

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

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 1.139.806

Classification internationale :

C 08 f

U.73 + U.73/A

Procédé de polymérisation sélective d'alpha-oléfines en polymères cristallins ou amorphes.

Société dite : MONTECATINI (SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA ANONIMA) et M. KARL ZIEGLER résidant en Italie.

Demandé le 30 novembre 1955, à 14^h 36^m, à Paris.

Délivré le 18 février 1957. — Publié le 5 juillet 1957.

(2 demandes déposées en Italie au nom de Société dite : MONTECATINI (Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica) : brevet, le 3 décembre 1954; brevet additionnel, le 16 décembre 1954.)

La présente invention concerne un procédé de polymérisation sélective d'hydrocarbures non saturés en polymères cristallins ou amorphes ou en mélanges constitués, en majeure partie, par de tels polymères. Elle se rapporte plus particulièrement à la polymérisation sélective d'alpha-oléfines répondant à la formule générale :



dans laquelle R correspond à un radical aliphatique saturé, à un radical alicyclique ou aromatique, prises séparément ou en mélange entre elles ou en mélange avec de faibles quantités d'autres monomères polymérisables. Dans le brevet français demandé le 6 juin 1955 pour « Procédé de polymérisation d'oléfines, polymères obtenus et leurs applications », on a décrit de nouveaux polymères d'hydrocarbures non saturés, essentiellement du type linéaire tête queue, ainsi qu'un procédé pour leur fabrication. Comme il résulte de ce qui est mentionné dans ladite demande de brevet, on obtient ainsi des mélanges de polymères linéaires tête queue avec des ramifications qui ne sont, dans l'ensemble, pas plus longues que R et qui contiennent des polymères cristallins et amorphes en proportions variables. Lesdits polymères ont des propriétés très différentes suivant leur structure stérique et leur poids moléculaire. Les polymères amorphes ont des propriétés de viscosité élastique qui se situent entre celles d'un liquide à forte viscosité et celle d'un élastomère non vulcanisé et non cristallisable, tandis que les polymères solides hautement cristallins peuvent être orientés par étirage et forment des fibres de valeur.

Les mélanges, ainsi obtenus, de polymères linéaires tête queue de constitution amorphe ou cristalline, avec ramifications inférieures ou égales à R, sont uniques en leur genre. Comme le montre leurs spectres en infra-rouge, les deux types de polymères

sont linéaires. C'est ainsi, par exemple, que les polypropylènes, que l'on se propose de fabriquer conformément à la présente invention, qu'ils soient du type cristallin ou du type amorphe, ont des spectres en infra-rouge qui sont totalement différents des spectres en infra-rouge des polypropylènes connus comportant des ramifications plus longues que R. Jusqu'à présent, on ne connaissait qu'un seul exemple de polymère vinylique existant aussi bien sous forme amorphe que sous forme cristalline, à savoir les éthers polyvinyliques décrits par Schildknecht et ses collaborateurs [Ind. Eng. Chem. Vol. 40 (1948), p. 2104 et vol. 41 (1949), p. 1998 et 2098]. Ces éthers polyvinyliques sont totalement différents des produits de polymérisation conformes à la présente demande.

Pour se représenter plus facilement les conditions stériques, on peut dessiner la chaîne principale des atomes de carbone en zig zag sur une surface plane. Il faut alors admettre deux orientations différentes pour chacun des groupes R liés à un atome de carbone asymétrique, selon que le groupe R se trouve au-dessus ou au-dessous du plan. Lorsque tous les groupes R sont d'un même côté du plan, les atomes de carbone asymétriques de la chaîne principale ont alors, au moins pour de grandes longueurs de molécule, la même configuration stérique, et l'on obtient alors des polyoléfines extraordinairement régulières dans leur construction et ayant une forte tendance à la cristallisation. Cette hypothèse a été confirmée par analyse aux rayons X. On désignera sous le nom de « polymères isotactiques » de tels polymères à construction régulière, susceptibles d'être obtenus sous forme cristalline. Lorsque au contraire, les atomes de carbone asymétriques des deux configurations stériques, c'est-à-dire ceux de la configuration l — et ceux de la configuration d — sont répartis statis-

tiquement le long de la chaîne carbonée principale, ce qui est en général le cas pour tous les polymères vinyliques antérieurement connus, et lorsque le substituant R est beaucoup plus grand que l'atome d'hydrogène, les polymères sont amorphes et non cristallisables. De tels polymères seront désignés sous le nom de « polymères non isotactiques ».

La représentation des chaînes dans un plan n'a été indiquée que dans un but explicatif. En fait, dans le cas des polymères isotactiques, les chaînes principales n'ont pas une structure planaire mais une structure hélicoïdale, dans laquelle le pas de la spirale correspond à un nombre déterminé d'atomes de carbone, en général trois. Dans de tels cas, toutes les liaisons entre les groupes R et la chaîne principale sont inclinées du même angle par rapport aux plans perpendiculaires à l'axe de l'hélice.

Les polymères à chaînes isotactiques ont une tendance à cristalliser même lorsqu'ils ont un poids moléculaire relativement faible, par exemple de 1 000 et au-dessus. En plus, de cette capacité de cristallisation, les polyoléfines isotactiques ont également une densité plus élevée, un point de fusion et un point de ramollissement plus élevés et une solubilité plus faible, que les produits non isotactiques de même poids moléculaire. Le point de fusion des polymérisats cristallins baisse en général avec la longueur des groupes R linéaires. Lorsque ces groupes R, c'est-à-dire les chaînes latérales, atteignent une longueur sensible par rapport à l'écartement des atomes de carbone dans la chaîne principale, et lorsqu'ils ont une grande mobilité, ils contrarient la formation de cristaux. D'autre part, les polymérisats dans lesquels l'orientation des chaînes latérales par rapport à la chaîne principale présente une répartition statistique sont toujours des produits amorphes.

Les polymères amorphes et cristallins d'hydrocarbures non saturés ainsi décrits sont, conformément au brevet cité ci-dessus, obtenus par polymérisation des monomères, avec utilisation de catalyseurs qui sont préparés à partir d'une combinaison des métaux des groupes latéraux des 4^e et 6^e groupes du système périodique, y compris le thorium et l'uranium, par réaction avec une combinaison organique des métaux des 2^e et 3^e groupes du système périodique et qui contiennent, au moins superficiellement, des liaisons entre groupes alcoyles et métaux polyvalents. Les combinaisons catalytiques des métaux des groupes latéraux des 4^e à 6^e groupes du système périodique sont des combinaisons des métaux lourds, titane, zirconium, hafnium, thorium, vanadium, tantale, niobium, chrome, molybdène, tungstène, et uranium, qui peuvent présenter plusieurs valences.

Les combinaisons organiques des métaux des 2^e et 3^e groupes du système périodique comprennent les combinaisons du béryllium, du magnésium,

du zinc, du cadmium ou d'autres métaux du 3^e groupe du système périodique. Ces métaux sont liés à des radicaux alcoyles ou alcoxy identiques ou différents ou à des atomes d'halogène.

Conformément au brevet déjà cité, on obtient des catalyseurs particulièrement actifs en présence d'hydrocarbures libres non saturés; la préparation en est, en général, réalisée en présence de solvants.

Jusqu'à présent, on ne savait pas diriger le processus de polymérisation décrit, de manière à obtenir, soit principalement ou exclusivement des polyoléfines ayant une succession régulière de groupes CH₂ et de groupes CHR en longues chaînes droites, dans lesquelles les atomes de carbone asymétriques de la chaîne principale ont, au moins pour de grandes longueurs de la molécule, la même configuration stérique (polymères de structure isotactique) avec une forte tendance à la cristallisation, soit principalement ou exclusivement des polymères oléfiniques amorphes dans lesquels les atomes de carbone asymétriques des deux configurations stériques ont une répartition statistique le long de la chaîne principale (polymères de structure non isotactique).

Or, on a trouvé, conformément à la présente invention, qu'en choisissant d'une manière appropriée divers facteurs physiques et éventuellement chimiques précisés ci-après, on peut orienter sélectivement la polymérisation des oléfines alpha soit exclusivement ou principalement vers la formation de polymères à structure isotactique, soit principalement ou exclusivement vers celle de polymères de structure non-isotactique, soit vers celle de mélanges en proportions désirées des deux types de polymères.

Les facteurs physiques à prendre en considération sont les suivants :

1^o État d'agrégation du catalyseur, en particulier des combinaisons de métaux lourds utilisés pour sa fabrication;

2^o Degré de dispersion du catalyseur dans le solvant pendant la polymérisation;

Ces deux facteurs sont essentiels pour diriger la polymérisation.

Quant aux facteurs chimiques, qui sont importants dans la mesure où ils agissent ou même déterminent les facteurs physiques, ce sont les suivants :

3^o Valence du métal lourd dans la combinaison de ce métal utilisée pour la fabrication du catalyseur;

4^o Nature des substituants liés au métal lourd;

5^o Nature des substituants des combinaisons ou composés organo-métalliques.

Suivant le choix fait pour l'un ou plusieurs des facteurs ci-dessus, la polymérisation est orientée soit dans le sens de l'obtention de polymères à structure isotactique, soit dans celui de la fabrication de polymères non isotactiques.

Pour préparer des polyoléfines principalement

ou exclusivement à constitution cristalline et à structure isotactique, il faut utiliser des catalyseurs solides, de préférence cristallins et, pour la préparation de ces derniers, utiliser de préférence des composés cristallins de métaux lourds. Par exemple, on part de bichlorure ou de trichlorure de titane solide cristallisé et on règle la fabrication du catalyseur de telle manière qu'il soit formé d'éléments solides contenant au moins superficiellement des liaisons sur les composés organo-métalliques. La réaction doit être conduite de telle sorte que l'on détruise le moins possible la structure cristalline initiale des composés de métaux lourds.

D'autre part, pour préparer des polyoléfines principalement ou exclusivement de constitution amorphe et de structure non isotactique, on doit utiliser des catalyseurs liquides ou dissous pour la fabrication desquels on part, soit également de composés liquides ou dissous de métal lourd des 4^e à 6^e groupes latéraux, soit, de composés solides du métal lourd en veillant à ce qu'ils passent en solution lors de la fabrication du catalyseur. On part par exemple du tétrachlorure de titane liquide en veillant que la réduction s'effectue dans des conditions telles qu'il ne se forme pas du tout ou qu'il se forme seulement des quantités aussi faibles que possible d'éléments cristallins.

En outre, le degré de dispersion des catalyseurs est important pour l'orientation de la polymérisation. On a constaté qu'avec des catalyseurs grossièrement dispersés, l'on obtient des polyoléfines principalement ou essentiellement à constitution cristalline et à structure isotactique et qu'avec des catalyseurs finement dispersés, on obtient des polyoléfines principalement ou exclusivement à constitution amorphe et à structure non isotactique.

On a constaté d'autre part que les catalyseurs décrits dans le brevet cité ci-dessus peuvent être divisés en fractions dont celles contenant des éléments grossièrement dispersés ou plus cristallins constituent des catalyseurs servant à la polymérisation d'hydrocarbures non saturés en polymères principalement ou exclusivement isotactiques et cristallins; au contraire, les fractions contenant des éléments plus finement divisés et moins cristallins donnent, dans la polymérisation d'hydrocarbures non saturés, essentiellement ou exclusivement des polymères amorphes non cristallisables de structure non isotactique.

La finesse de dispersion des catalyseurs peut être diminuée à la manière connue, en vue de l'obtention de polymères cristallins isotactiques, par exemple en séparant les éléments finement dispersés par filtration, décantation, sédimentation, centrifugation, flottation ou autres méthodes et en utilisant seulement par exemple les éléments plus grossièrement dispersés retenus sur le filtre.

Pour la fabrication de polyoléfines principalement

ou exclusivement, de constitution amorphe et à structure non isotactique, on peut, d'autre part, utiliser des catalyseurs dont le degré de dispersion a été augmenté en séparant le catalyseur obtenu en ses éléments grossiers et fins par filtration, décantation, sédimentation, flottation et autres procédés et en utilisant seulement les particules fines pour la polymérisation.

Alors qu'un catalyseur non fractionné, conforme au brevet cité, peut donner un mélange quelconque indéterminé de polymères cristallins et amorphes, on peut, conformément à la présente invention et en fractionnant le catalyseur, par exemple par filtration de la solution contenant le catalyseur à travers des plateaux filtrants à pores relativement petits, en deux fractions différentes dont le résidu de filtration servira à l'obtention de polymérisats principalement à constitution cristalline et à structure isotactique et dont le filtrat conviendra pour la préparation de polymérisats principalement ou exclusivement à constitution amorphe et à structure non isotactique. A cet effet, on utilise de préférence des filtres, par exemple des plateaux de verre ou de céramique poreux, dont les pores ont de 5 à 15 microns.

