid, de 0,3 mm de diamètre après étirage, présente par exemple une charge de rupture de 32 kg/cm² et un allongement de 40 %.

Des caractéristiques analogues à celles décrites ci-dessus, avec une plus faible résistance à la tension, sont présentées par le résidu de l'extraction à l'éther, qui a des propriétés intermédiaires entre celles du produit résultant de l'extraction par le n-heptane et celles du résidu de l'extrait au n-hep-

tane.

Exemple 3. — La polymérisation a été réalisée comme dans l'exemple précédent, mais à froid (20 °C), en introduisant dans l'autoclave 167 g de propylène, obtenant ainsi des pressions de 3,9 à 3,6 atm. La polymérisation a été beaucoup plus lente et moins complète et, en fait, on n'a obtenu que 32 g de polymère dont 21 g étaient constitués par un polymère solide.

Le polymère solide obtenu peut être extrait jusqu'à 7 % par l'acétone à chaud, jusqu'à 40,5 % par l'éther et jusqu'à 28 % par l'heptane. Après ces extractions, il reste 24 % du polymère obtenu sous forme de résidu.

Les fractions ainsi obtenues ont des propriétés analogues à celles indiquées à l'exemple précédent.

Exemple 4. — On a reproduit l'exemple 2 avec la différence que l'on a chargé 270 g de propylène en une fois. La température a été maintenue entre 60 et 70 °C. On a mis l'autoclave en mouvement jusqu'à ce que la pression soit descendue de 15 à environ 11 atm. Les gaz échappés contenaient 97,4 litres de propylène et 0,4 litre d'éthylène. Pendant la décomposition du catalyseur, obtenue comme indiqué dans l'exemple 2, il s'est dégagé en outre 3,5 litres de propylène et 0,1 litre d'éthylène. On a obtenu 83 g de polymère qui ont été ensuite purifiés comme il a été indiqué dans l'exemple 2.

L'extrait à l'acétone du polymère obtenu s'est élevé à 7,1 % et était constitué de produits huileux.

L'extrait à l'éther correspondait à 43,9 % et était constitué par une substance solide amorphe ayant une viscosité intrinsèque égale à 1,0 dans une solution de tétraline. L'extrait à l'heptane correspondant à 17,8 % et consistait en un solide partiellement cristallin ayant une viscosité intrinsèque de 1,31.

Le résidu restant après ces extractions correspondant à 31,2 % et consistait en un solide hautement cristallin ayant un point de transition du premier ordre à environ 160 °C et une viscosité intrinsèque, dans la tétraline à 135 °C, égale à 3.

Exemple 5. — On a ajouté 1 g d'alcool isopropylique à une solution de 5,7 g d'aluminium triéthyle dans 70 cm³ d'essence. On a refroidi le mélange obtenu jusqu'à 0,5° et on lui a ajouté goutte à goutte 1,8 g de tétrachlorure de titane dissous dans 25 cm³ d'essence. Puis on a dilué la solution avec 100 cm³ d'essence et on a introduit le catalyseur ainsi préparé dans un autoclave de 430 cm³.

On a introduit 95 g de propylène et on a mis l'autoclave en mouvement en le chauffant à 65-70 °C. Lorsque la pression eut décré de 24 à 17 atm, on a introduit de nouveau 21 g de propylène. La pression s'est accrue jusqu'à 28 atm

et est ensuite retombée à 15 atm. On a laissé échapper les gaz n'ayant pas réagi, recueillant ainsi 9 litres (ramenés aux conditions normales) de propylène. On a décomposé le catalyseur en introduisant du méthanol dans l'autoclave et on a extrait le produit de la réaction constitué d'une masse solide imprégnée d'essence et de méthanol.

On a purifié le polymère par un traitement à l'éther et à l'acide chlorhydrique à chaud, puis on l'a coagulé complètement avec une grande quantité de méthanol. Après filtration et séchage à chaud sous vide, on a obtenu 96 g de polymère constitué par un produit solide blanc que l'on a fractionné par extraction à chaud par des solvants.

L'extrait à l'acétone correspondait à 9,3 % du polymère obtenu et consistait en produits huileux de faible poids moléculaire.

L'extrait à l'éther correspondait à 43,3 % du polymère obtenu et consistait en un solide amorphe caoutchouteux ayant, dans les solutions de tétraline à 135 °C, une viscosité intrinsèque de 0,8 (correspondant à un poids moléculaire de 23 000).

L'extrait à l'heptane correspondait à 18,7 % du polymère obtenu et était constitué d'un solide en partie cristallin ayant une viscosité intrinsèque égale à 1 (correspondant à un poids moléculaire d'environ 32 000).

Le résidu après ces extractions correspondant à 30,6 % du polymère total et était constitué par un solide fortement cristallin, pulvérulent, ayant une viscosité intrinsèque de 2,7, ce qui correspond à un poids moléculaire d'environ 150 000.

Exemple 6. — Dans un autoclave d'acier inoxydable 18/8 de 2150 cm³ de capacité, on a introduit 600 cm³ d'un solvant (mélange heptano-isocane) contenant 11,4 g d'aluminium triéthyle. On a ajouté 325 g de propylène et chauffé le mélange jusqu'à 60 °C; on a ensuite admis dans l'autoclave 3,6 g de tétrachlorure de titane dissous dans 50 cm³ de solvant. La température s'est élevée spontanément en quelques minutes jusqu'à 113 °C, puis elle a décliné lentement. Quand la température a atteint 80 °C, on a ajouté 1,8 g de tétrachlorure de titane dissous dans 50 cm³ d'essence. On a constaté une légère nouvelle augmentation de température. On a mis l'autoclave en agitation pendant deux heures environ, puis on l'a refroidi à 60 °C et on a laissé échapper les gaz résiduels.

L'agent polymérisant a été décomposé par introduction dans l'autoclave de 150 cm³ de méthanol. Après agitation pendant quelques minutes, le produit de la réaction, constitué par une masse imprégnée d'essence et de méthanol, a été retiré. Le produit a été dilué dans l'éther et traité à l'acide chlorhydrique pour éliminer la plus grande partie des substances anorganiques, puis on l'a coagulé au méthanol et filtré. On a ainsi obtenu 230 g d'un produit solide blanc dont le point de ramollisse-

ment est d'environ 130-140 °C. Le rendement en polypropylène solide, par rapport au propylène introduit, a été de 87 %; le rendement par rapport au propylène transformé était supérieur à 95 %.

On a fractionné le polymère obtenu par extraction à chaud par des solvants en utilisant successivement de l'acétone, de l'éther diéthylique et du n-heptane.

L'extrait à l'acétone correspondait à 40,5 % du polymère obtenu et consistait en un solide amorphe caoutchouteux. Dans une solution de tétraline à 135 °C, il présentait une viscosité de 0,49 (correspondant à un poids moléculaire d'environ 11 000).

