

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

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.

N° 1.148.848

Classification internationale : C 08 d — C 08 f

u 78 + u 78/A

Hauts polymères linéaires cristallins de dioléfines, et leur procédé de préparation.
 (Invention : Giulio NATTA, Lido PORRI et Giorgio MAZZANTI.)

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

Demandé le 7 mars 1956, à 14^h 23^m, à Paris.

Délivré le 1^{er} juillet 1957. — Publié le 16 décembre 1957.

(2 demandes déposées en Italie au nom de la demanderesse : brevet, le 12 mars 1955;
 brevet additionnel, le 22 décembre 1955.)

On sait que l'on peut polymériser les dioléfines conjuguées, par divers procédés, en utilisant des initiateurs du type à radicaux ou du type ionique.

La plupart des procédés connus donnent des polymères ayant une structure irrégulière; en général, la polymérisation des dioléfines conjuguées se déroule, en effet, suivant des schémas différents qui peuvent se produire simultanément à différents degrés, par exemple, pour les dioléfines-1,3, avec ouverture de la double liaison en position 1-2 ou 3-4, ou avec déplacement d'une double liaison vers la position 2-3 et enchaînement 1-4 entre les unités monomères. Dans ce dernier cas, il y a deux configurations différentes possibles pour les groupes contenant la double liaison, à savoir les configurations cis et trans.

Dans le cas de l'isoprène, par exemple, il y a quatre types de structures différentes possibles pour les unités monomères contenues dans les chaînes principales; en outre, il peut se former des ramifications longues sur les chaînes, par suite de phénomènes de transfert de chaîne au cours de la polymérisation, ou de liaisons transversales entre différentes chaînes, qui favorisent souvent la formation de gels.

Cela explique pourquoi il n'a pas été possible, jusqu'à présent, d'obtenir des polymères cristallins d'isoprène ou de pentadiène-1,3, ou des autres dioléfines conjuguées; en effet, la cristallinité implique un degré élevé de régularité dans la structure des chaînes, ce qu'on ne peut réaliser, comme on l'a déjà signalé, par les procédés utilisés jusqu'ici pour polymériser les dioléfines conjuguées. Pour le butadiène seulement, on a décrit des polymères qui, à l'état étiré, présentent une faible cristallinité; on a obtenu ces polymères par polymérisation à basse température dans des conditions telles que la proportion de liaison 1-4 du type trans croît remar-

quablement par rapport aux autres configurations structurales possibles.

On a trouvé maintenant qu'il est possible de polymériser des dioléfines conjuguées présentant au moins une double liaison vinylique, en obtenant des hauts polymères pratiquement linéaires présentant une structure exceptionnellement régulière et une cristallinité élevée, avec enchaînement 1-4 prépondérant, si l'on conduit la polymérisation en présence d'un catalyseur solide, insoluble dans le milieu liquide de polymérisation, et qui est tiré d'un composé halogéné d'un métal de transition du 4^e, 5^e ou 6^e groupe du système périodique, par réaction sur un composé organo-métallique, par exemple d'aluminium ou de zinc, de manière à contenir, au moins à la surface, des liaisons métal-alcoyle.

Ce composé halogéné peut être un halogénure du métal de transition, qui présente une valence inférieure à son maximum, et c'est de préférence un halogénure inférieur, par exemple le trichlorure, de titane ou de vanadium.

On peut obtenir un catalyseur de ce type, par exemple, en traitant le trichlorure par un composé alcoylé, de préférence ou trialcoylé, d'aluminium, tel que l'aluminium-triéthyle, ou un composé alcoylé de zinc, tel que le zinc-diéthyle.

Quand on travaille avec des catalyseurs de ce type, on obtient, chose surprenante, des polymères ayant une structure exceptionnellement régulière, même si l'on conduit la polymérisation à la température ambiante ou à des températures supérieures à la température ambiante, par exemple entre 20 et 100 °C.

Alors que, lorsqu'on conduit la polymérisation avec les catalyseurs antérieurement connus, les doubles liaisons contenues dans les chaînes principales des polymères formés ont une configuration

trans dans une proportion qui, dans le meilleur des cas, n'excède pas 70-75 % (même si l'opération est conduite à de très basses températures), on a trouvé maintenant qu'en utilisant des catalyseurs tirés d'halogénures solides de titane ou de vanadium (ayant une valence respectivement inférieure à 4 ou à 5), le produit obtenu contient des polymères dont les doubles liaisons sont toutes, ou presque toutes, comprises dans les chaînes principales, et qui sont exclusivement ou presque exclusivement du type trans. Avec ces catalyseurs, il est possible d'obtenir des polymères cristallins non seulement à partir du butadiène, mais aussi d'autres dioléfinés conjugués, telles que l'isoprène ou le pentadiène-1,3, avec lesquelles, antérieurement, on n'avait jamais obtenu de polymères cristallins.