On a indiqué dans le tableau I ci-après, les résultats de polymérisations par des catalyseurs obtenus à partir de tétrachlorure de titane ou de vanadium et d'aluminium triéthyle, ces catalyseurs ayant été une fois non fractionnés et une autre fois fractionnés par filtration en résidu grossièrement dispersé et en filtrat finement dispersé. Le tableau montre que le catalyseur non fractionné donne un polymérisat de propylène constitué pour 47,8 % par des éléments cristallins alors que, par fractionnement on obtient, d'une part, un résidu conduisant à une teneur plus élevée (environ 54 %) en polymères cristallins et, d'autre part, un filtrat fournissant un polymérisat totalement amorphe.

TABLEAU I

Pourcentage de polymérisats cristallins dans des polyoléfines obtenues par polymérisation d'oléfines en présence de catalyseurs non fractionnés ou fractionnés, préparés à partir de tétrachlorures de métal lourd et d'aluminium triéthyle.

Catalyseur	TiCl ₄	VCl ₄
Hydrocarbure polymérisé ...	Propylène	Styroï
Catalyseur non fractionné ...	47,8 %	—
Catalyseur fractionné :		
Résidu de filtration	53,7 %	68 %
Filtrat	Totalement amorphe %	Totalement amorphe %

Lorsque l'on dilue à nouveau le résidu de filtration dans un liquide inerte et qu'on le filtre, on obtient un résidu de filtration qui donne, à la polymérisation, un produit à forte teneur en éléments cristallins, et un filtrat qui fournit, à la polymérisation, un polymérisat contenant peu de produits cristallins.

On peut également obtenir un catalyseur à fort degré de dispersion en mettant en suspension le catalyseur, préparé à la manière habituelle, dans un solvant de l'oléfine à polymériser et ce, de telle manière qu'il se forme une suspension trouble. Par des opérations mécaniques ou physiques, on en sépare ensuite la partie grossièrement dispersée du catalyseur; cette partie peut être utilisée pour la préparation de polymérisats cristallins. La suspension contenant les particules restantes, qui sont uniquement colloïdales, convient à la préparation de polymérisats amorphes non isotactiques.

Une disposition supplémentaire essentielle permettant d'agir sur la polymérisation dans le sens de l'obtention de polymérisats cristallins consiste à utiliser, comme matière première pour la fabrication des catalyseurs, un composé insoluble de métal lourd, dans lequel ledit métal lourd présente une valence plus faible que la valence maximum qui peut être attribuée à ce métal d'après sa place dans le système périodique.

D'autre part, la quantité de polymérisats amorphes dans les produits de polymérisation augmente lorsque, pour la préparation du catalyseur, on utilise un composé de métal lourd, dans lequel ledit métal présente une valence élevée et en particulier la valence maximum qui correspond à sa place dans le système périodique.

Lorsque l'on prépare un déclencheur de polymérisation en utilisant un composé du titane ayant une valence assez faible, on peut par exemple partir de bichlorure ou de trichlorure de titane solide pulvérisé et micro-cristallin, le mettre en suspension dans un hydrocarbure et y ajouter un composé métallalcoyle, tel que le chlorure d'aluminium triéthyle ou d'aluminium diéthyle, puis chauffer le mélange de 50 à 90 °C. Si l'on part de trichlorure de titane, le mélange réactionnel conserve la même teinte violette que le trichlorure de titane lui-même. On obtient un catalyseur qui oriente la polymérisation d'hydrocarbures non saturés essentiellement dans le sens de la formation de produits de polymérisation de nature cristalline. La quantité de polymères isotactiques contenue dans le produit obtenu est en général d'autant plus élevée que le trichlorure de titane utilisé pour la fabrication du catalyseur était plus pur, c'est-à-dire que sa teneur en tétrachlorure de titane et en ses produits d'oxydation et d'hydratation était plus faible.

On peut remplacer le trichlorure de titane dans l'exemple ci-dessus par du bichlorure de titane qui convient également bien à la préparation de cata-

lyseurs pour un procédé conduisant essentiellement à des polymères cristallins d'alpha-oléfines.

Par contre, le tribromure de titane, malgré sa valence plus faible et son état d'agrégation cristallin solide fournit de plus grandes quantités de polymères non isotactiques que le trichlorure de titane. Ceci tient au fait que le tribromure est assez soluble dans l'hydrocarbure utilisé. Par suite, lorsqu'il réagit avec le composé organo-métallique, il se dissout au moins en partie dans ledit hydrocarbure et le catalyseur formé par une réaction du tribromure de titane dissous avec le métal alcoyle, ne se distingue pas sensiblement des catalyseurs qui sont obtenus à partir d'halogénures de valence plus élevée, liquides ou solubles.

Lorsqu'on l'on part de composés de métal lourd dans lesquels le métal lourd a une valence élevée, notamment sa valence maximum, par exemple de tétrachlorure de titane liquide, on obtient dans le produit de polymérisation, même en l'absence d'agents dispersants, une plus faible quantité de polymères isotactiques. Si le polymérisat contient encore des éléments cristallins et isotactiques, ceci s'explique par le fait que l'on admet que, dans le précipité solide noir qui se forme lors de la réaction du tétrachlorure de titane avec la combinaison organo-métallique, il se produit une combinaison de titane à valence plus faible, qui a au moins en partie une structure cristalline.

Le tétrabromure de titane se comporte comme le tétrachlorure de titane, en donnant des polymères en partie amorphes et en partie cristallins. Le point de fusion relativement élevé du tétrabromure de titane reste sans effet car, dans les conditions de la réaction, ledit tétrabromure se dissout totalement dans le solvant utilisé. Cette situation est confirmée par l'examen du tableau II ci-après qui montre l'influence de l'halogène lié au composé du métal lourd, l'halogène étant lié au métal lourd aussi bien à valence élevée qu'à valence faible. Le tableau indique les proportions de polymères cristallins obtenus dans la polymérisation du propylène par des catalyseurs préparés en faisant réagir de l'aluminium triéthyle avec un trihalogénure ou un tétrahalogénure de titane.

TABLEAU II

Propylène	TiCl ₄	TiBr ₄	TiI ₄
Trihalogénure.....	85 %	44 %	10 %
Tétrahalogénure.....	47,8 % (39,4)	42 %	40 %

On voit ainsi que, lorsqu'on utilise le bromure et l'iodure comme composés de métal lourd, le passage de 4 à 3 pour la valence de ce métal n'entraîne

pas une augmentation de la cristallinité du produit de polymérisation parce que, dans ces cas, le degré de dispersion du catalyseur dans le milieu de réaction est essentiel. Ainsi le catalyseur obtenu à partir de triiodure de titane donne des quantités plus faibles de polymères cristallins que les catalyseurs provenant du tétraiodure de titane car le catalyseur obtenu à partir du triiodure de titane est plus finement réparti dans le milieu réactionnel que celui obtenu à partir du tétraiodure de titane. Dans le cas du tribromure et du tétrabromure de titane, les divers facteurs s'équilibrent, de sorte que la proportion de substances cristallisées dans le produit de polymérisation est sensiblement la même dans les deux cas. On peut également agir sur le rapport des éléments amorphes aux éléments cristallins dans le polymérisat formé, au bénéfice des éléments cristallins, en utilisant des composés de métaux lourds des groupes latéraux des 4^e à 6^e groupes du système périodique, dans lesquels ledit métal a une valence plus faible que celle qu'il peut au maximum prendre du fait de sa position dans le système périodique. Il en est ainsi pour les composés du zirconium, du hafnium, du thorium, du vanadium, du niobium, du tantale, du chrome, du molybdène, du tungstène et de l'uranium, par exemple lorsque l'on utilise du trichlorure de vanadium, du trichlorure de zirconium ou du trichlorure de chrome, solides et cristallisés.

En outre, on obtient principalement ou exclusivement des produits de polymérisation amorphes lorsque, pour la fabrication des catalyseurs, on utilise des composés des métaux lourds mentionnés, dans lesquels la valence du métal est élevée et en particulier, atteint sa valeur maximum, par exemple le tétrachlorure ou l'oxytrichlorure de vanadium, le tétrachlorure de zirconium ou l'oxybichlorure de chrome. Les tableaux III et IV précisent ces résultats qui montrent l'influence du mode de préparation du catalyseur (à partir d'halogénures de métal lourd de différentes valences et d'aluminium triéthyle) sur le pourcentage de cristallinité des polymérisats obtenus à partir du propylène (tableau III) et du butène-1 (tableau IV).

TABLEAU III

VALENCE	Ti	Zr	V	Ce	MoCl ₂ /MoCl ₃
III.....	85	55	73	36,4	
IV.....	47,8	51,5	48		50
V.....			32,4		
VI.....				21	

TABLEAU IV

VALENCE	Ti	V
III.....	65	48,7
IV.....	51,5 (40)	27,6

Pour la préparation de catalyseurs convenant à la formation de polymères principalement cristallins, la forme de réalisation préférée de la présente invention, qui consiste à utiliser comme matière première un composé de métal lourd solide cristallin dans lequel le métal a une faible valence, présente de nombreux avantages par rapport aux autres procédés de fabrication de tels catalyseurs. Elle apporte en particulier la possibilité d'utiliser de plus faibles quantités de composés organo-métalliques, pour l'activation de la surface du catalyseur.

D'après le brevet cité plus haut, on peut utiliser un rapport de 1 à 12 molécules de composés d'aluminium pour une molécule de composés du titane. Dans les tableaux contenus dans la présente description, on emploie également, lors de l'utilisation de tétrachlorure de titane ou de composés correspondants d'autres métaux lourds à plus haute valence, un rapport moléculaire de 1/2,5 à 1/10 entre le composé du métal lourd et le composé d'aluminium alcoyle, tandis que, dans le cas du trichlorure de titane et de composés correspondants d'autres métaux lourds à valence plus faible, le rapport moléculaire est de 1/2 et au-dessous. On peut expliquer ce fait par l'hypothèse suivante au sujet du mécanisme de la réaction dans la préparation du catalyseur et dans la polymérisation des hydrocarbures non saturés avec le catalyseur.

Suivant la mise en œuvre préférée de la présente invention, le composé organo-métallique, tel que l'aluminium triéthyle, est dissous dans l'hydrocarbure non saturé à polymériser et le composé du métal lourd (par exemple le trichlorure de titane solide cristallin ou le tétrachlorure de titane liquide) est amené à réagir en présence de l'oléfine avec le composé organo-métallique. Suivant le composé de métal lourd utilisé, il se produit alors l'une des réactions suivantes :

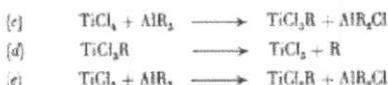


Ce processus réactionnel montre déjà par lui-même que, dans le second cas (utilisation du métal lourd dans sa valence plus élevée), la consommation d'aluminium alcoyle est double de ce qu'elle est

dans le premier cas, c'est-à-dire lors de l'utilisation d'un métal lourd sous sa valence plus faible. Pratiquement, la consommation en composés organométalliques est encore plus faible car, lors de l'utilisation du trichlorure de titane solide, la réaction se limite à la surface des cristaux dudit trichlorure de titane.

Un autre avantage tient à ce que la transformation conforme à l'équation (a) n'exige qu'une seule phase opératoire. Si au contraire on veut obtenir suivant l'équation (b) un catalyseur pour la polymérisation d'oléfines en polymères cristallins, le produit de la réaction obtenue doit être fractionné mécaniquement pour séparer la partie solide, au moins partiellement cristalline, du catalyseur obtenu, de la partie fortement dispersée du genre micellaire ou dissoute, car seule la fraction solide, avantageusement cristalline, convient pour la formation de polymères principalement ou exclusivement cristallins.

On obtient d'autre part des mélanges de polymères amorphes et cristallins des hydrocarbures non saturés en utilisant des catalyseurs non fractionnés obtenus à partir de composés de métal lourd de préférence solubles ou liquides tels que le tétrachlorure ou le tétrabromure de titane, le tétrachlorure de vanadium et autres composés analogues. Lors de la réaction de tels composés de métal lourd avec les combinaisons organométalliques, il se produit une modification de la valence du métal lourd dans le composé. Dans le cas du tétrachlorure de titane, cette modification de valence intervient suivant la réaction ci-après :



Les équations (b) et (c) se développent rapidement avec un fort dégagement de gaz, ce qui fait que le trichlorure de titane ou le produit de valence encore inférieure qui se produit ne peut pas exister sous la forme cristallisée. Toutes les méthodes de préparation de catalyseurs, dans lesquelles on empêche la formation de produits de réaction cristallisant facilement, aboutissent à des catalyseurs qui favorisent la formation de polymères amorphes.