L'extrait à l'heptane correspondait à 24,4 % du polymère obtenu et était constitué d'un solide partiellement cristallin, de viscosité intrinsèque égale à 0,64. Le résidu après lesdits extraits s'élevait à 27,2 % du polymère obtenu et consistait en un solide pulvérulent fortement cristallin ayant un point de transition du premier ordre à environ 160 °C. Dans des solutions de tétraline à 135 °C, il présentait une viscosité intrinsèque de 1,77 (correspondant à un poids moléculaire d'environ 78 000).

Exemple 7. — On a introduit sous atmosphère d'azote, dans un autoclave agitateur de 1750 cm³ de capacité, deux billes d'acier, une fiole de verre contenant 13 g de tétrachlorure de titane et une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyle dans 500 cm³ de n-heptane. On a chauffé l'autoclave, sans le mettre en mouvement, jusqu'à 63 °C et l'on a alors introduit 230 g de propylène dans l'installation. Peu après, on a mis l'autoclave en mouvement, brisant ainsi la fiole. La température est alors montée spontanément en peu de temps jusqu'à 97 °C et retombée ensuite de nouveau à 85 °C. On a maintenu l'autoclave en agitation pendant dix heures environ. Les gaz n'ayant pas réagi ont été évacués et on a pompé du méthanol dans l'autoclave.

On a alors purifié le polypropylène de la manière habituelle; on a obtenu 20 g de polymère, ce qui correspond à une transformation de 89 % du monomère employé.

L'extrait à l'acétone correspondait à 15,1 % du polymère obtenu et était constitué de produits huileux.

L'extrait à l'éther correspondait à 33 % du polymère obtenu et consistait en un solide caoutchouteux amorphe ayant une viscosité intrinsèque de 0,53.

L'extrait à l'heptane correspondait à 22,1 % du polymère obtenu et était constitué par un solide partiellement cristallin ayant une viscosité intrinsèque de 0,65.

Le résidu demeurant après ces extractions cor-

respondait à 30,3 % du polymère obtenu et était constitué par un solide cristallin ayant une viscosité intrinsèque de 1,73 dans des solutions de tétraline à 135 °C.

Exemple 8. — On a introduit, dans un autoclave à agitation de 2 080 cm³ de capacité, deux billes d'acier, une ampoule de verre contenant 17 g de tétraiodure de titane et une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyle dans 500 cm³ d'heptane.

On a chauffé l'autoclave à 71 °C et à cette température on a introduit 150 g de propylène; peu après, on a mis l'autoclave en mouvement, provoquant ainsi la rupture de la fiole. La température est montée spontanément en peu de temps jusqu'à 100 °C et est ensuite retombée à 90 °C. On a maintenu l'autoclave en mouvement pendant environ six heures, puis on a laissé échapper les gaz n'ayant pas réagi, opérant ensuite comme décrit dans les exemples précédents.

On a ainsi obtenu 184 g de polymère de propylène que l'on a fractionné par extraction à chaud avec des solvants.

L'extrait à l'acétone correspondait à 20,4 % du polypropylène obtenu et consistait en des produits huileux de bas poids moléculaire.

L'extrait à l'éther correspondait à 22,7 % du polymère obtenu et était constitué par un solide amorphe ayant, dans des solutions de tétraline à 135 °C, une viscosité intrinsèque de 0,43.

L'extrait à l'heptane correspondait à 22 % du polymère obtenu et consistait en un solide partiellement cristallin ayant une viscosité intrinsèque de 0,73.

Le résidu demeurant après ces extractions correspondait à 35 % du polymère obtenu et était constitué par un solide pulvérulent fortement cristallin, ayant une viscosité intrinsèque de 2,16.

Exemple 9. — Dans un petit broyeur à boulets (ou mieux dans un broyeur oscillant à boulets), équipé pour les traitements en atmosphère d'azote d'une contenance de 150 cm³, on a placé 30 cm³ d'huile Diesel obtenue par synthèse Tropsch, purgée d'air, distillée avec du sodium et totalement neutralisée par hydratation, et 17,5 g d'aluminium triéthyle et 11,7 g de tétrachlorure de zirconium; on a broyé énergiquement durant vingt-quatre heures. Il s'est produit une suspension noire, épaisse, qui a été mélangée avec 1 litre de la même huile Diesel et introduite sous azote dans un autoclave-brasseur de 5 litres. Ensuite on a introduit à la température ambiante 590 g de propylène, on a mis l'agitateur en mouvement et on a chauffé à 80°. En cinquante heures, la pression initiale de 23 atm est tombée 14,2 atm. On a alors arrêté la réaction qui n'était pas encore entièrement terminée. On a laissé refroidir et on a laissé détendre le propylène en excès; on a récupéré 190 g de propylène. Le contenu de l'autoclave consistait

en une bouillie noire épaisse qui, après addition d'acétone et aspiration à l'air, est devenue incolore. Les résidus du catalyseur ont été extraits par réchauffement avec de l'acide chlorhydrique alcoolique. Après nouveau lavage à l'acétone et séchage, on a obtenu 400 g d'un polypropylène blanc, floconneux, que l'on a pu facilement comprimer en feuilles et transformer en « peau » à la calandre.

Exemple 10. — Dans un autoclave de 435 cm³ on a introduit, sous atmosphère d'azote, deux billes d'acier, une ampoule de verre contenant 4,7 g de tétrachlorure de zirconium et une solution de 5,7 g d'aluminium triéthyle dans 100 cm³ de n-heptane. Maintenant l'autoclave immobile, on l'a chauffé à 73 °C et à cette température on a injecté 106 g de propylène dans l'autoclave que l'on a peu après mis en mouvement. On a maintenu l'agitation pendant quinze heures à des températures de 80 à 85 °C, puis on a introduit du méthanol par pompage; on a retiré le produit de la réaction et on l'a purifié en opérant comme dans les exemples précédents. On a ainsi isolé 22 g de polypropylène que l'on a fractionné à chaud par des solvants.

L'extrait à l'acétone correspondait à 60,4 % du polymère obtenu et était constitué par des produits semi-solides de faible poids moléculaire.

L'extrait à l'éther correspondait à 11,6 % du polymère obtenu et consistait en un solide amorphe ayant une viscosité intrinsèque de 0,49.

L'extrait à l'heptane correspondait à 13,85 % du polymère obtenu et était constitué par un solide partiellement cristallin ayant une viscosité intrinsèque de 0,94.

Le résidu, après ces extractions, correspondait à 14,3 % du polymère obtenu et consistait en un solide fortement cristallin de viscosité intrinsèque égale à 2.