Par exemple, en polymérisant l'isoprène, on a obtenu un polymère qui présente la même structure cristalline que la gutta-percha. En polymérisant le pentadiène-1,3, on a obtenu un produit solide qui a une période d'identité de 4,82 Å sur la chaîne principale. Cela correspond à une portion de chaîne contenant 3 simples liaisons et une double liaison, présentant une configuration trans, appartenant à une chaîne planaire en zig-zag. Un tel polymère, suivant l'usage courant qui est de désigner les polymères par le nom du monomère précédé du préfixe « poly », sera appelé ci-après polypentadiène-1,3.

Il est toutefois possible d'obtenir aussi des polymères 1,4 en utilisant, dans la préparation du catalyseur, des composés de métaux de transition à valence maximum, à condition que ces composés donnent, en réagissant sur des composés organométalliques d'aluminium ou de zinc, des produits réactionnels solides insolubles dans le milieu liquide dans lequel se fait la polymérisation. Par exemple, quand on fait réagir, sur l'aluminium-triéthyle, des oxychlorures de métaux de transition du 4^e, 5^e ou 6^e groupe du système périodique, même si ceux-ci sont solubles dans le milieu liquide où se fait la polymérisation, comme c'est le cas pour VOCl_3 ou CrO_2Cl_2 , ils donnent un précipité solide insoluble dans les hydrocarbures, qui est capable de polymériser les dioléfinés en donnant des polymères à enchaînement 1,4 prépondérant.

Avec les catalyseurs tirés du dernier type de composés mentionné, on conduit en général la polymérisation sous pression normale et à des températures de 0 à 40 °C, mais il est possible aussi de travailler à des températures plus basses ou plus élevées (jusqu'à 120-130 °C).

Le produit de polymérisation est généralement constitué par un mélange de polymères amorphes et cristallins; on peut séparer le polymère amorphe des portions cristallines en l'extrayant par des solvants appropriés, comme indiqué plus haut et comme décrit dans les exemples suivants.

Avec certains des catalyseurs mentionnés ci-dessus, en particulier avec le catalyseur tiré du trichlorure de vanadium et de l'aluminium-triéthyle, il est toutefois possible, dans le cas de la polymérisation de dioléfinés conjugués de structures plus simple telles que le butadiène, d'obtenir des produits constitués en pratique exclusivement par des polymères cristallins avec un pourcentage très élevé d'unités monomères à enchaînement 1,4 trans. En utilisant ce catalyseur, il est donc possible d'obtenir directement, sans avoir recours à des traitements coûteux de séparation, des produits pratiquement exempts des portions amorphes qui sont toujours présentes en quantités plus ou moins notables quand on utilise des catalyseurs de composition différente, et qui sont constituées par des polymères à enchaînement irrégulier 1,2 et/ou 1,4 trans, et/ou 1,4 cis.

Les polybutadiènes pratiquement tout à fait cristallins, obtenus à l'aide de catalyseurs préparés à partir du trichlorure de vanadium et de l'aluminium-triéthyle, présentent des poids moléculaires de l'ordre de la centaine de mille, généralement supérieurs à ceux des polymères obtenus, dans les mêmes conditions, avec des catalyseurs préparés à partir du trichlorure de titane.

Le procédé ici décrit permet donc d'obtenir des produits entièrement nouveaux, doués de propriétés qu'on ne pouvait prévoir.

Le polymère de pentadiène-1,3 est particulièrement intéressant, car, contrairement à la plupart des polymères connus de dioléfinés, il présente une résistance remarquable à l'oxydation. On peut facilement l'extruder en filaments doués d'une grande résistance à la tension. Les produits de polymérisation de dioléfinés conjugués, obtenus en utilisant des catalyseurs suivant l'invention, contiennent dans bien des cas, non seulement des polymères cristallins, mais des quantités variables de polymères amorphes que l'on peut facilement éliminer, grâce à leur solubilité plus forte dans certains solvants organiques, par les méthodes applicables à des cas similaires, de préférence par extraction avec ces solvants.