Par ailleurs, les substituants sur le métal lourd sont importants pour l'orientation de la polymérisation. La nature chimique des anions ainsi que leur dimension moléculaire agissent sur la polymérisation, la proportion de polymérisats amorphes augmentant avec la dimension de l'anion lié au métal lourd.

Si l'on utilise, comme matière première, des combinaisons du titane contenant, au lieu ou à côté d'atomes halogènes, des groupes lyphiles

ou des groupes gênant la cristallisation, par exemple des groupes alcoxy ou hydroxyle, telles que des combinaisons de formule générale :



où n est un nombre de 1 à 4, on obtient, pour un nombre croissant des groupes lyphiles ou gênant la cristallisation lors de la réaction avec des composés organiques, des catalyseurs qui ont une structure moins régulière et un degré de dispersabilité plus élevé et qui, de ce fait, conduisent à la formation de polymères non isotactiques et amorphes. Ceci apparaît dans le tableau V qui indique le pourcentage de cristallinité dans des produits de polymérisation obtenus par polymérisation de propylène en présence de catalyseurs préparés à partir de composés du titane de valences différentes et de liaisons différentes avec l'aluminium triéthyle.

TABLEAU V

COMPOSÉS DU MÉTAL LOURD	ÉTAT D'AGGRÉGATION à la température ambiante	% D'ÉLÉMENTS CRISTALLINS dans le produit de polymérisation
TiCl ₄	Cristallin solide	80-99
TiCl ₃	— —	80-99
TiCl ₂	Liquide	40
TiCl ₂ (OR) ₂	—	35
TiCl(OR) ₃	—	10
Ti(OR) ₄	—	Trace
Ti(OH) ₄	Amorphe solide	—

D'après ce tableau, on constate qu'en utilisant le dichlorure de titane qui a d'ailleurs la valence la plus faible et qui est solide et cristallin, on obtient un produit de très haute cristallinité. On obtient à peu près les mêmes résultats avec le trichlorure de titane. Lorsque la valence croît, que l'état d'agrégat est remplacé par l'état liquide et que les atomes d'halogène sont remplacés par des groupes alcoxy ou hydroxyle, la proportion d'éléments cristallins diminue et celle d'éléments amorphes augmente dans le polymérisat. Avec l'acide orthotitanique ou les titanates tétraalcoylés, on obtient exclusivement des produits amorphes. On peut également favoriser la formation de produits de polymérisation amorphes en utilisant, pour la préparation des catalyseurs de polymérisation, des composés organiques des métaux des 2^e ou 3^e groupes du système périodique, par exemple des composés aluminium alcoyles, dans lesquels les groupes alcoyles ont de fortes propriétés lyphiles. La présence de tels groupes augmente

le degré de dispersion du catalyseur obtenu. On obtient, dans le solvant, des dispersions micellocolloïdales du catalyseur. Comme groupes lyophiles convenant à cet effet, on peut citer également les groupes alcoxy et, de plus, les radicaux alcoyles à chaînes de carbone relativement longues. De tels radicaux alcoyles doivent avoir plus de 4 atomes et, de préférence, de 6 à 16 atomes de carbone.

Les tableaux VI et VII montrent l'influence des groupes lyophiles dans les constituants organométalliques du catalyseur sur la formation de polymères respectivement cristallins et amorphes dans la polymérisation du propylène (tableau VI) et du butène-1 (tableau VII). Ces tableaux indiquent, comme précédemment, le pourcentage de produits cristallins.

TABLEAU VI

Propylène	TiCl ₃	TiCl ₂	TiCl ₄	Ti (OC ₄ H ₉) ₃ Cl ₂	Ti (OC ₄ H ₉) ₂ Cl	Ti (OC ₄ H ₉) _k	Ti (OH) _k
Al triéthyle	75	85	47,8	35,1	10	Traces	Traces
Al tripropyle		77,5	50,95		Ti (OC ₄ H ₉) _k 4 7%		
Al tributyle			30				
Al trihexyle		64	26,2				
Al trihexadécyle		59	16,2				

TABLEAU VII

Butène-1	TiCl ₃	TiCl ₄
Al triéthyle	65	46 (51,5)
Al tripropyle		36,8
Al tributyle	67,7	47,3

Le tableau VI montre que la proportion de polymères amorphes croît avec le nombre d'atomes de carbone dans le groupe alcoyle de l'aluminium trialcoyle. Alors qu'avec l'aluminium triéthyle l'on obtient les plus grandes proportions de polymères cristallins, ces proportions diminuent au fur et à mesure que la dimension du groupe alcoyle croît. Lorsqu'on utilise des aluminium alcoyles ayant des groupes alcoyles de longueur importante et des propriétés lyophiles élevées correspondantes, il ne se produit, lors de la réaction avec les composés de métal lourd, aucun précipité mais des solutions colloïdales. Les catalyseurs finement dispersés ne peuvent pas être séparés de ces dispersions par des moyens mécaniques tels que filtration ou autres.

Le tableau VI montre en outre que la tendance à la formation de catalyseurs non cristallins et le

dégré de dispersabilité de tels catalyseurs peuvent également être augmentés par l'emploi de composés de métal lourd présentant des groupes alcoxy de longueur importante. C'est ainsi que le bichlorure de dibutoxytitané donne lieu, même avec de l'aluminium triéthyle, à la formation d'un catalyseur qui fournit principalement des polymérisats amorphes d'hydrocarbures non saturés.

Le tableau VII indique que, dans la polymérisation d'alpha-oléfinés supérieures, tel que le butène-1, on retrouve, encore qu'elles soient affaiblies, les mêmes règles générales que celles observées au tableau VI dans la polymérisation du propylène. Il y a particulièrement lieu de remarquer que la formation de polybutènes cristallins est favorisée tout spécialement par la fabrication du catalyseur à partir d'un composé organo-métallique contenant des groupes butyle, de telle manière qu'avec de l'aluminium tributyle on obtient un polybutène d'un degré de cristallinité encore un peu plus élevé qu'avec l'aluminium triéthyle.

Enfin les tableaux VI et VII montrent l'influence de la valence du métal lourd.

Dans le tableau VIII ci-après, on constate que les influences, déjà visibles d'après le tableau VI, de la longueur de la chaîne alcoyle dans le composé aluminio-organique se rencontrent également pour des composés de métaux lourds autres que le titane. Ce tableau indique, en pourcentage, le degré de cristallinité de polymérisats obtenus à partir de propylène ou de butène-1 ou de cataly-

seurs préparés eux-mêmes à partir d'aluminium alcoyles présentant diverses longueurs de chaînes et de tétrachlorure de titane, de zirconium et de

vanadium ou de trichlorure de vanadium et de chrome.

TABLEAU VIII

	POLYMÉRISATION DU PROPYLÈNE					POLYMÉRISATION DE BUTÈNE-1
	TiCl ₄	ZrCl ₄	VCl ₄	VCl ₃	CrCl ₃	VCl ₄
Al triéthyle.....	47,8	51,5	48	32,4	36,4	27,8
Al tripropyle.....	50,95		41			
Al tridécyle.....		12			10	10
Al trihexadécyle.....	16,2			15		

Finalement, la polymérisation peut être orientée vers la préparation de polyoléfines à constitution principalement ou exclusivement amorphe, en utilisant des composés organo-métalliques contenant des atomes d'halogène à côté des groupes alcoyles. Ceci apparaît dans le tableau IX où sont reportés les résultats de la polymérisation du propylène quant à la proportion, en pourcentage, de substances cristallines, lorsque l'on utilise des catalyseurs qui ont été préparés à partir de trichlorure et de tétrachlorure de titane et de composés métalliques différents.

TABLEAU IX

	TiCl ₃	TiCl ₄
Al triéthyle.....	85	47,8
Dichlorure d'Al diéthyle.....	68 63,4	22,6

On peut expliquer comme suit l'influence de la nature et du mode de fabrication du catalyseur sur la polymérisation :

Dans la réaction d'un composé de métal lourd solide avec des composés organo-métalliques, il se produit des liaisons, au moins superficielles entre le métal lourd et les alcoyles des composés organo-métalliques. L'oléfine monomère, tout d'abord adsorbée, pénètre par la surface du catalyseur c'est-à-dire par le côté du métal lourd, dans la chaîne alcoyle et de ce fait, la chaîne alcoyle s'allonge. La chaîne paraffinique présente est moins adsorbée à la surface du catalyseur que l'oléfine

monomère et tend à se séparer de cette surface. De même une seconde, puis d'autres molécules du monomère sont adsorbées par la surface du catalyseur et imbriquées dans la chaîne du métal alcoyle. Si la seconde et les autres molécules du monomère qui sont adsorbées sont orientées de la même manière que la première molécule, on obtient un produit de polymérisation à structure régulière et ayant une forte tendance à la cristallisation. Il en est ainsi lorsque le catalyseur est lui-même solide et cristallin et présente une surface régulière, ce qui est le cas pour des catalyseurs obtenus par réaction de trichlorure de titane avec de l'aluminium triéthyle.

Si la seconde et les autres molécules du monomère ne sont pas orientées, on obtient un produit de polymérisation amorphe non cristallisable. La surface du catalyseur ne peut, à cause de sa structure amorphe, exercer aucune action d'orientation, par exemple lorsque le catalyseur est à l'état de dispersion micellaire dans un solvant et n'offre pas une « surface d'orientation » aux molécules du monomère.

Exemple 1. — TiCl₃ + Al(C₂H₅)₃ + propylène.

Dans un autoclave de 2150 cm³ on a introduit sous atmosphère d'azote deux billes d'acier, une fiole de verre contenant 7,2 g de dichlorure de titane et une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyle dans 500 cm³ d'heptane. On a ensuite chauffé l'autoclave à 82 °C et on a introduit à cette température 140 g de propylène pur, puis on a mis l'autoclave en mouvement pour briser la fiole et on a continué pendant environ dix heures à une température de 80 à 85 °C. On a ensuite laissé sortir les gaz et on a recueilli le propylène non-polymérisé.

Après avoir envoyé du méthanol dans l'autoclave

à l'aide d'une pompe, on a retiré le polymère sous forme d'une poudre blanche que l'on purifie par traitement à l'aide d'acides pour en éliminer les produits inorganiques présents. On a obtenu 115 g d'une poudre blanche, soit une conversion de 82 % du propylène utilisé.

Le polymère obtenu a été fractionné par extraction à chaud au moyen de solvants.

Les polymères huileux de faible poids moléculaire ainsi obtenus, soit 5,8 % du total, sont enlevés par extraction acétonique à chaud. L'extraction ultérieure au moyen d'éther chaud dissout une certaine quantité de polymère, correspondant à 8,3 % du polymère total, qui consiste en un polypropylène solide, amorphe aux rayons X, d'une viscosité intrinsèque de 0,47 à 135 °C en solution dans le tétrahydronaphtalène.

L'extraction à chaud par le *n*-heptane donne une fraction correspondant à 10,4 % du total; cette fraction est un polypropylène de viscosité intrinsèque 0,57 et qui, aux rayons X, montre une cristallisation de plus de 50 %. Le résidu de l'extraction qui correspond à 75 % du polymère total consiste en un polypropylène fortement cristallisé, de viscosité intrinsèque 1,86. Le polymère brut obtenu a donc une cristallinité d'au moins 80 %.

Exemple 2. — $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

On a introduit dans un autoclave de 435 cm³ une fiole de verre contenant 2 g de TiCl_3 dans 30 cm³ de *n*-heptane, avec une bille d'acier de 25 mm environ de diamètre pour briser le flacon au moment de mettre en route la polymérisation. On a introduit ensuite dans l'autoclave une solution de 5,7 g d'aluminium triéthyl dans 50 cm³ de *n*-heptane, sous atmosphère d'azote, et on a chauffé l'autoclave jusqu'à 70 °C. A ce moment, on a admis 103 g de propylène liquide et aussitôt après on a mis l'autoclave en mouvement pour briser la fiole contenant TiCl_3 .