Exemple 11. — Dans un autoclave de 435 cm³ on a introduit 110 cm³ d'essence contenant 5,7 g d'aluminium triéthyle, ainsi que 97 g de propylène. On a ensuite chauffé l'autoclave à 62° et on a ajouté 3,6 g d'acétylacétonate de chrome dissous dans 50 cm³ de benzène anhydre. Il s'est produit une légère augmentation spontanée de température; deux heures plus tard on a ajouté de nouveau 3,6 g d'acétylacétonate de chrome. On a maintenu l'agitation de l'autoclave pendant dix heures tout en conservant une température comprise entre 80 et 90 °C.

En opérant comme dans les exemples précédents on n'a obtenu que de faibles quantités de produits solides cristallins.

Exemple 12. — Dans un autoclave de 435 cm³ préalablement vidé d'air, on a introduit, sous atmosphère d'azote, une solution de 5,7 g d'aluminium triéthyle dans 50 cm³ de n-heptane. Puis on a introduit dans l'installation 118 g de propy-

lène et l'on a chauffé en agitant jusqu'à une température de 180 °C. A cette température, on a injecté dans l'autoclave, sous pression d'azote, une solution de 4,3 g de VCl_4 dans 50 cm³ de n-heptane. On a agité l'autoclave à des températures comprises entre 80 et 83 °C et, après ce temps, on a introduit du méthanol par pompage. On a ensuite purifié le polymère en opérant comme dans les exemples précédents.

On a ainsi obtenu 77 g d'un polypropylène solide que l'on a fractionné par extraction à chaud par des solvants.

L'extrait à l'acétone correspondait à 10 % du polymère obtenu et était constitué de produits huileux à bas poids moléculaire.

L'extrait à l'éther correspondait à 45,2 % du polymère obtenu et était constitué d'un solide caoutchouteux amorphe ayant une viscosité intrinsèque de 0,82 (correspondant à un poids moléculaire d'environ 24 000) dans des solutions de tétrahydrofur à 75 °C.

L'extrait à l'heptane correspondait à 16,4 % du polymère obtenu et était constitué par un solide partiellement cristallin de viscosité intrinsèque de 1,31 (poids moléculaire d'environ 43 000).

Le résidu restant après ces extractions correspondait à 23,2 % du polymère obtenu et consistait en un solide fortement cristallin ayant une viscosité intrinsèque de 1,93 (poids moléculaire d'environ 85 000).

Exemple 13. — Dans un autoclave de 2 150 cm³, on a introduit sous atmosphère d'azote 10 g d'un mélange contenant 50 % de $MoCl_5$ et 50 % de $MoCl_3$, et une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyle dans 500 cm³ de n-heptane.

On a ensuite ajouté 365 g de propylène, on a chauffé l'autoclave à 100 °C et on l'a maintenu sous agitation à cette température pendant environ vingt heures. On a évacué le propylène n'ayant pas réagi, on a extrait de l'autoclave le produit de la réaction et on l'a purifié par traitement au méthanol et à l'acide chlorhydrique.

Après évaporation des solvants, on a obtenu 115,3 g de polypropylène que l'on a fractionné par extraction à chaud par des solvants. L'extrait à l'acétone correspondait à plus de 90 % du produit total et était constitué de produits huileux de bas poids moléculaire.

Le résidu après extraction à l'acétone était formé d'environ 50 % d'un polypropylène non cristallisable, susceptible d'extraction à l'éther, le reste étant un polypropylène qui apparaissait comme cristallin aux rayons X.

Exemple 14. — On a introduit 275 g de propylène et 530 cm³ d'essence contenant 15,6 g d'aluminium tripropyle dans un autoclave de 2 150 cm³ que l'on a ensuite chauffé à 170 °C; on a ensuite ajouté 3,6 g de tétrachlorure de titane dissous dans

l'essence. La température est montée spontanément à 95 °C; puis, lorsqu'elle est redescendue à 80 °C, on a procédé à une nouvelle addition de 1,8 g de tétrachlorure de titane. On a ensuite mis l'autoclave sous agitation pendant quatre heures en maintenant la température à 80 °C. En opérant comme dans l'exemple 6, on a obtenu 209 g de polymère solide. Le polymère purifié non fractionné commence à ramollir à 140 °C. Le rendement est de 76 % du propylène introduit et supérieur à 95 % du propylène transformé.

L'extrait à l'acétone correspondait à 7,1 % du polymère obtenu et consistait en produits huileux de faible poids moléculaire.

L'extrait à l'éther correspondait à 32,4 % du polymère obtenu et était constitué d'un produit amorphe caoutchouteux ayant une viscosité intrinsèque de 0,9.

L'extrait à l'heptane correspondait à 19,1 % du polymère obtenu et consistait en un solide partiellement cristallin de viscosité intrinsèque égale à 0,95.

Le résidu restant après ces extractions correspondait à 41,4 % du polymère obtenu et était constitué par un produit solide pulvérulent, apparaissant comme fortement cristallin à l'examen aux rayons X et ayant une viscosité intrinsèque de 4,6 et un point de ramollissement d'environ 180 °C.

Les propriétés mécaniques des échantillons de tels produits sont, en accord avec leur viscosité plus élevée, meilleures que celles des produits obtenus par le mode opératoire de l'exemple 6.

Exemple 15. — On a introduit 310 g de propylène et 500 cm³ d'essence contenant 12 g de monochlorure d'aluminium diéthyle, dans un autoclave de 2 150 cm³ que l'on a chauffé à 60 °C.

On a ajouté deux doses de respectivement 3,6 et 1,8 g de $TiCl_4$ dissous dans l'essence. La réaction s'est développée comme indiqué aux exemples précédents.

Le produit de la réaction consistait en 248 g de polypropylène solide blanc. Le rendement était de 80 % du propylène introduit et d'environ 95 % du propylène transformé.

L'extrait à l'acétone, constitué par des produits huileux, correspondait à 95 % du polymère obtenu.

L'extrait à l'éther, constitué par un solide amorphe caoutchouteux, correspondait à 44 % du polymère obtenu et avait une viscosité intrinsèque de 0,4.

L'extrait à l'heptane correspondait à 16,4 % du produit polymère obtenu et était constitué par un solide partiellement cristallin ayant une viscosité intrinsèque de 0,78.

Le résidu restant après ces extractions correspondait à 14,4 % du produit obtenu, avait une viscosité intrinsèque de 1,53 et apparaissait comme fortement cristallin à l'examen aux rayons X.

Exemple 16. — Dans un autoclave de 435 cm³ on a introduit une solution de 8,2 g de zinc diéthylo dans 100 cm³ de n-heptane. Puis on a introduit 115 g de propylène et l'on a chauffé sous agitation à 62 °C. A cette température, on a injecté dans l'autoclave une solution de 3,8 g de tétrachlorure de titane dans 20 cm³ de n-heptane.

On a ensuite mis l'autoclave en agitation pendant six heures environ, à des températures comprises entre 60 et 70 °C. Après ce temps, on a évacué les gaz n'ayant pas réagi, introduit dans l'autoclave du méthanol par pompage et retiré le produit de la réaction. La purification a été réalisée, à la manière qui a déjà été décrite, par un traitement à chaud par l'éther et l'acide chlorhydrique suivi d'une coagulation complète du polymère par le méthanol.