On a noté une légère augmentation de température pendant que la pression diminuait lentement mais d'une manière continue. Après six heures au cours desquelles la température a été maintenue entre 80 et 90 °C et quand on n'a plus noté de diminution de pression, on a envoyé dans l'autoclave, à l'aide d'une pompe, 50 cm³ de méthanol pour décomposer le catalyseur, puis on a évacué les gaz résiduels contenant 10 litres (à 0° et sous 760 mm de mercure) de propylène. On a retiré de l'autoclave une masse compacte solide qui a été purifiée, comme décrit dans l'exemple précédent, au moyen de méthanol puis au moyen d'acide chlorhydrique concentré, en même temps qu'on a fait gonfler la masse au moyen de toluène bouillant. On a ensuite coagulé le produit au moyen de méthanol, on a filtré et lavé au méthanol, puis séché en chauffant sous vide.

On a obtenu 82 g de polymère, ce qui correspond

à une conversion de 79,6 % du propylène utilisé. Ce polymère était constitué principalement (85 %) de polypropylène cristallisé, que l'on a pu séparer des produits non cristallisés (15 %) par extraction au moyen de solvants.

La portion amorphe est entièrement soluble dans l'acétone; la plus grande portion, soluble dans l'éther chaud, possède un point de ramollissement de 100 °C, une viscosité intrinsèque de 0,685 et un poids moléculaire d'environ 18.000. La portion cristallisée, insoluble dans l'heptane chaud, possède un point de ramollissement de 165 °C, une viscosité intrinsèque de 2,39, et un poids moléculaire d'environ 120.000.

Exemple 3. — $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

Dans un autoclave oscillant de 500 cm³ muni d'une chemise pour la circulation d'huile de chauffage, avec dispositif de réglage pour maintenir la température constante à un degré près, on a introduit sous atmosphère d'azote 0,98 g de TiCl_3 et 220 cm³ de *n*-heptane-anhydre. On a fait le vide et on a saturé le solvant de propylène pur (98,5 %) sous une pression de mercure supérieure de 1000 mm à la pression atmosphérique, en portant en même temps la température de l'intérieur de l'autoclave à 70 °C. On a maintenu l'autoclave en mouvement à 70 °C pendant 90 minutes. Sous pression de propylène, on a ajouté alors une solution de 1 cm³ d'aluminium-triéthyl dans 30 cm³ de *n*-heptane. On a entretenu alors une charge continue de propylène gazeux pendant une période de quatre heures, sous une pression constante de mercure supérieure de 1000 mm à la pression atmosphérique.

Deux heures environ après l'addition de l'aluminium-triéthyl on a pu noter que la vitesse de polymérisation correspondait à peu près à une adsorption de 11,5 g de propylène par heure et par gramme de TiCl_3 . Après ce délai, on a enlevé le produit et on l'a purifié comme à l'habitude. On a ainsi obtenu 42 g de propylène-polymère d'une teneur élevée en produit cristallisé (environ 80 %).

Exemple 4. — $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

On a chargé l'autoclave de l'exemple précédent, sous atmosphère d'azote, au moyen de 1,5 g de TiCl_3 et d'une solution de 3,25 g d'aluminium-triéthyl dans 250 cm³ de *n*-heptane. On a mis ensuite l'autoclave en mouvement et on l'a maintenu pendant quatre heures à 70 °C. On a alors remplacé l'azote par du propylène en saturant de solvant sous une pression constante de mercure supérieure de 1000 mm à la pression atmosphérique. L'autoclave a été maintenu en mouvement pendant quatre heures en entretenant une charge constante de propylène sous la pression indiquée. Au bout de deux heures, la vitesse de polymérisation correspond à l'adsorption de 11,4 g de propylène par heure et par g de TiCl_3 . La quantité et la struc-

ture du polymère obtenu correspondent à celles obtenues dans l'exemple précédent.

Exemple 5. — $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3 +$ propylène.

Dans un autoclave oscillant de 435 cm³, on a introduit 2 billes d'acier inoxydable et une fiole contenant 1,85 g (0,012 mol.) de trichlorure de titane, on a ajouté, sous atmosphère d'azote une solution de 3,9 g d'aluminium-triisopropyl dans 100 cm³ d'heptane. On a chauffé l'autoclave à 73° et on a introduit à cette température 90 g de propylène. On a mis alors l'autoclave en mouvement de manière à briser le flacon. Après dix heures de réaction, à une température comprise entre 70 et 75 °C, on a retiré le produit qui s'est présenté sous la forme d'une masse solide très compacte contenant une forte proportion de solvant adsorbé. On a effectué la purification par lavage à l'acide chlorhydrique étendu, comme aux exemples 1 et 2, et on a obtenu 72 g de polypropylène solide blanc que l'on a fractionné par extraction au moyen de solvants chauds.

L'extrait acétonique correspond à 3,5 % du polymère obtenu et est constitué de produits huileux de poids moléculaire faible.

L'extrait étheré correspond à 13,3 % du total et est constitué d'un polypropylène amorphe solide, de viscosité intrinsèque 0,725 (dans la

tétraline à 135 °C), ce qui correspond à un poids moléculaire d'environ 20.000.

L'extrait à l'heptane correspond à 11,4 % du total et est constitué d'un polypropylène de viscosité intrinsèque de 0,9, c'est-à-dire d'un poids moléculaire d'environ 28.000. Aux rayons X, cette fraction apparaît comme constituée d'un polypropylène d'une cristallinité supérieure à 50 %.

Le résidu de l'extraction, qui représente 71,8 % du total, est formé de polypropylène fortement cristallisé, d'une viscosité intrinsèque de 3,08, c'est-à-dire d'un poids moléculaire d'environ 180.000. La teneur totale du polymère brut en polypropylène cristallisé est ainsi à moins égale à 77,5 %.

Exemple 6. — $TiCl_3 + Al(n-C_4H_9)_3 +$ propylène.

Dans un autoclave de 2 080 cm³, on a introduit 3,7 g de trichlorure de titane et une solution de 9,9 g d'aluminium tri-n-butyle dans 250 cm³ d'heptane. On a introduit alors 220 g d'un mélange de propylène et de propane à 92 % de propylène et on a chauffé l'autoclave sous agitation. L'autoclave a été maintenu en mouvement pendant cinq heures; on a retiré alors le produit de la polymérisation, savoir 190 g de polypropylène, que l'on a fractionné par extraction par des solvants chauds : on a obtenu les résultats suivants :

	POLYMÈRE TOTAL	VISCOSITÉ INTRINSÈQUE	REMARQUES
	%		
Extrait acétonique.....	11	—	Polymère de faible poids moléculaire, amorphe.
Extrait étheré.....	20,4	—	Polymère solide amorphe.
Extrait au n-heptane.....	17,1	—	Polymère cristallisé à 50 %.
Résidu d'extraction.....	51,5	—	Polymère fortement cristallisé.

Le polymère obtenu a donc une cristallinité d'environ 60 %.

Exemple 7. — $TiCl_3 + Al(C_6H_{13})_3 +$ propylène.

Dans un autoclave de 435 cm³, on a chargé deux billes d'acier, une fiole contenant 1,85 g de $TiCl_3$ et, sous atmosphère d'azote, une solution de 7,95 g (0,025 mole) d'aluminium trihexyl dans 100 cm³ d'heptane. Après chauffage à 85 °C, on a ajouté 92 g de propylène et on a mis l'autoclave en mouvement. Après avoir maintenu la température entre 95 et 100 °C pendant environ dix heures, on a repris le produit de la réaction et on l'a purifié à la manière habituelle.

On a obtenu 83 g de polypropylène que l'on a fractionné par extraction au moyen de solvants chauds. L'extrait acétonique correspond à 11,8 % du polymère total et est formé de produits huileux de bas poids moléculaire. L'extrait étheré représente

15 % du total et consiste en polypropylène solide amorphe de viscosité intrinsèque 0,57.

L'extrait à l'heptane représente 19,2 % du total et possède une viscosité intrinsèque de 0,8. Cette fraction, examinée aux rayons X, accuse une teneur en polymère cristallisé supérieure à 50 %. Le résidu de l'extraction correspond à 54 % du total et est constitué de polypropylène fortement cristallisé d'une viscosité intrinsèque de 2,07.

Le produit total contient par conséquent au moins 64 % de polypropylène cristallisé.

Exemple 8. — $TiCl_3 + Al(C_{16}H_{33})_3 +$ propylène.

Un autoclave de 1 100 cm³ a été chargé sous atmosphère d'azote, de 1,85 g de $TiCl_3$ et d'une solution dans 100 cm³ de n-heptane de 17,5 g d'un aluminium trialcyle d'un poids moléculaire moyen correspondant à l'aluminium tri-hexadécyl. On a ajouté ensuite 130 g d'un mélange de propylène et

de propane à 91 % de propylène. On a amené la température à 90 °C et on l'a maintenu à cette valeur pendant dix heures environ. Le produit obtenu pesait 115,2 g après purification et a été fractionné par extraction aux solvants chauds.

L'extrait acétonique représente 11,4 % du polymère total et est constitué de produits huileux de faible poids moléculaire.

L'extrait étheré, qui représente 19,5 du total, est un polypropylène solide amorphe dont la viscosité intrinsèque dans la tétraline à 135 °C est 0,66.

L'extrait heptanique, qui représente 20 % du total, contient plus de 50 % de polypropylène cristallisé; cette fraction a une viscosité intrinsèque de 0,8.

Le résidu de l'extraction représente 49,1 % du total et aux rayons X, apparaît sous forme de polypropylène fortement cristallisé de viscosité intrinsèque 3,15.

Le produit total possède donc une teneur en polypropylène cristallisé d'environ 59 %.

Exemple 9. — $TiCl_4 + Al(n-C_4H_9)_3 +$ propylène.

On a introduit dans un autoclave de 1 100 cm³ une solution de 10 g de $Al(n-C_4H_9)_3$ dans 150 cm³ de n-heptane, puis on a ajouté 200 g d'un mélange de polypropylène et de propane à 92 % de propylène.

Après chauffage de l'autoclave à 73 %, on a injecté une solution de 3,8 g de $TiCl_4$ dans 20 cm³ de n-heptane.

La température a augmenté spontanément jusqu'à 95 °C cependant que la pression diminuait rapidement.

On a maintenu l'autoclave en mouvement pendant quatre heures environ, à une température comprise entre 80 et 90 °C. On a alors envoyé du méthanol dans l'autoclave à l'aide d'une pompe et, après purification à la manière courante, on a obtenu 80 g de polypropylène solide blanc que l'on a fractionné par extraction au moyen de solvants chauds. Les résultats du fractionnement sont les suivants :

	POLYMÈRE TOTAL	VISCOSITÉ INTRINSÈQUE	REMARQUES
	%		
Extrait acétonique.....	24,8	—	Amorphe.
Extrait étheré.....	36	0,47	Solide amorphe.
Extrait n-heptanique.....	18,3	0,71	Cristallisé à 50 %.
Résidu.....	20,9	1,47	Fortement cristallisé.

Le polymère brut possède donc une cristallinité d'environ 30 %.

Exemple 10. — $TiCl_4 + Al(C_6H_{13})_3 +$ propylène.

Dans un autoclave en acier inoxydable de 2 150 cm³, préalablement séché et privé d'air, on a introduit une solution de 28,2 g (0,1 mole) d'un aluminium trihalocyle d'un poids moléculaire correspondant à l'aluminium tri-hexyl. On a introduit 28,5 g de propylène liquide, puis on a mis l'autoclave en mouvement et on a commencé à chauffer. Quand la température est arrivée à 80 °C, on a introduit dans l'appareil de réaction une solution de 3,8 g de $TiCl_4$ dans 40 cm³ d'heptane. La température a augmenté spontanément et a atteint 120 °C en quelques minutes, puis est descendue lentement. Quand la température a été ramenée à 80 °C, on a ajouté de nouveau 3,8 g de $TiCl_4$ dissous dans 40 cm³ d'heptane. Il s'est produit une nouvelle augmentation de température, bien que plus faible que la précédente. On a secoué alors l'autoclave pendant encore deux heures, on a évacué les produits gazeux puis on a introduit environ 100 cm³ de méthanol de manière à décomposer l'agent de polymérisation. On a évacué

les gaz résiduels provenant de la décomposition du catalyseur. Il est resté dans l'autoclave une masse solide visqueuse que l'on a déchargée et qui a été purifiée par chauffage avec de l'éther et de l'acide chlorhydrique de manière à enlever les substances inorganiques présentes sur le filtre et provenant du catalyseur. Le polymère gonflé par ces solvants a été ensuite coagulé au méthanol, filtré et lavé au méthanol. La masse filtrée restant sur le filtre a été alors séchée sous pression réduite à une température inférieure à 100 °C. On a obtenu ainsi 253 g de polymère, correspondant à une conversion de 87 % du propylène utilisé. Le polymère est amorphe dans la proportion de 73,8 %, dont la majeure partie est soluble dans l'éther chaud et qui a les propriétés d'un élastomère non vulcanisé. La portion soluble dans l'éther, épuisée au moyen d'acétone chaude a laissé un résidu d'extraction d'un point de ramollissement de 75 °C, d'une viscosité intrinsèque de 0,33 (déterminée en solution dans la tétraline à 135 °C) et d'un poids moléculaire d'environ 7 000.

Les 26,2 % restants sont constitués de polypropylène cristallisé dont la majeure partie est insoluble dans le n-heptane chaud, possède un point de

ramollissement de 150 °C, une viscosité intrinsèque de 1,28 et un poids moléculaire d'environ 50 000.

Exemple 11. — $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

Procédant comme dans l'exemple 10, on a introduit dans un autoclave de 2 150 cm³, 70,2 g d'un aluminium trihalogéné d'un poids moléculaire moyen correspondant à celui de l'aluminium tri-hexadécyl dissous dans 150 cm³ d'heptane, et 350 g de propylène liquide. On a chauffé l'autoclave jusqu'à 67 °C sous agitation puis on a injecté une solution de 3,8 g de tétrachlorure de titane dans 40 cm³ d'heptane, sous pression d'azote. La température est passée spontanément à 110 °C.

Quand la température est redescendue à 100 °C, on a injecté une nouvelle quantité de 3,8 g de tétrachlorure de titane dans 40 cm³ d'heptane. Cinq heures après le début de la polymérisation, on a envoyé à l'aide d'une pompe 100 cm³ de méthanol dans l'autoclave et on a évacué les gaz résiduels.

On a décomposé le catalyseur comme dans l'exemple 10 et, après purification, on a obtenu 338,7 g d'un polymère solide, ce qui correspond à 96,5 % du propylène utilisé.

Le produit brut est constitué principalement de 83,8 % de polymère amorphe et seulement de 16,2 % de polypropylène cristallisé, qui peut être séparé du polymère restant par extractions successives au moyen d'acétone, d'éther et de n-heptane.

La portion amorphe, insoluble dans l'acétone et soluble dans l'éther, possède un point de ramollissement de 70 °C, une viscosité intrinsèque de 0,5 et un poids moléculaire d'environ 11 000.

La portion cristallisée, insoluble dans le n-heptane, possède une température de ramollissement d'environ 150 °C, une viscosité intrinsèque de 1,03 et un poids moléculaire d'environ 37 000.

Exemple 12. — $\text{TiCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

Dans un autoclave de 2 150 cm³, on a introduit une fiole de verre scellée contenant 9 g de dichlorodibutoxy-titane $[\text{TiCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]$ et 3 billes d'acier. Sous atmosphère d'azote, on a introduit par siphonnage une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyl dans 500 cm³ d'heptane. Après chauffage à 80 °C, on a introduit 275 g de propylène liquide et on a mis immédiatement en marche l'autoclave en maintenant la température entre 90 et 100 °C. Environ 10 heures à partir du début de la polymérisation, on a envoyé dans l'autoclave du méthanol à l'aide d'une pompe et on a évacué les gaz n'ayant pas réagi.

Le produit de réaction retiré de l'autoclave s'est présenté sous forme d'une masse brun-verdâtre, visqueuse, presque solide, que l'on a purifiée comme à l'habitude.

Après purification, on a obtenu 54,2 g de polymère, ce qui correspond à une conversion de 20 % du propylène utilisé. Plus de la moitié (64,9 %) du produit obtenu est constituée de polypropylène amorphe, en majeure partie soluble dans l'éther chaud.

Le reste (35,1 %) est du polypropylène cristallisé qui peut être séparé de la portion amorphe par extractions successives à l'aide de solvants.

Exemple 13. — $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

Exemple 14. — $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

Dans un autoclave d'environ 2 litres de capacité, on a introduit sous atmosphère d'azote une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyl dans 500 cm³ d'heptane et 190 g de propylène. L'autoclave a été chauffé à 64 °C et, à cette température, on a injecté sous pression d'azote une solution de 0,03 mole de monochlorure de tributyl-titane dans 50 cm³ de pentane. On a maintenu l'autoclave en mouvement pendant environ 8 heures à une température comprise entre 80 et 85 °C. On a alors repris le produit de la réaction, on a obtenu après purification et séchage, 8 g d'un polymère solide gommeux contenant environ 10 % de polypropylène cristallisé.

Opérant d'une manière similaire, à l'aide de tétrabutyl-titane au lieu de monochlorure de tétrabutyl-titane, on a obtenu 5,4 g de polypropylène à faible poids moléculaire ne contenant que des traces de polymère cristallisé.

Exemple 15. — $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

On a introduit dans un autoclave de 2 150 cm³, sous atmosphère d'azote, 11,4 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ en solution dans 200 cm³ d'heptane, et 200 g de propylène. Après chauffage sous agitation à 81°, on a injecté une solution de 0,5 g de tétra-isopropylate de titane, l'autoclave étant maintenu en mouvement pendant environ 15 heures à une température comprise entre 90 et 100 °C. On a purifié le produit de la réaction comme à l'habitude, et on a obtenu 6 g de polymère. On a fractionné le produit à l'aide de solvants chauds, à la manière habituelle, et on a obtenu les résultats suivants :

(voir tableau page suivante)

Le polymère obtenu est donc d'une cristallinité d'environ 4 %.

Exemple 16. — $\text{Ti}(\text{OH})_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

On a introduit dans un autoclave de 435 cm³ rempli d'azote, une fiole de verre contenant 0,7 g de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et une solution de 5,7 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dans 150 cm³ de n-heptane. On a ajouté alors 100 g d'un mélange de propylène et de propane à 90° de propylène, on a chauffé l'autoclave à 90 °C et

	POLYMER TOTAL	VISCOSITÉ INTRINSÈQUE	REMARQUES
	%		
Extrait acétonique.....	60	—	Amorphe.
Extrait étheré.....	33	0,37	Solide amorphe.
Extrait n-heptanique.....	6	0,71	Cristallisé à 50 %.
Résidu.....	1	—	Fortement cristallisé.

on l'a mis en mouvement de manière à briser le flacon. On a retiré le produit de polymérisation après douze heures et on l'a coagulé par addition de méthanol et d'acétone.

On a obtenu 2 g de polymère solide et 35 g de produits semi-solides et huileux de faible poids moléculaire.

Les produits solides, examinés aux rayons X, indiquent une cristallinité d'environ 50 %.

Exemple 17. — $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3 +$ butène.

On a introduit dans un autoclave de 2 150 cm³ une fiole de verre contenant 3,5 g de trichlorure de titane et 3 billes d'acier inoxydable. On a ajouté sous atmosphère d'azote une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyl dans 500 cm³ d'heptane. On a chauffé l'autoclave à 70 °C et on y a introduit 202 g de butylène, préparé à l'aide d'alcool butylique, et contenant 70 % de 1-butène et 30 % de 2-butène. On a maintenu l'autoclave sous agitation à une température comprise entre 70 et 80 °C pendant vingt heures. On a alors envoyé du méthanol à l'aide d'une pompe dans l'autoclave et on a évacué les gaz n'ayant pas réagi.

On a déchargé de l'autoclave une masse très visqueuse entièrement coagulée par une nouvelle addition de méthanol et qui a été purifiée comme à l'habitude. On a obtenu 29 g d'un polymère solide blanc que l'on a fractionné par extraction à l'aide de solvants chauds. Le produit contient 65 % de polybutylène cristallisé d'un poids moléculaire supérieur à 30 000.

Le reste est formé d'un produit totalement amorphe manifestant les propriétés d'un élastomère non vulcanisé.

Si l'on répète cette opération à l'aide d'un catalyseur constitué par un mélange de tétrachlorure de titane et d'aluminium trihexadécyl, on obtient un produit visqueux plus fluide que les produits des cas précédents obtenus à l'aide du trichlorure de titane, et qui est pratiquement constitué en totalité de polybutène amorphe.

Exemple 18. — $TiCl_3 + Al(C_6H_5)_3 +$ butène.

Dans un autoclave de 435 cm³, on a introduit 1,85 g de trichlorure de titane, une solution de 3,9 g d'aluminium tripropyl dans 100 cm³ d'heptane et 85 g de 1-butène. On a effectué la polymérisation à des températures comprises entre 90 et 95 °C. On a obtenu 60,6 g de polybutène que l'on a fractionné à la manière habituelle. La fraction cristallisée, insoluble dans l'éther chaud, correspond à 75 % du produit total.

Exemple 19. — $TiCl_3 + Al(n-C_4H_9)_3 +$ butène.

On a introduit dans un autoclave oscillant de 1 100 cm³, 6,5 g de trichlorure de titane contenus dans une fiole de verre et deux billes d'acier. On a rempli l'autoclave d'azote et on y a introduit une solution de 19,8 g de $Al(n-C_4H_9)_3$ dans 500 cm³ de n-heptane. Après chauffage à 85 °C, on a introduit 115 g de 1-butène (Phillips, qualité pure) et on a mis l'autoclave en mouvement de manière à briser le flacon. La température s'est élevée rapidement jusqu'à 95 °C. Après avoir maintenu l'autoclave en mouvement pendant quatre heures, on a enlevé le produit de polymérisation et on l'a purifié comme d'habitude. On a obtenu 109 g de polybutène solide blanc, d'aspect fibreux, que l'on a fractionné par extraction à l'aide de solvants chauds. On a obtenu les fractions suivantes :

	POLYMER TOTAL	VISCOSITÉ INTRINSÈQUE	REMARQUES
	%		
Extrait acétonique.....	3,1	—	Polymères inférieurs huileux.
Extrait étheré.....	29,2	0,82	Solide amorphe.
Extrait n-heptanique.....	67,7	2,2	Cristallisé.

Exemple 20. — $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3 +$ butène.

On a introduit dans un autoclave de 435 cm³ une solution de 8 g d'aluminium tripropyl dans

90 cm³ de n-heptane et 47 g de 1-butène (Phillips, qualité pure). L'autoclave a été chauffé à 65 °C et on y a injecté sous pression d'azote une solution

de 3,8 g de tétrachlorure de titane dans 30 cm³ de n-heptane. La température est passée spontanément à 75 °C environ. On a laissé alors l'autoclave en mouvement pendant cinq heures environ à une température comprise entre 75 et 85 °C.

On a obtenu après purification habituelle, 22 g d'un polybutène solide blanc. Le fractionnement du produit par extraction à l'aide de solvants a donné les résultats suivants :

	POLYMÈRE TOTAL	VISCOSITÉ INTRINSÈQUE	REMARQUES
	%		
Extrait acétonique.....	20	—	Polymère inférieur.
Extrait éthéré.....	93,9	0,330	Solide amorphe.
Extrait n-heptanique.....	36,8	1,07	Produit fortement cristallisé.

Exemple 21. — $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3 + \text{butène}$.
Dans un autoclave de 1 100 cm³ rempli d'azote, on a introduit une solution de 19,8 g de $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ dans 450 cm³ de n-heptane. On a ajouté 80 g de 1-butène (Phillips qualité pure) puis on a chauffé l'autoclave à 85 °C point où l'on a injecté une solution de 7,6 g de tétrachlorure de titane dans 50 cm³ de n-heptane. La température a rapidement

augmenté de 10 °C environ cependant que la pression a baissé. On a maintenu alors l'autoclave en mouvement pendant environ 4 heures à des températures comprises entre 85 et 95 °C. Après purification à la manière habituelle, on a obtenu 44,2 g de polybutène, que l'on a fractionné par extraction à l'aide de solvants chauds. On a obtenu les résultats suivants :

	POLYMÈRE TOTAL	VISCOSITÉ INTRINSÈQUE	REMARQUES
	%		
Extrait acétonique.....	12,4	—	—
Extrait éthéré.....	30,3	0,28	Solide amorphe.
Résidu.....	47,3	0,98	Produit fortement cristallisé, complètement soluble dans le n-heptane.

Exemple 22. — $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{propylène}$.