Après filtration et séchage sous vide à chaud, on a obtenu 16 g de polypropylène que l'on a ensuite soumis à une extraction à chaud par des solvants.

L'extrait à l'acétone, consistait en produits huileux de bas poids moléculaire et correspondait à 41 % du polymère obtenu. L'extrait à l'éther, correspondant à 20 % du polymère obtenu, était constitué par un produit amorphe ayant une viscosité intrinsèque 0,23.

L'extrait à l'heptane correspondait à 20 % du polymère obtenu et était constitué par un solide partiellement cristallin de viscosité intrinsèque 0,41.

Le résidu restant après ces extractions correspondait à 19,45 % du polymère obtenu et consistait en un solide pulvérulent cristallin de viscosité intrinsèque 1,22.

Exemple 17. — Sous atmosphère d'azote, on a mélangé, dans un autoclave à agitateur, 17,5 g de bore-triéthyle-hydrure de sodium dans 200 cm³ de toluène (obtenu par chauffage, dans le toluène, d'hydrure de sodium avec du bore triéthyle jusqu'à dissolution de l'hydrure de sodium) et 7,5 g de chlorure de titane. On a ensuite introduit sous pression 500 g de propylène, chauffé à 70-80° et agité. En trente heures, la pression est tombée de 20 atm à 11 atm. On ensuite opéré comme dans l'exemple 9. Le résultat a été le même.

Exemple 18. — Comme dans l'exemple 9, on a broyé énergiquement pendant trente-six heures, 23 g d'un alliage de magnésium-aluminium de composition Mg₃Al₂ (grossièrement broyé) dans 100 cm³ d'hexane avec 8,8 g de tétrachlorure de titane. Après ce temps, on n'a plus pu déceler de traces de TiCl₄ dans les échantillons de la solution clarifiée. La suspension gris-noir du catalyseur a ensuite été traitée, comme dans l'exemple 9, avec du propylène. A partir de 790 g de propylène, on a retiré, en plus de 130 g de propylène inchangé, 660 g d'un polypropylène genre matière plastique, semblable à celui obtenu d'après les exemples 1

ou 9.

Exemple 19. — Dans un autoclave de 2 150 cm³ on a introduit 320 g d'un mélange de propylène-propane (contenant 15 % de propane) et une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyle dans 500 cm³ d'essence. On a chauffé le mélange à 71 °C et on y a ajouté 3,6 g de tétrachlorure de titane dissous dans 50 cm³ d'essence. La température est montée spontanément à 103 °C puis est redescendue lentement. Après environ une heure, on a de nouveau ajouté 1,8 g de tétrachlorure de titane dissous dans l'essence et on a observé un nouveau léger accroissement de température. Trois heures environ après la première addition de tétrachlorure de titane, on a admis du méthanol dans l'autoclave et on a laissé échapper les gaz n'ayant pas réagi. Le produit de la réaction, purifié comme dans l'exemple 6, consistait en 200 g d'un polymère solide blanc. Les rendements étaient de 73 % du propylène introduit et de 93 % du propylène transformé. Le polypropylène obtenu a présenté des propriétés pratiquement identiques à celles du polymère obtenu à partir du propylène pur.

Exemple 20. — De faibles quantités d'éthylène contenues dans le propylène montrent que l'éthylène ne trouble pas la polymérisation. On a cependant constaté que l'éthylène polymérise plus rapidement que le propylène.

En utilisant dans les exemples 3, 4 et 5 un propylène contenant 5 % d'éthylène, on a constaté que les gaz résiduels de la polymérisation sont appauvris en éthylène. Cependant les caractéristiques des produits finals ne sont que légèrement modifiées. Aux rayons X, ils continus de montrer la structure typique du polypropylène, même s'ils sont accompagnés d'une quantité de substances amorphes supérieures à celles contenues dans les polymères obtenus à partir de propylène exempt d'éthylène.

Exemple 21. — On a tout d'abord procédé comme dans l'exemple 1, mais on a en outre maintenu dans l'autoclave une pression partielle de 1 à 3 atm d'éthylène en reliant l'autoclave avec un réservoir d'éthylène sous pression et en réglant prudemment la soupape. On a de préférence contrôlé la composition de la phase liquide par prélèvement de petits échantillons et analyse du gaz. Dans le liquide, il doit se trouver une quantité d'éthylène égale à quelques pour cents du propylène, car l'éthylène polymérise plus rapidement que le propylène. Dans ce cas également, on a obtenu un polymère solide, qui peut être pressé en feuilles, dont les propriétés sont à peu près intermédiaires entre celles du polyéthylène et du polypropylène.

Exemple 22. — 50 cm³ d'huile Diesel, 3,5 g de monochlorure d'aluminium diéthylo et 44 g de tétrachlorure de titane ont servi de catalyseur. On

a dissous le catalyseur sous azote dans 2,5 l d'huile Diesel: on a introduit ensuite, à la pression atmosphérique, un mélange gazeux, bien séché et purgé d'oxygène, de 12 vol % de propylène et de 88 vol % d'éthylène. On a chauffé à 70° environ et on a élevé progressivement la température à 90° en huit heures. Sous forme de poudre fine il s'est séparé un polymère insoluble, le contenu du récipient à agitation devenant alors progressivement plus épais. Après huit heures de réaction, on a arrêté l'opération et après filtrage on a obtenu 168 g d'une matière plastique solide incolore, ayant sensiblement les propriétés du polyéthylène, mais dans laquelle du propylène était sûrement polymérisé en même temps, comme le montre le spectre infrarouge (fig. 2). Sur cette figure 2 on a représenté, côte à côte dans la gamme 1302 cm^{-1} l'absorption d'un polymère obtenu de la même manière à partir d'éthylène seul, et l'absorption d'un polymérisat mixte conforme au présent exemple. A l'endroit indiqué par une croix, le polymérisat mixte comporte une bande d'absorption supplémentaire, caractéristique de la ramification méthyle. On retrouve également cette bande d'absorption dans le polyéthylène de haute pression pour lequel on a établi qu'il comporte un certain degré de ramification. La même conclusion, à savoir qu'il se produit, en présence de polyéthylène, un polymérisat mixte, peut résulter d'un examen minutieux du bilan des matières, en récupérant, par refroidissement à basse température, les gaz sortant de l'appareil de réaction. Il est alors facile de constater que 10 % environ de propylène ont dû être introduits dans le polymérisat par la polymérisation.