Dans un autoclave de 2 150 cm³, on a introduit une fiole de verre contenant 8 g de trichlorure de titane et 3 billes d'acier. On a introduit alors sous atmosphère d'azote une solution de 12 g de monochlorure d'aluminium diéthyl dans 500 cm³ de n-heptane. Après chauffage à 76 °C, on a ajouté 365 g de propylène technique à 85 % de propylène. Immédiatement après, on a secoué l'autoclave de manière à briser la fiole contenant le trichlorure de titane. On a continué l'agitation à une température comprise entre 80 et 90 °C. Quand on n'a plus obtenu de diminution de température, on a évacué les gaz et, en opérant comme dans l'exemple 2, on a obtenu 235 g de polymère, ce qui correspond à une conversion de 75 % du propylène utilisé. Le produit obtenu est constitué principalement (84 %) de propylène cristallisé que l'on peut séparer des produits non cristallisés par extraction au moyen de solvants.

Exemple 23. — $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{propylène}$.

Dans un autoclave en acier inoxydable de 2 080 cm³, on a introduit sous atmosphère d'azote une fiole de verre contenant 7 g de trichlorure de titane et 3 billes d'acier. On a ajouté alors une solution de 1,6 g (0,013 mole) de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ dans 500 cm³ de n-heptane. Après chauffage à 70 °C, on a injecté 350 g de propylène dans l'autoclave que l'on a mis en mouvement, provoquant le bris de la fiole. Après dix heures, pendant lesquelles la température a été maintenue entre 80 et 85 °C, et où on a observé une diminution continue de pression, on a évacué les gaz résiduels et on a récupéré 10 litres (à 0° et sous 760 mm de mercure) de propylène. Le polymère solide obtenu après purification à la manière habituelle pèse 315 g.

L'extrait à l'acétone chaude représente 10,8 % du polymère total. L'extrait éthéré, qui représente 16,2 % du total, est un polypropylène solide amorphe de viscosité intrinsèque 0,43. L'extrait n-heptanique, qui représente 9,5 % du total, a une viscosité intrinsèque de 0,955 et une cristallinité, telle que mesurée aux rayons X, supérieure

à 50 %. Le résidu de l'extraction, qui représente 63,4 % du polymère total, est un polypropylène fortement cristallisé de viscosité intrinsèque 2,05.

Exemple 24. — $TiCl_3 + Al(i-C_4H_9)_3 +$ propylène.

Dans un autoclave oscillant d'une capacité de 1 100 cm³, on a introduit deux billes d'acier et une fiole de verre contenant 1,85 g de trichlorure de titane. Sous atmosphère d'azote, on a introduit une solution de 4,95 g d'aluminium tri-isobutyl dans 100 cm³ d'heptane. On a chauffé l'autoclave à 85° et on a introduit à cette température, 100 g de propylène, puis on a mis l'autoclave en mouvement. On a maintenu la température entre 70 et 75° pendant environ 10 heures, au cours desquelles on a observé une diminution considérable de pression. On a isolé le produit et on l'a traité comme à l'habitude.

On a obtenu 65,6 g de polypropylène que l'on a fractionné par extraction aux solvants chauds. L'extrait acétonique correspond à 5,1 % du total, l'extrait étheré à 27,4 % (polypropylène solide amorphe) de viscosité intrinsèque 0,895. L'extrait heptanique correspond à 14,9 % du total, contient

plus de 50 % de polypropylène cristallisé et présente, en solution dans la tétraline à 135 °C, une viscosité intrinsèque de 1,17. Le résidu représente 52,6 % du total et est constitué par un polypropylène fortement cristallisé d'une viscosité intrinsèque de 2,56.

Le produit obtenu contient par conséquent au moins 60 % de polypropylène cristallisé.

Exemple 25. — $TiCl_4 + Al(i-C_4H_9)_3 +$ propylène.

Dans un autoclave de 2 150 cm³ rempli d'azote, on a introduit une solution de 19,8 g de $Al(i-C_4H_9)_3$ dans 500 cm³ de n-heptane et 290 g de propylène. Après chauffage à 66 °C, on a injecté une solution de 7,6 g de tétrachlorure de titane dans 80 cm³ de n-heptane. La température est passée rapidement à 95 °C. On a maintenu l'autoclave en mouvement pendant environ 7 heures à cette température, puis on a retiré le produit et on l'a purifié comme à l'habitude. On a obtenu 215 g de polymère solide que l'on a fractionné par extraction à l'aide de solvants chauds. Les résultats du fractionnement sont les suivants :

	POLYMÈRE TOTAL	VISCOSITÉ INTRINSÈQUE	REMARQUES
	%		
Extrait acétonique.....	18,7	—	Polymères huileux de faible poids moléculaire.
Extrait étheré.....	43	0,41	Solide amorphe.
Extrait n-heptanique.....	19	0,76	Cristallisé à 50 %.
Résidu.....	19,3	1,87	Cristallisé.

La cristallinité du polymère brut est ainsi d'environ 29 %.

Exemple 26. — $TiCl_4 + Al(C_{12}H_{25})_2Cl +$ propylène.

On a opéré comme dans l'exemple 10 mais en utilisant un autoclave de 435 cm³ dans lequel on a introduit 20 g (1/20 mole) d'un monochlorure d'aluminium-dialcoyle (d'un poids moléculaire moyen correspondant au monochlorure d'aluminium-di-dodécyl) dissous dans 75 cm³ de benzène anhydre, et 120 g de propylène liquide. On a chauffé l'autoclave jusqu'à 72 °C en agitant, puis on a injecté sous pression d'azote, une solution de 1,9 g de tétrachlorure de titane dans 20 cm³ d'heptane. Il s'est produit une élévation spontanée de température de quelques degrés. On a injecté de nouveau une solution de 1,9 g de tétrachlorure de titane dans 20 cm³ d'essence. Dix heures après le début de l'opération, on a décomposé le catalyseur par du méthanol comme dans l'exemple 10 et on a obtenu 68,5 g de polymère solide, ce qui correspond à une conversion de 57 % du propylène

utilisé. Le polymère est formé pratiquement en totalité (plus de 90 %) d'un produit amorphe. La portion insoluble dans l'acétone et celle soluble dans l'éther du polymère amorphe a un point de ramollissement de 55°, une viscosité intrinsèque de 0,25 et un poids moléculaire d'environ 5 000.

Exemple 27. — $TiBr_3 + Al(C_4H_9)_3 +$ propylène.

Dans un autoclave de 435 cm³, on a introduit 3,4 g de tribromure de titane et une solution de 2,85 g d'aluminium triéthyl dans 100 cm³ de n-heptane. On a ensuite ajouté 115 g d'un mélange de propylène et de propane contenant 91 % de propylène. On a chauffé l'autoclave à 80-90 °C et on l'a maintenu en mouvement pendant environ dix heures. On a purifié le produit de polymérisation comme dans les exemples précédents et l'on a obtenu 102 g d'un polymère solide que l'on a fractionné par extraction aux solvants chauds.

L'extrait acétonique (qui représente 10 % du total), consiste en des polymères huileux de faible poids moléculaire. L'extrait étheré, qui représente 36 % du total, est un polypropylène amorphe

solide. L'extrait dans le n-heptane, qui représente 20 % du total, possède, d'après les mesures aux rayons X, une cristallinité supérieure à 50 %. Le résidu de l'extraction, soit 34 % du total, est un polypropylène fortement cristallisé.

Le polymère obtenu possède donc une cristallinité d'au moins 44 %.

Exemple 28. — $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3 +$ propylène.

Dans un autoclave de 435 cm³, on a introduit 5,15 g de $TiCl_3$ et une solution de 2,85 g de $Al(C_2H_5)_3$ dans 100 cm³ d'heptane. On a introduit ensuite 130 g d'un mélange de propylène et de propane contenant 91 % de propylène. On a chauffé l'autoclave à 85-90 °C et on l'a mis en mouvement pendant environ vingt heures.

Le produit de polymérisation se présentait sous forme d'une masse poisseuse semi-solide que l'on a purifiée et qu'on a fait coaguler par le méthanol. On a obtenu ainsi 30 g de polypropylène solide blanc. L'évaporation du solvant utilisé dans la polymérisation et la purification a donné 54,3 g de produits huileux de faible poids moléculaire. Il se forme ainsi 64,5 % de produits huileux sur un total de 84,3 g de produit.

On a fractionné le polymère solide par extraction au moyen de solvants chauds. La quantité de polypropylène cristallisé ainsi obtenue est de 10 % du polymère total.

Exemple 29. — $VCl_3 + Al(C_2H_5)_3 +$ propylène.

Dans un autoclave de 435 cm³, on a introduit deux billes d'acier de 25 mm de diamètre et une fiole de verre contenant 3,2 g, (0,02 mole) de trichlorure de vanadium solide. On a ajouté alors 5,7 g d'aluminium triéthyl dans 100 cm³ de n-heptane, sous atmosphère d'azote. On a chauffé l'autoclave à 81 °C et on a introduit 98 g de propylène liquide pur. On a secoué l'autoclave et on a poursuivi l'opération pendant environ dix heures à des températures comprises entre 81 et 90 °C en notant une diminution régulière de la pression. Après ce délai on a envoyé à l'aide d'une pompe 50 cm³ de méthanol et on a recueilli 6 litres (à 0° et sous 760 mm de Hg) de gaz. On a retiré de l'autoclave un polymère solide compact que l'on a fragmenté en petits morceaux, puis qu'on a traité à l'éther et à l'acide chlorhydrique chauds et qu'on a coagulé enfin à l'aide de méthanol et filtré. Le polymère ne gonflant pas appréciablement au sein de l'éther chaud, une nouvelle purification du polymère a été nécessaire, que l'on a effectuée par traitement au benzène chaud (au sein duquel il gonfle entièrement) et d'acide chlorhydrique. On a coagulé alors le polymère par le méthanol et l'acétone et on l'a filtré, lavé et séché par chauffage sous vide de manière à obtenir 64 g de produit solide blanc.

On a fractionné le polymère obtenu comme dans l'exemple précédent.

L'extrait acétonique représente 12,6 g du polymère obtenu et est constitué de polymères amorphes de faible poids moléculaire. L'extrait étheré forme 21,4 % du total et est constitué de polypropylène amorphe de viscosité intrinsèque 0,55. L'extrait heptanique représente 24,1 % du total, contient plus de 50 % de polypropylène cristallisé (d'après l'examen aux rayons X) et possède une viscosité intrinsèque de 0,85, c'est-à-dire un poids moléculaire d'environ 25 000. Le résidu de l'extraction est un polypropylène fortement cristallisé de viscosité intrinsèque 1,78, ce qui correspond à un poids moléculaire d'environ 80 000.

Le polypropylène brut obtenu contient par conséquent au moins 54 % de polymère cristallisé.

Exemple 30. — $VOCl_3 + Al(C_2H_5)_3 +$ propylène.

On a introduit sous atmosphère d'azote, dans un autoclave de 2 litres de capacité, une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyl dans 400 cm³ de n-heptane et 350 g d'un mélange contenant 82 % de propylène et 18 % de propane. On a chauffé l'autoclave en agitant à 80 °C et, à cette température, on a injecté une solution de 6,8 g de $VOCl_3$ dans 100 cm³ de n-heptane. La température a monté spontanément à 87 °C cependant que la pression descendait rapidement. Après cinq heures environ on a envoyé du méthanol dans l'autoclave et on a retiré le produit de polymérisation. On a purifié alors le produit en le débarrassant des composés inorganiques présents, par chauffage avec de l'éther et de l'acide chlorhydrique et coagulation complète au méthanol. On a obtenu 172,5 g de polypropylène, correspondant à 60 % du propylène utilisé. On a fractionné alors le polymère par extraction à l'aide de solvants chauds.

L'extrait acétonique, qui représente 29 % du polymère obtenu, est un polypropylène amorphe de faible poids moléculaire. L'extrait étheré, qui représente 29,4 % du total, est un polypropylène amorphe de viscosité intrinsèque 0,52. L'extrait heptanique, dont la cristallinité est de 50 % environ, manifeste une viscosité intrinsèque de 1,15. Le résidu de l'extraction apparaît aux rayons X comme un polypropylène fortement cristallisé dont la viscosité intrinsèque est de 2,1.

Le polymère brut obtenu possède donc une cristallinité d'environ 32,4 %.

Exemple 31. — $CrCl_3 + Al(C_2H_5)_3 +$ propylène.