Exemple 23. — Dans un autoclave de 2 150 cm^3 , on a introduit une solution de 114 g d'aluminium triéthyle dans 500 cm^3 d'essence. On a ajouté ensuite 267 cm^3 de propylène et l'on a chauffé l'autoclave à 68 °C: puis on a introduit dans l'autoclave une solution de 6,8 g d'isoprène dans 100 cm^3 d'essence. Peu après on a ajouté 3,6 g de tétrachlorure de titane dans 50 cm^3 d'essence. On a noté une élévation de température d'environ 10 °C. On a procédé ensuite à deux additions supplémentaires de tétrachlorure de titane. Six heures environ après le début de la réaction, on a décomposé le catalyseur avec 100 g de méthanol et on a laissé échappé les gaz résiduels. Le polymère obtenu a été purifié comme dans l'exemple 6; on a obtenu 225 g d'un produit solide blanc correspondant à une transformation de 82 % de la totalité des oléfines et diolefines présentes. Le produit absorbe le brome et il a une cristallinité plus faible que les polymères obtenus dans les mêmes conditions à partir de propylène seul.

Exemple 24. — On a procédé comme dans l'exemple 1, mais en remplaçant le propylène par

une quantité égale de butylène α ou une fraction d'hydrocarbure en C_4 riche en butylène α . Extérieurement, le poly-n-butylène obtenu ressemble au polypropylène, mais il est cependant un peu plus mou.

Exemple 25. — Dans un autoclave de 435 cm^3 on a introduit 85 g de 1-butène (qualité industrielle Philips) et 160 cm^3 d'essence contenant 5,7 g d'aluminium triéthyle. On a chauffé l'autoclave à 81 °C et on a ajouté 1,8 g de tétrachlorure de titane dissous dans 35 cm^3 d'essence. Il s'est produit une élévation spontanée de température de quelques degrés.

Après environ une heure, on a ajouté une nouvelle quantité de tétrachlorure de titane dissous dans l'essence: il s'est produit une augmentation spontanée de température d'environ 10 °C. On a porté l'autoclave sous agitation pendant quelques heures à une température de 90-93 °C.

En opérant comme dans les exemples précédents, on a obtenu 10 g d'un produit solide blanc se ramollissant à 110 °C et apparaissant comme cristallin aux rayons X. Le résidu de l'extraction à l'éther correspondait à 46 % du polymère obtenu et avait une viscosité intrinsèque de 1,44 cm^3/g calculée d'après des mesures analogues à celles décrites à l'exemple 6.

Exemple 26. — Dans un autoclave de 2 150 cm^3 , on a introduit 291 g d'un mélange de 2-butène-1-butène (à 70 % de 1-butène) et 400 cm^3 d'essence contenant 11,4 g d'aluminium triéthyle. On a ensuite chauffé l'autoclave à 71 °C et ajouté 3,6 g de tétrachlorure de titane dissous dans l'essence: la température s'est élevée à 77 °C.

Après deux heures, on a procédé à une nouvelle addition de 3,6 g de tétrachlorure de titane. L'autoclave a été mis en agitation pendant quelques heures à des températures de 80 à 85 °C. En opérant comme dans les exemples précédents, on a obtenu 86 g d'un produit solide blanc. Ledit produit présentait des caractéristiques semblables à celles décrites dans l'exemple 25 et se ramollissait à 125 °C. A partir de ce produit, on a facilement obtenu des fibres par extrusion sous pression d'azote dans une filière à des températures voisines du point de ramollissement. Ces fibres ont une résistance mécanique du même ordre que les fibres obtenues à partir de polypropylène et elles ont une plus grande élasticité.

Le polymère brut obtenu a été fractionné par extraction à chaud avec des solvants. L'extrait à l'acétone correspondait à 14 % du polymère obtenu. Il était constitué de produits huileux à faible poids moléculaire.

L'extrait à l'éther correspondait à 35,5 % du polymère obtenu et était constitué d'une masse solide amorphe caoutchouteuse avec une viscosité intrinsèque de 0,35 (correspondant à un poids mo-

léculaire d'environ 7 000).

Le résidu de l'extraction à l'éther a pu être totalement extrait à chaud par le n-heptane. Il était constitué d'une masse solide hautement cristalline ayant un point de fusion de 125 °C et une viscosité intrinsèque de 1,02 (correspondant à un poids moléculaire de 33 000).

Exemple 27. — On a d'abord préparé un mélange catalyseur à partir de 250 cm³ d'huile Diesel, 17,1 g d'aluminium triéthyle et 4,75 g de tétrachlorure de titane et on a introduit ce mélange, en même temps que 1390 g d'isobutylène, dans un autoclave-agitateur de 5 litres rempli d'azote. On a ensuite chauffé à 40° et la pression, qui était de 5 atm à ce moment, a été augmentée de 4 atm d'éthylène. L'absorption d'éthylène a commencé immédiatement avec une hausse spontanée de la température jusqu'à 55°. On a maintenu une pression partielle de 4 atm d'éthylène. Après six heures au total, 143 g d'éthylène avaient été absorbés. On a alors fermé la soupape de l'alimentation en éthylène et on a continué d'agiter jusqu'à faire tomber la pression à 5 atm. Ensuite, on a laissé refroidir et on a détendu l'isobutylène en excès. Il restait dans l'autoclave une bouillie, tout d'abord encore teintée de noir, qui a été mélangée, aspirée et lavée à fond à l'acétone. On a ensuite opéré comme dans l'exemple 9. On a finalement obtenu 216 g de polymères, c'est-à-dire que 60 g environ d'isobutylène ont dû être simultanément introduits par polymérisation dans le polymère comme le montre la photo infrarouge du polymérisat mixte, qui diffère beaucoup de celle d'un polyéthylène pur.

Exemple 28. — Dans un flacon de 550 cm³ comportant un agitateur mécanique, une pipette d'égouttage et un réfrigérateur à reflux, on a introduit, sous atmosphère d'azote, 45 g de 1-pentène et une solution de 5,7 g d'aluminium triéthyle dans 250 cm³ d'heptane. L'ensemble a été chauffé à 50 °C et, à cette température, on a fait égoutter dans le flacon une solution de 3,8 g de tétrachlorure de titane dans 20 cm³ de n-heptane. On a tout d'abord observé une élévation spontanée de la température jusqu'à 70 °C. On a maintenu la masse en agitation pendant trois heures à cette température, puis on a décomposé au méthanol les composés organo-métalliques présents.

Le polymère obtenu a été purifié comme dans les exemples précédents et l'on a recueilli ainsi 16,5 g de polymère que l'on a extrait à chaud par des solvants.

L'extrait à l'acétone correspondait à 47,3 % du polymère obtenu et était constitué par des produits huileux.

L'extrait obtenu à l'acétate d'éthyle correspondait à 44,3 % du polymère obtenu et consistait en un produit amorphe caoutchouteux.

L'extrait à l'éther correspondait à 7,9 % du polymère obtenu et était constitué par un polymère solide apparaissant comme hautement cristallin sous l'examen aux rayons X.