Dans un autoclave à secoueur, en acier inoxydable, de 435 cm³ de capacité, on a introduit deux billes en acier inoxydable de 25 mm de diamètre et une fiole contenant 3,25 g de $CrCl_3$, soit 0,02 mole. On a introduit alors dans l'autoclave clos une solution de 5,7 g (soit 0,05 mole) d'aluminium triéthyl dans 100 cm³ de n-heptane, sous atmosphère d'azote. On a chauffé ensuite l'autoclave sans secouer à 80 °C et on y a introduit 115 g de propylène liquide

pur. Immédiatement après on a commencé à secouer et on a poursuivi l'agitation à des températures de l'ordre de 80 à 110 °C. On a déchargé le propylène inaltéré quarante heures après le début de la réaction. On a purifié le produit de la réaction en éliminant le catalyseur par lavage au méthanol et à l'acide chlorhydrique et on a séparé les solvants. On a extrait le polymère obtenu au moyen d'éther qui en dissout 37 %. La fraction dissoute est complètement amorphe. Dans l'extraction subséquente, effectuée à l'aide d'heptane bouillant, il se dissout une fraction correspondant à 44 % du total, dont la cristallinité est de 50 % et la viscosité intrinsèque de 0,42.

Le résidu de l'extraction est fortement cristallisé et possède une viscosité intrinsèque de 0,765. Le produit brut contient donc environ 41 % de polypropylène cristallisé.

Exemple 32. — $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

172 g de propylène et 5,7 g d'aluminium triéthyl dissous dans 200 cm³ d'heptane ont été chargés sous atmosphère d'azote, dans un autoclave de 1 100 cm³. On a chauffé l'autoclave à 80 °C et, à cette température, on a injecté une solution de 0,75 g d'oxychlorure de chrome dans 50 cm³ de n-heptane. On a maintenu l'autoclave en mouvement pendant vingt heures, puis on a retiré le produit; on n'a isolé que de petites quantités d'un polymère de propylène contenant environ 21 % de produit cristallisé.

Exemple 33. — $\text{ZrCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

Dans un autoclave à secouage de 435 cm³, on a chargé sous atmosphère d'azote, une fiole de verre contenant 2,36 g (0,012 mole) de ZrCl_4 , une solution de 2,85 g d'aluminium triéthyl dans 100 cm³ de n-heptane, et deux billes d'acier. On a chauffé l'autoclave, non encore en mouvement, à 73 °C et, à cette température, on a ajouté 70 g d'un mélange de propylène et de propane contenant 91 % de propylène; on a mis l'autoclave en mouvement immédiatement après pour briser la fiole. Après quelques heures à 80 °C, on a obtenu 7,6 g de polymère que l'on a fractionné par extraction à l'aide de solvants chauds.

L'extraction par l'éther chaud donne environ 30 % du produit total sous forme d'un polypropylène amorphe qui passe en solution. Dans l'extraction subséquente, effectuée à l'heptane, il se dissout 10 % du produit, qui est constitué d'un polypropylène contenant plus de 50 % de polymère cristallisé. Le résidu de l'extraction est un polypropylène fortement cristallisé.

Le produit brut contient ainsi environ 50 % de propylène cristallisé.

Exemple 34. — $\text{TuCl}_6 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{propylène}$.

On a introduit, dans un autoclave oscillant de 2 080 cm³, une fiole de verre contenant 9 g de TuCl_6 et deux billes d'acier. On a rempli alors l'autoclave d'azote et on y a introduit une solution de 11,4 g

de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dans 500 cm³ de n-heptane. Après chauffage à 70 °C, on a introduit 340 g d'un mélange de propylène et de propane contenant 90 % de propylène et on a mis l'autoclave en mouvement. Après dix heures environ à 90-95 °C, on a retiré le produit de la polymérisation, qui se présente sous forme d'une masse brune. Après lavage acide et élimination du solvant par évaporation, on a obtenu 38 g de produits huileux et 0,5 g de polymère solide. A l'examen aux rayons X, le produit solide apparaît cristallisé à 50 % environ.

Exemple 35. — $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{butène}$.

Dans un autoclave de 435 cm³, on a introduit deux billes d'acier et une fiole de verre contenant 3,2 g de trichlorure de vanadium solide. En opérant comme dans les exemples précédents, on a introduit 5,7 g (soit 0,05 mole) d'aluminium triéthyl dissous dans 100 cm³ d'heptane. On a chauffé ensuite l'autoclave à 83 °C et on a ajouté 110 g d'un mélange de 1-butène et de 2-butène contenant 70 % de 1-butène, puis on a secoué l'autoclave de manière à provoquer la rupture de la fiole. Après dix heures de secouage à une température de l'ordre de 86 à 96 °C, on a déchargé l'autoclave en opérant comme dans les exemples précédents.

On a obtenu 42 g d'une substance blanche, solide et fibreuse, dont 21,5 g (soit 51,3 %) peuvent être extraits par l'éther et qui, à l'examen aux rayons X, apparaissent comme sensiblement amorphes. Le résidu de l'extraction, qui correspond à 48,7 % du polymère solide total, paraît examiné aux rayons X, fortement cristallisé et présente une viscosité intrinsèque de 1,1.

Exemple 36. — $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{butène}$.

On a introduit sous atmosphère d'azote une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyl dans 400 cm³ d'heptane, dans un autoclave d'une capacité de deux litres environ. On a ajouté ensuite 220 g d'un mélange de 1-butène et de 2-butène contenant 70 % de 1-butène. On a chauffé l'autoclave à 75 °C et à cette température on y a introduit une solution de 7,7 g de VCl_4 dans 100 cm³ de pentane. On a maintenu l'autoclave en mouvement pendant environ dix heures à une température comprise entre 75 et 80 °C. On a retiré alors le produit de la réaction puis on l'a purifié comme d'habitude; on a obtenu 90,2 g de polybutène que l'on a fractionné par extraction successivement à l'aide d'acétone chaude et d'éther éthylique chaud. Le résidu de l'extraction à l'éther correspond à 27,8 % du polymère obtenu et est formé de polybutène qui, aux rayons X, apparaît comme cristallisé. Cette fraction possède une viscosité intrinsèque de 1,65 en solution dans la tétrahydrofur à 135 °C.

Exemple 37. — $\text{ZrCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3 + \text{propylène}$.

Dans un autoclave de 2 150 cm³, on a introduit deux billes d'acier et une fiole contenant 9,5 g (soit 0,044 mole) de ZrCl_4 . On a fait le vide dans

Pautoclave et on y a introduit une solution de 45 g, soit 0,1 mole d'un aluminium trialcoyl, d'un poids moléculaire moyen correspondant à l'aluminium tridécyl, dans 450 cm³ de benzène anhydre. On a chauffé l'autoclave sans secouer à 82 °C et on y a introduit 222 g de propylène. On a commencé ensuite à secouer de manière à provoquer la rupture de la fiole et on a continué pendant quatorze heures à une température de l'ordre de 82 à 118 °C, au cours desquelles on a noté une diminution régulière de la pression. On a envoyé alors, à l'aide d'une pompe, 100 cm³ de méthanol et on a retiré le produit de réaction très gonflé par le benzène. Le produit obtenu contient une proportion remarquable de polymères de poids moléculaire relativement faible à l'état amorphe, dont 12 % seulement sont insolubles dans l'éther.

Exemple 38. — $VCl_4 + Al(C_3H_7)_3 + \text{propylène}$.
On a introduit 8 g de $Al(C_3H_7)_3$ dissous dans 200

cm³ d'heptane, et 200 g d'un mélange de propylène et de propane contenant 91 % de propylène, dans un autoclave de 1 100 cm³ rempli d'azote. On a chauffé à 82 °C et on a injecté sous pression d'azote 3,85 g de VCl_4 dissous dans 50 cm³ de n-heptane. La température est montée rapidement à 100 °C, cependant qu'on notait une diminution de la pression. On a maintenu l'autoclave en mouvement pendant environ cinq heures à une température comprise entre 90 et 100 °C.

On a enlevé alors le produit de polymérisation, qui se présente sous forme d'une masse compacte solide, gonflée par le solvant. On a purifié le produit par lavage au moyen de solvants acidifiés à l'acide chlorhydrique, puis on a coagulé complètement au méthanol. On a obtenu 150,8 g d'un polymère solide blanc que l'on a fractionné par extraction aux solvants chauds. Les résultats de ce fractionnement sont donnés ci-dessous :

	POLYMER	VISCOSITÉ	REMARQUES
	TOTAL	INTRINSÈQUE	
	%		
Extrait acétonique.....	10	—	—
Extrait étheré.....	35,8	0,52	—
Extrait n-heptanique.....	26,5	1,3	Cristallisé à 50 %.
Résidu.....	27,7	2,38	Cristallisé; poids molécul. 140 000.

Le produit de polymérisation contient donc environ 41 % de polymère cristallisé.

Exemple 39. — $CrCl_3 + Al(C_{10}H_{21})_3 + \text{propylène}$.

Dans un autoclave de 435 cm³ on a introduit deux billes d'acier et une fiole contenant 3,3 g (soit 0,02 mole) de $CrCl_3$ puis, sous atmosphère d'azote, une solution de 22,5 g d'un aluminium trialcoyl, d'un poids moléculaire moyen correspondant à l'aluminium tridécyl, dans 80 cm³ de benzène. On a chauffé l'autoclave, sans le secouer, à 89 °C et on a introduit 100 g de propylène. On a commencé peu après à secouer et on a continué à secouer pendant quatorze heures à une température comprise entre 89 et 105 °C. On a effectué ensuite la purification et la séparation du polymère comme dans les exemples précédents. Le polymère, qui est riche en produits de poids moléculaire inférieur, ne contient que 14 % de produits insolubles dans l'éther et susceptibles d'être extraits par l'heptane chaud. Examinée aux rayons X, cette fraction apparaît comme cristallisée à 50 %.

Exemple 40. — $VCl_4 + Al(C_{10}H_{21})_3 + \text{butène}$.

Dans un autoclave de 2.350 cm³, on a introduit deux billes d'acier et une fiole contenant 7,8 g de VCl_4 liquide. On a ajouté alors 45 g d'une solution d'un aluminium trialcoyle (d'un poids moléculaire moyen correspondant à l'aluminium tridécyl) dans

500 cm³ de n-heptane. On a chauffé l'autoclave à 87 °C et on a ajouté 260 g de butène (à 70 % environ de 1-butène). On a commencé alors à secouer l'autoclave et on a continué pendant environ dix heures en maintenant la température vers 87 °C.

Opérant comme dans les exemples précédents, on a obtenu 113 g d'un polymère du 1-butène dont on constate qu'il est presque entièrement amorphe. Il contient de fait moins de 10 % de produit cristallisé.

Exemple 41. — $VOCl_3 + Al(C_{16}H_{33})_3 + \text{propylène}$.

Dans un autoclave de 2 060 cm³ rempli d'azote, on a introduit une solution de 17,5 g de $Al(C_{16}H_{33})_3$ dans 200 cm³ de n-heptane. On a introduit ensuite 280 g d'un mélange de propylène et de propane contenant 91 % de propylène. Après chauffage à 80 °C, on a injecté 2,2 g de $VOCl_3$ dissous dans 50 cm³ de n-heptane, sous pression d'azote. La température est montée brusquement à 90 °C cependant que la pression diminuait. On a maintenu l'autoclave en mouvement pendant environ cinq heures, on a retiré le produit et on l'a purifié comme d'habitude. On a obtenu par coagulation, par une grande quantité de méthanol, 90 g de polypropylène que l'on a fractionnée par extraction à l'aide de solvants chauds. On a obtenu les fractions suivantes :

	POLYMÈRE	VISCOSITÉ	REMARQUES
	TOTAL	INTRINSÈQUE	
	%		
Extrait acétonique.....	47,6	—	—
Extrait étheré.....	31,5	—	Solide amorphe.
Extrait n-heptanique.....	11,8	—	Cristallisé à 50 %.
Résidu.....	9,1	—	Cristallisé.

Le polymère ainsi obtenu contient par conséquent environ 15 % de produit cristallisé.

Exemple 42. — $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3 +$ propylène.

On a ajouté à 70 °C sous agitation, 7,6 g de $TiCl_4$ dissous dans 20 cm³ de n-heptane à 11,4 g d'aluminium triéthyl dissous dans 50 cm³ de n-heptane. On a filtré le mélange réactionnel sous atmosphère d'azote à travers un diaphragme poreux G 4 (diamètre des pores 5 à 15 microns) et on a lavé la phase solide sur filtre à l'aide de 120 cm³ au total d'une solution à 2 % d'aluminium triéthyl dans l'heptane. On a alors mis en suspension la phase solide dans 100 cm³ de n-heptane et on l'a introduite en agitant sous pression d'azote, dans une fiole de verre que l'on a bouchée. On a introduit la fiole avec trois billes d'acier de 25 mm de diamètre et une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyl dans 400 cm³ de n-heptane, dans un autoclave de 2 150 cm³. On a chauffé l'autoclave à 80 °C et on a introduit 295 g de propylène liquide, l'autoclave étant peu après mis en mouvement tout en maintenant la température entre 80 et 90 °C. Quand la pression a cessé de diminuer, on a envoyé du méthanol dans l'autoclave à l'aide d'une pompe et on a évacué les produits gazeux.