Exemple 29. — Dans un flacon de 500 cm³ comportant un agitateur, on a chauffé à reflux, sous atmosphère d'hydrogène, 25 g de 1-hexène dissous dans 29 g d'hexane contenant 5,7 g d'aluminium triéthyle. On a ensuite ajouté 1,8 de tétrachlorure de titane dissous dans l'hexane et on a fait bouillir le mélange à reflux pendant cinq heures. Après refroidissement, on a traité la solution obtenue avec du méthanol puis avec de l'acide chlorhydrique dilué et on a finalement évaporé à siccité. Le polymère formé correspondait à une transformation supérieure à 50 % de l'hexane employé. Ce polymère est soluble dans l'essence et dans l'éther mais très peu soluble dans le méthanol. La portion insoluble dans le méthanol présente des propriétés visco-élastiques très prononcées.

Exemple 30. — Dans un autoclave de 2 150 cm³, on a introduit, sous atmosphère d'azote, une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyle dans 400 cm³ de n-heptane et 250 g de styrène monomère. On a chauffé l'autoclave à 68 °C et, à cette température, on a injecté, sous azote, dans l'autoclave, une solution de tétrachlorure de titane dans 50 cm³ d'heptane. Après trois heures, pendant lesquelles on a maintenu la température entre 68 et 70 °C, on a injecté dans l'autoclave une solution de 3,8 g de tétrachlorure de titane dans 50 cm³ d'heptane.

Six heures après la première addition de tétrachlorure de titane, on a introduit dans l'autoclave 100 cm³ de méthanol par pompage, puis on a retiré le produit de la réaction qui se présentait sous la forme d'un liquide visqueux contenant une fine poudre en suspension.

On a traité ensuite la masse de réaction avec de l'acide chlorhydrique pour mettre en solution les produits anorganiques présents. Par addition d'une grande quantité de méthanol, on a coagulé un polymère qui a été filtré et traité à l'acétone, acide du fait de la présence d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions le polystyrène amorphe et les impuretés anorganiques éventuellement présentes sont mises en solution.

Le résidu restant après ce traitement à l'acétone a été séché à chaud sous vide. On a ainsi obtenu 30 g de polystyrène constitué par une poudre blanche apparaissant comme très cristalline lors de l'examen aux rayons X.

Le polystyrène cristallin obtenu a un poids moléculaire supérieur à 2 300 000 (calculé à partir des mesures de viscosité faites dans le benzène à 25 °C), une densité de 1,08 et un point de transition du premier ordre supérieur à 210 °C.

Les solvants utilisés dans la purification et la

polymérisation ont été condensés ensuite sous vide à chaud pour les ramener à un faible volume et on les a finalement traités au méthanol. Puis on a précipité le polymère amorphe, on l'a isolé par filtration et séché à chaud sous vide. On a ainsi obtenu 50 g d'un polymère amorphe solide de poids moléculaire supérieur à 10 000.

Exemple 31. — On a introduit dans un autoclave de 2 150 cm³, 11,4 g d'aluminium triéthyle dissous dans 500 cm³ de n-heptane et 91 g de styrène. On a ajouté ensuite 282 g de propylène et on a chauffé l'autoclave à 62 °C. A cette température et sous pression d'azote, on a injecté dans l'autoclave 3,8 de tétrachlorure de titane dissous dans 40 cm³ d'heptane. La température s'est spontanément élevée à 100 °C et est ensuite retombée lentement à 72 °C; à ce dernier point, on a procédé à une seconde addition de 3,8 g de tétrachlorure de titane dans 40 cm³ d'heptane. Six heures environ après le début, on a évacué les gaz n'ayant pas réagi et on a récupéré 24 litres (ramenés aux conditions normales) de propylène.

On a alors introduit du méthanol par pompage dans l'autoclave et on a purifié à la manière usuelle le polymère obtenu.

On a recueilli 290 g d'un polymère solide blanc qui a été fractionné successivement à l'acétone bouillant, à l'éther éthylique et au n-heptane.

L'extrait à l'acétone, correspondant à 14,6 % de la totalité du polymère obtenu, consistait en produits huileux de bas poids moléculaire.

L'extrait à l'éther correspondait à 32,3 % du polymère obtenu et était un solide amorphe d'apparence caoutchouteuse.

L'extrait au n-heptane (19,3 % du total) était un solide devenant plastique à 90 °C. Le résidu de l'extraction, savoir 32,3 % de la totalité du polymère obtenu, était un solide pulvérulent dont l'analyse aux rayons X a révélé qu'il contenait du polypropylène cristallin.

Les spectres ultra-violetts des solutions, dans le n-heptane, des fractions obtenues par extraction à l'éther et au n-heptane, ont indiqué la présence de cycles aromatiques. Les extraits à l'éther et au n-heptane contenaient donc un copolymère propylène-styrène.

Ces copolymères des oléfines α de structure linéaire régulière de la tête à la queue sont des produits nouveaux qui, suivant leur composition et leurs poids moléculaires, peuvent présenter les propriétés les plus diverses qui les rendent aptes à de nombreuses applications dans les domaines des élastomères et de la matière plastique.

Exemple 32. — On a d'abord opéré comme dans l'exemple 22, mais en traitant le mélange d'huile Diesel et de catalyseur avec 250 cm³ de 1-vinylcyclohexène-4) [produit de la dimérisation thermique du butadiène]. Ensuite, on a introduit de

l'éthylène pur. Extérieurement, l'opération s'est déroulée comme une fabrication de polyéthylène, mais l'absorption de l'éthylène s'est effectuée sensiblement plus lentement. Après neuf heures, il s'était formé 120 g d'un polymère ayant extérieurement l'aspect du polyéthylène, mais dans lequel, d'après les résultats de l'analyse à l'infrarouge, une fraction non exactement déterminable de vinylcyclohexène avait été introduite par polymérisation. Ceci peut être aisément constaté par le fait qu'une feuille pressée, avec des polymères, d'une épaisseur de 120-140 μ donne à 658 cm⁻¹, une bande d'absorption infrarouge qui ne se retrouve pas dans le spectre infrarouge des polymères obtenus de la même manière avec de l'éthylène pur. Cette bande est caractéristique de la double liaison dans l'anneau ou cycle du cyclohexane. Que cette absorption infra-rouge ne provienne pas de l'action d'un reste de vinylcyclohexène dissous, est démontré par le fait que la photo infrarouge du polymérisat ne présente pas les bandes très caractéristiques du groupe vinyle. On se trouve donc en présence d'un authentique polymérisat mixte de beaucoup d'éthylène avec un peu de vinylcyclohexène. Par rapport aux polyéthylènes purs, fabriqués selon des procédés analogues, le polymère mixte a une solidité ou résistance nettement plus forte et une température de ramollissement plus élevée. Il est possible que, dans une faible mesure, il forme un réseau par des points établis par les chaînes latérales non saturées de cyclohexène.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour la polymérisation d'oléfines comportant au moins trois atomes de carbone dans la molécule, en particulier des oléfines α de formule générale :



dans laquelle R est un alcoyle, cycloalcoyle ou aryle, tel que propylène, 1-n-butène, 1-n-hexène et styrol, leurs mélanges entre eux et éventuellement avec de l'éthylène, ledit procédé consistant fondamentalement en ce que les oléfines sont polymérisées en présence de catalyseurs obtenus par la réaction de composés de métaux appartenant aux sous-groupes des quatrième à sixième groupes du système périodique, y compris le thorium et l'uranium, avec des métaux, des alliages, des hydrures métalliques ou des composés organiques de métaux des premier à troisième groupes du système périodique.