On a extrait le produit de la réaction de l'autoclave sous forme d'une masse presque entièrement solide que l'on a purifiée par le procédé habituel et par traitement au moyen de toluène bouillant et d'acide chlorhydrique concentré. Après précipitation au méthanol et plusieurs lavages méthanoliques, on a filtré et séché. On a obtenu 111 g de polymère, ce qui correspond à 37,5 % de conversion du propylène utilisé. Plus de la moitié du produit (53,7 %) est constituée de polypropylène cristallisé qui peut être séparé du produit non cristallisé par extraction au moyen de solvants.

Exemple 43. — $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3 +$ propylène.

A l'aide d'un siphon, on a introduit sous atmosphère d'azote, dans un autoclave de 310 cm³, 80 cm³ de la solution obtenue en filtrant le catalyseur utilisé dans l'exemple précédent. On a chauffé l'autoclave à 80 °C et on a introduit 76 g de propylène liquide, puis on a mis l'autoclave en mouvement. Six heures environ après le début de la polymérisation, quand on n'observait plus de diminution de la pression, on a envoyé du méthanol à l'aide d'une pompe dans l'autoclave de manière à décomposer

le catalyseur. On a évacué les produits gazeux. Le produit de réaction extrait de l'autoclave est apparu sous forme d'un liquide visqueux presque incolore. On l'a coagulé par le méthanol et on a obtenu un produit gommeux solide que l'on a purifié de la manière habituelle. Ce produit apparaît amorphe aux rayons X.

Exemple 44. — $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3 +$ styrène.

A une solution de 11,4 g d'aluminium triéthyl dans 70 cm³ d'heptane, on a ajouté une solution de 7,6 g de tétrachlorure de titane dans 20 cm³ d'heptane, sous agitation à 70 °C. Il s'est formé un précipité noir accompagné d'un dégagement gazeux. On a séparé le précipité par filtration sous pression d'azote sur un diaphragme poreux (diamètre des pores 5 à 15 microns) puis on a lavé à plusieurs reprises à l'aide d'heptane contenant 2 % d'aluminium triéthyl. On a mis ensuite le précipité noir en suspension dans 250 cm³ d'heptane contenant 11,4 g d'aluminium triéthyl. On a siphonné le tout sous atmosphère d'azote dans un ballon à deux tubulures muni d'un agitateur. On a chauffé le ballon à 65 °C et on a ajouté 150 g de styrène. On a agité le mélange pendant deux heures et demie à une température de 70 à 75 °C. On a refroidi le mélange obtenu et on l'a versé dans du méthanol pour décomposer le catalyseur. Puis on a dissous les produits inorganiques par traitement à l'acide chlorhydrique. Le mélange réactionnel s'est séparé en deux couches dont la couche supérieure est de l'heptane contenant en suspension le polymère floconneux aisément filtrable.

On a filtré le précipité et on l'a purifié par ébullition dans l'acétone contenant une certaine quantité d'acide chlorhydrique, on a filtré et on a lavé à plusieurs reprises à l'acétone. On n'a pratiquement pas observé de perte de poids au cours de ces opérations.

Le produit obtenu apparaît comme très cristallisé à l'examen aux rayons X; il commence à fondre au dessus de 210 °C.

Exemple 45. — $VCl_4 + Al(C_2H_5)_3 +$ styrène.

7,3 g de tétrachlorure de vanadium, en solution dans 20 cm³ de n-heptane, ont été introduits sous agitation à 70 °C dans 11,4 g d'aluminium triéthyl dissous dans 70 cm³ de n-heptane. On a filtré sous atmosphère d'azote le mélange réactionnel formé d'une phase liquide contenant en suspension un

précipité brun, sur un diaphragme poreux dont les pores ont un diamètre de 5 à 15 microns. On a lavé la phase solide à trois reprises sur le filtre au moyen de trois portions égales de 30 cm³ d'une solution à 1 % d'aluminium triéthyl dans le n-heptane. On a mis ensuite en suspension la phase solide dans 250 cm³ de n-heptane et, en agitant, on a introduit la suspension par un siphon, sous atmosphère d'azote, dans un ballon de verre préalablement purgé d'air muni d'un agitateur, d'un entonnoir à robinet et d'un réfrigérant à reflux. Dans le ballon, on a ajouté ensuite sous atmosphère d'azote, 11,4 g d'aluminium triéthyl. La température du mélange réactionnel a monté à 70 °C et le mélange a été additionné de 150 g de styrène, sous agitation. On a entrepris l'agitation pendant quatre heures à une température comprise entre 70 et 75 °C. On a laissé alors le ballon refroidir, on a décomposé le catalyseur par le méthanol, puis on a traité le produit de la réaction à l'acide chlorhydrique.

La masse liquide contient en suspension un polymère solide et floconneux que l'on a séparé par filtration.

Le polymère solide est constitué de deux portions, l'une soluble, l'autre insoluble dans l'acétone. La portion insoluble, qui correspond à 68 % de l'ensemble du solide, est fortement cristallisée alors que la portion soluble dans l'acétone est amorphe.

Exemple 46. — $VCl_4 + Al(C_2H_5)_3 + \text{styrène}$.

La solution filtrée, décrite dans l'exemple précédent à l'occasion de la préparation du catalyseur, a été introduite dans un ballon de 1 000 cm³ sous atmosphère d'azote. On a ajouté alors 100 cm³ de n-heptane et on a chauffé à 80 °C. On a ajouté ensuite 150 g de styrène sous agitation. On a poursuivi l'agitation pendant quatre heures à une température comprise entre 70 et 75 °C. Après refroidissement, on a traité le produit de la réaction au méthanol et à l'acide chlorhydrique. On a séparé ainsi de petites quantités de polymère du styrène (entièrement amorphes) de la solution méthanolique. On voit ainsi qu'alors que le catalyseur peu dispersé qui peut être séparé par filtration comme il est indiqué dans l'exemple 45 donne principalement un produit cristallisé, la portion dispersée, qui passe à travers le filtre, donne un polymère totalement amorphe.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé de polymérisation sélective d'alpha-oléfines, en particulier de propylène, en polymères linéaires tête queue ayant un poids moléculaire supérieur à mille, en utilisant des catalyseurs qui sont constitués par une combinaison des métaux des groupes latéraux des 4^e à 6^e groupes du système périodique, y compris le thorium et l'uranium, qui contiennent au moins en surface des liaisons entre groupes alcoyles et composés desdits métaux, et qui

sont obtenus en faisant réagir des composés desdits métaux avec des composés organiques de métaux des 2^e ou 3^e groupes du système périodique en particulier de l'aluminium, du magnésium ou du zinc, ledit procédé consistant fondamentalement à orienter la polymérisation, soit vers l'obtention de polyoléfines ayant une succession régulière de groupes CH_2 et de groupes $CH.R$ en longues chaînes rectilignes, dans lesquels les atomes de carbone asymétriques de la chaîne principale ont la même configuration stérique au moins pour de grandes longueurs de molécule (polymères de structure isotactique) avec une forte tendance à la cristallisation, soit vers l'obtention de polymères oléfiniques amorphes dans lesquels les atomes asymétriques de carbone des deux configurations stériques ont une répartition statistique le long de la chaîne principale (polymères de structure non isotactique), cette orientation étant assurée par le contrôle de l'état d'agrégation et/ou les degrés de dispersibilité des catalyseurs, ainsi qu'éventuellement par la valence, dans leurs composés, des métaux des 4^e à 6^e sous-groupes du système périodique et/ou par le choix de leurs substituants et/ou des substituants des composés organo-métalliques.

2° Dans un tel procédé les caractéristiques complémentaires suivantes, considérées séparément ou dans toutes leurs combinaisons techniquement possibles :

a. Pour obtenir des polyoléfines principalement ou exclusivement à constitution cristalline et à structure isotactique, on utilise des catalyseurs solides, de préférence cristallins et pour l'obtention desquels on emploie des composés solides, avantageusement cristallins, des métaux des groupes latéraux des 4^e à 6^e groupes du système périodique, de préférence avec une valence faible;

b. Pour l'obtention de polyoléfines principalement ou exclusivement à constitution cristalline et à structure isotactique, on utilise des catalyseurs en dispersion grossière, ou des catalyseurs dont la dispersibilité est diminuée par rapport à celle de catalyseurs obtenus à la manière connue;

c. On diminue la dispersibilité des catalyseurs en séparant les éléments finement dispersés, par exemple par filtration, décantation, centrifugation, sédimentation, flottation ou autres procédés analogues et l'on utilise seulement les éléments grossiers restant par exemple sur le filtre;

d. Pour obtenir des polyoléfines principalement ou exclusivement à constitution cristalline et à structure isotactique, on utilise un catalyseur obtenu par réaction d'un composé à faible valence d'un métal des groupes latéraux des 4^e à 6^e groupes du système périodique avec un composé métallique d'un métal des 2^e ou 3^e groupes dudit système périodique;

e. On utilise un composé solide, avantageusement

cristallin, d'un métal des groupes latéraux des 4^e à 6^e groupes du système périodique, insoluble dans le solvant de l'oléfine à polymériser et ne permettant une réaction qu'en surface avec le composé organique, soluble dans ledit solvant, du métal des 2^e ou 3^e groupes du système périodique;

f. On utilise un halogénure, avantageusement un chlorure de titane, de zirconium, de vanadium ou de chrome trivalents;

g. On utilise un composé organo-métallique contenant moins de cinq atomes de carbone dans l'alcoyle;

h. Pour obtenir des polyoléfines principalement ou exclusivement à constitution amorphe et à structure non isotactique, on utilise, pour la préparation des catalyseurs, des composés liquides ou dissous des métaux des groupes latéraux des 4^e à 6^e groupes du système périodique;

i. On utilise des catalyseurs fortement dispersés, pour l'obtention des polyoléfines visées sous h.;

j. On utilise des catalyseurs dont la dispersibilité a été augmentée par rapport à celle des catalyseurs obtenus de la manière usuelle, pour l'obtention des polyoléfines sous h.;

k. On augmente la dispersibilité des catalyseurs en les séparant en parties grossières et parties fines par filtration, décantation, sédimentation, centrifugation, flottation ou autres et en utilisant les parties fines pour la polymérisation;

l. Les filtres utilisés ont des pores compris entre 1 et 15 microns;

m. On utilise un catalyseur obtenu en mettant en suspension le catalyseur fabriqué à la manière usuelle dans un solvant de l'oléfine à polymériser, de manière telle que l'on obtienne une suspension trouble d'où l'on sépare mécaniquement ou physiquement la partie en dispersion grossière du catalyseur solide;

n. On utilise un catalyseur fortement dispersé dans la préparation duquel l'un des éléments de réaction contient des groupes très lyophiles qui conviennent pour favoriser la dispersion du catalyseur à l'état micellaire dans le solvant utilisé;

o. Le composé organo-métallique utilisé contient des alcoyles comportant plus de 4 et de préférence de 6 à 16 atomes de carbone;

p. Le composé du titane utilisé contient des groupes lyophiles, par exemple des groupes alcoxy;

q. Pour obtenir des polyoléfines principalement ou exclusivement à constitution amorphe et à structure non isotactique, on utilise un catalyseur préparé par réaction d'une combinaison à valence élevée d'un métal des groupes latéraux des 4^e à 6^e groupes du système périodique avec un composé organique d'un métal des 2^e ou 3^e groupes de ce système;

r. On utilise, comme composé de métal lourd, un halogénure, de préférence un oxy-halogénure ou un alcoxy-halogénure de titane, zirconium, vanadium ou chrome tétravalent;

s. Le composé organo-métallique utilisé contient des atomes d'halogène en plus des groupes alcoyles;

t. On utilise moins de 2,5 moles, de préférence moins de 1 mole du composé organique des métaux des 2^e ou 3^e groupes du système périodique en particulier de l'aluminium, pour 1 mole du composé de valence inférieure à la valence maxima du métal des groupes latéraux des 4^e à 6^e groupes dudit système.

Société dite : MONTECATINI

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

Par procuration :

HARLÉ et LÉCHOPFEL.