2° Dans un tel procédé les caractéristiques complémentaires suivantes prises séparément et dans toutes leurs combinaisons possibles :

a. Comme composés des métaux des sous-groupes des quatrième à sixième groupes du système périodique, on utilise des composés du titane, du zirco-

nium, du chrome, du vanadium et du molybdène;

b. Comme composés des métaux appartenant aux groupes 4 à 6 du système périodique, on utilise ceux de la formule générale :



dans laquelle R' et R'' sont des radicaux hydrocarbures, en particulier des alcoyles, et où R''' est un radical hydrocarbure, hydrogène, halogène ou un groupe alcoxy;

c. Comme composés des métaux des premier au troisième groupes du système périodique, on emploie ceux répondant à la formule générale :



où A est un métal alcalin, M l'aluminium ou le bore, R' et R'' des radicaux hydrocarbures, en particulier des alcoyles, et X et Y des radicaux hydrocarbures ou de l'hydrogène;

d. Comme composés des métaux des premier au troisième groupes du système périodique, on utilise des composés organiques du magnésium ou du zinc;

e. Pour 1 mol de composé des métaux des sous-groupes des quatrième à sixième groupes du système périodique, y compris le thorium et l'uranium, on utilise de 1 à 12 mol du composé organo-métallique;

f. On utilise comme catalyseurs, des produits de réaction d'aluminium alcoyles, en particulier l'aluminium triéthyle, avec des composés du titane, notamment le tétrachlorure de titane;

g. On utilise des alcoyles métalliques ayant des radicaux alcoyles qui contiennent plus de deux atomes de carbone, et de préférence autant d'atomes de carbone que l'oléfine à polymériser;

h. La polymérisation s'effectue à des températures comprises entre 20 et 150°, de préférence entre 50 et 100°;

i. On opère sous des pressions élevées, allant jusqu'à 30 atm;

j. On opère en phase liquide, en utilisant le catalyseur en présence d'un solvant, de préférence dans l'oléfine liquide elle-même ou dans sa solution dans un solvant inerte;

k. On ajoute à l'aluminium alcoyle de l'alcool isopropylique, de préférence dans la proportion de 1 mol d'alcool pour 1 mol d'aluminium alcoyle;

l. On réunit, dans un solvant, un mélange finement divisé ou une solution, des composés d'un métal appartenant aux sous-groupes des quatrième à sixième groupes du système périodique, y compris le thorium et l'uranium, et un mélange finement divisé, ou une solution dans un solvant d'un métal des premier au troisième groupes du système périodique;

m. On prépare le catalyseur en présence d'une oléfine, de préférence l'oléfine à polymériser, en particulier sous une concentration élevée;

n. On maintient une température de 50 à 100° par exemple, pour laquelle l'allongement ou l'extension de la chaîne du composé métal-alcoyle s'effectue à une vitesse bien supérieure à sa séparation de celle-ci;

o. Le mélange ou la solution, du composé du métal appartenant aux sous-groupes des quatrième à sixième groupes du système périodique dans un solvant inerte ou dans l'oléfine à polymériser, est ajouté peu à peu de préférence en continu au composé organo-métallique au cours de la polymérisation;

p. Le mélange, ou la solution, des composés du métal des sous-groupes des quatrième à sixième groupes du système périodique, est, aussi bien que la solution du composé organo-métallique, ajouté peu à peu, de préférence en continu, pendant la polymérisation;

q. On part de mélanges d'oléfines du type $CH^2 = CHR$ et $CHR' = CH''$, par exemple d'un mélange de 1-butène et de 2-butène, et l'on ne polymérise que l'oléfine α , par exemple le 1-butène, par l'action sélective des catalyseurs de polymérisation;

r. Après décomposition des combinaisons organo-métalliques, on fractionne, à l'aide d'un solvant, les mélanges de polymères obtenus, lesdites fractions contenant des polymères de structures stériques différentes et de poids moléculaires différents;

s. On sépare les parties amorphes du produit par des solvants, tels que l'éther éthylique, l'éther isopropylique et le tétrahydrofurane, sans faire foisonner dans une proportion importante les parties cristallines de poids moléculaire élevé;

t. Pour ladite séparation, on utilise des solvants qui ne font pas gonfler ou foisonner les polymères hautement cristallins, et qui ont un point d'ébullition inférieur à 150°C, de préférence des éthers aliphatiques, des hydrocarbures paraffinés, tels que par exemple n-heptane, iso-octane, des essences légères de type non-aromatique, ou des hydrocarbures chlorés, tel que le tétrachlorure de carbone;

u. L'extraction des parties amorphes s'effectue par des solvants, comme l'éther éthylique, à partir des produits de polymérisation déjà mis en forme, par exemple à partir de fils de polymérisat.

3° A titre de produits industriels nouveaux les polymères obtenus par le procédé ci-dessus et ayant les caractéristiques suivantes prises séparément ou en toutes combinaisons possibles :

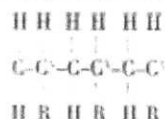
a. Polymères à tête-queue, linéaires pour leur plus grande partie, non ramifiés, d'oléfines avec au moins trois atomes de carbone, en particulier des oléfines α de formule générale :



où R est un alcoyle, cycloalcoyle ou aryle, comme

le propylène, 1-n-butène, 1-n-pentène, 1-n-hexène et le styrol, leurs mélanges entre eux et ou avec des éthylènes, lesdits polymères ayant un poids moléculaire supérieur à 10 000:

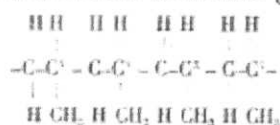
b. Polymères solides d'oléfines ayant un poids moléculaire moyen supérieur à 20 000, composés de macromolécules à suite régulière de groupes CH_2 - et CHR - en chaînes longues linéaires, et correspondant à la formule structurelle générale :



où les atomes de carbone asymétriques de la chaîne principale (C^{N}) ont, au moins pour de grandes longueurs de la molécule, la même configuration stérique, les polymères ayant de ce fait une tendance prononcée à la cristallisation;

c. Polymères amorphes, linéaires pour leur plus grande partie, non ramifiés, d'oléfines ayant un poids moléculaire moyen de plus de 2 000, dans lesquels les atomes de carbone asymétriques des deux configurations stériques ont une répartition statistique le long de la chaîne principale:

d. Propylènes polymères ayant un poids moléculaire supérieur à 20 000, composés de macromolécules à suite régulière de groupes CH_2 - et de groupes $\text{CH}-\text{CH}_3$ en chaînes longues, linéaires, correspondant à la formule structurelle générale :



où les atomes de carbone asymétriques de la chaîne principale (C^{N}) ont, au moins pour de grandes longueurs de la molécule, la même configuration stérique, lesdits polymères ayant de ce fait une tendance prononcée à la cristallisation;

e. Propylènes polymères ayant à l'état cristallin une structure régulière probablement spiraloïdiforme qui correspond à l'état étiré, à une période d'identité de 6,4 Å ou à un multiple de cette valeur;

f. Polypropylènes solubles dans l'éther bouillant, ayant un poids moléculaire allant de plus de 2 000 jusqu'à environ 45 000, une densité inférieure à 0,90 et des propriétés visco-élastiques du type d'un élastomère non vulcanisé;

g. Polypropylènes insolubles dans l'éther bouillant, mais insolubles dans le n-heptane, ayant un poids moléculaire compris entre environ 45 000 et 100 000 et en partie cristallin, conservant leur cristallinité jusqu'au-dessus de 100 °C et ne dispa-

raissant qu'au-dessus de 150 °C, et se comportant, à des températures sous lesquelles une partie de leur cristallinité a disparu, comme des élastomères et ne devenant visqueux et liquides qu'à des températures encore plus élevées;

h. Polypropylènes ayant un poids moléculaire supérieur à 100 000, une densité comprise entre 0,90 et 0,97 et une cristallinité élevée et susceptibles d'être filés en fils à des températures supérieures à 150 °C;

i. Polypropylènes contenant des quantités telles d'éthylène polymérisé ou d'autres oléfines polymérisées qu'elles ne modifient pas sensiblement leurs propriétés;

j. Polymères du 1-n-butène qui sont cristallins, facilement filables, extensibles à froid; possédant de bonnes propriétés d'isolement, très flexibles, et ayant une grande résistance à la traction et une grande extensibilité élastique;

k. Polymères amorphes du 1-n-butène solubles dans l'éther bouillant;

l. Polyoléfines linéaires comportant dans la formule générale, une chaîne aliphatique R à plus de deux atomes de carbone, très élastiques et dont les molécules s'orientent lors de l'allongement;

m. Styrols ayant des points d'ébullition d'au moins 200 °C et une cristallinité élevée;

n. Copolymères d'oléfines α du type $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ entre elles ou avec d'autres hydrocarbures vinyliques, et ayant une certaine cristallinité.

4° Les produits industriels obtenus par utilisation des polymères ci-dessus et notamment les suivants :

a. Fils de polypropylènes ayant, après étirage ou allongement à froid, des charges de rupture s'élevant jusqu'à plus de 30 kg/mm² et simultanément des allongements de rupture de 30 à 40 % ou davantage;

b. Fils de polypropylènes ayant, après étirage ou allongement à froid, une résistance mécanique de plus de 40 à 70 kg/mm², une grande élasticité et une grande résistance à l'usure et utilisables comme fibres textiles;

c. Produits, en particulier des feuilles, des fibres, des fils et autres matières plastiques, composés de polyoléfines ou contenant des polyoléfines obtenus par les procédés et à partir des produits ci-dessus définis.

Société dite :

MONTECANI (SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA ANONIMA) et M. KARL ZIEGLER,

Par représentation :

HARLÉ & LÉCROPIER.

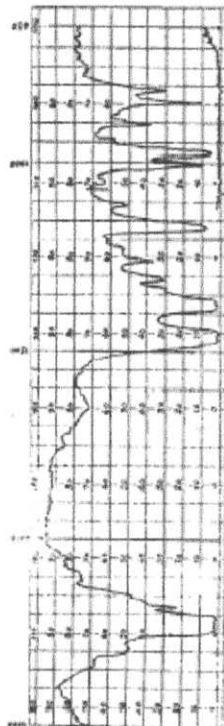


Fig. 1.

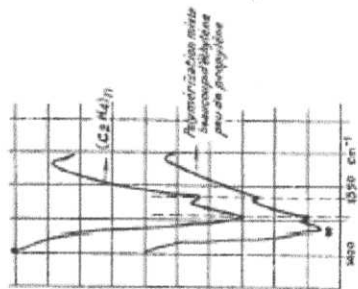


Fig. 2.

N° 1.138.290

Società d'ite: Montecatini
(Società Generale per l'Industria Mi
e Chimica Anonima) et M. Zieg

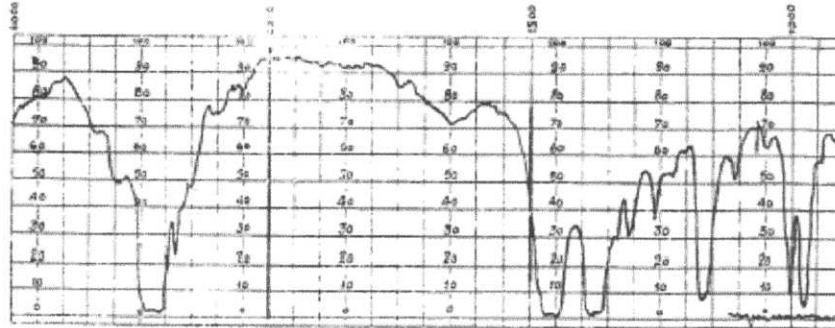


Fig. 1.

été dite : Montecatini
érale per l'Industria Mineraria
a Anonima) et M. Ziegler

Pl. unique

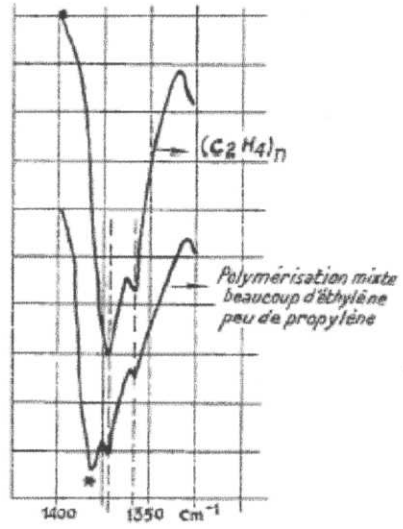
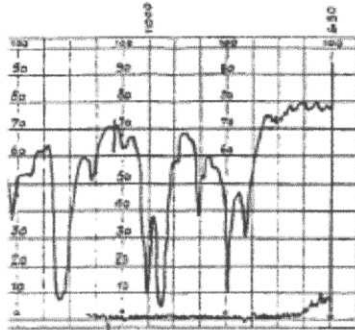


Fig. 2.