Exemple 1. — On introduit trois billes d'acier et une ampoule contenant 6,1 g de TiCl_3 dans un autoclave en acier inoxydable d'une capacité de 2 150 cm³. On ferme alors l'autoclave et on le remplit d'azote, et on ajoute une solution de 11,4 g d'aluminium-triéthyle dans 500 cm³ de n-heptane anhydre. On chauffe l'autoclave, tout en le maintenant immobile, jusqu'à 65 °C. A cette température, on ajoute 310 g de butadiène et peu après on commence à agiter l'autoclave, ce qui amène la rupture de l'ampoule. On maintient l'autoclave agité pendant 20 heures environ, à des températures de 60 à 65 °C. Au bout de ce laps de temps, on laisse échapper les gaz qui n'ont pas réagi et on pompe du

méthanol dans l'autoclave, afin de décomposer les composés organo-métalliques présents. Le produit réactionnel est une masse semi-solide brun violet, que l'on purifie en la traitant par l'éther et l'acide chlorhydrique chauds sous atmosphère d'azote, et en coagulant ensuite par le méthanol. En filtrant et en lavant au méthanol, on isole un polymère solide dans lequel les fractions insolubles dans l'éther mais extractibles par le n-heptane chaud et ensuite par le benzène, apparaissent fortement cristallines aux rayons X. Le spectre d'absorption d'infra-rouge montre que les doubles liaisons contenues dans le produit obtenu par l'extraction au benzène ne sont pas du type vinylique et sont, pour la plupart (plus de 90 %), du type trans.

Exemple 2. — On introduit, dans un autoclave à agitation d'une capacité de 450 cm³, 1,8 g de TiCl₃ contenu dans une ampoule de verre et deux billes d'acier. On remplit alors l'autoclave avec de l'azote et on ajoute 5 cm³ d'aluminium-triéthyle dissous dans 100 cm³ de benzène, et 60 g d'isoprène technique (80 %). On commence à chauffer et, aussitôt que la température atteint environ 40 °C, on met l'autoclave en agitation, ce qui cause la rupture de l'ampoule contenant le TiCl₃. On continue d'agiter pendant 20 heures, tout en maintenant la température entre 40 et 80 °C, on ajoute alors 10 à 20 cm³ de méthanol afin de décomposer le catalyseur, on laisse échapper les gaz et on récupère l'isoprène qui n'a pas réagi. Après refroidissement, on retire une bouillie dense, on la coagule avec du méthanol acidifié par HCl, on filtre et on lave à nouveau sur le filtre avec du méthanol.

Le polymère obtenu est partiellement soluble dans l'éther. La portion insoluble dans l'éther mais soluble dans le benzène chaud apparaît cristalline aux rayons X et présente le spectre infra-rouge caractéristique de la gutta-percha naturelle purifiée, sous les formes alpha et bêta. A une température supérieure à 50 °C, elle présente la même structure cristalline que la gutta-percha bêta.

Exemple 3. — On introduit, dans un autoclave à agitation d'une capacité de 450 cm³, rempli d'azote, une suspension de 1,4 g de TiCl₃ dans 50 cm³ de benzène, et ensuite une solution de 5 cm³ d'aluminium-triéthyle dans 50 cm³ du même solvant. On amène la température à 40 °C environ, puis on introduit dans l'autoclave, en provenance d'un cylindre, 49 g de pentadiène-1,3. On continue l'agitation pendant 20 heures tout en maintenant la température à 40-80 °C, puis on introduit dans l'autoclave 10-30 cm³ de méthanol, on laisse échapper les gaz et on récupère le pentadiène qui n'a pas réagi.

On traite la masse retirée de l'autoclave de la façon décrite aux exemples précédents. La portion du polymère qui est soluble dans le benzène chaud mais insoluble dans l'éther présente aux rayons X

une certaine cristallinité. Par extrusion à chaud, le polymère donne des filaments flexibles ayant une bonne résistance à la tension et présentant, après étirage et recuit modéré, des images radiographiques fibreuses. D'après ces images, on voit que les macromolécules du polymère sont disposées parallèlement à l'axe du filament, avec une période d'identité de 4,82 Å sur l'axe de la chaîne.

Exemple 4. — Dans un autoclave oscillant d'une capacité de 500 cm³, dont on a soigneusement enlevé l'air, on introduit successivement les matières suivantes :

Trichlorure de vanadium : 0,0054 mol;

Aluminium-triéthyle : 0,0285 mol dissoute dans 120 cm³ de n-heptane anhydre;

Butadiène technique (95 %) : 100 g.

On met l'autoclave en agitation et on maintient la température à 20-25 °C. Au bout de 64 heures, on arrête la réaction en introduisant du méthanol. On récupère le butadiène qui n'a pas réagi (environ 50 % de la quantité introduite). On traite le produit réactionnel à plusieurs reprises avec du méthanol acidifié par HCl, puis on lave à plusieurs reprises au méthanol pur.

Après séchage sous vide, on obtient 48 g d'un polymère solide blanc sous la forme de poudre très fine; il apparaît très cristallin aux rayons X. Par extractions successives à l'éther et au benzène, on divise le polymère en fractions ci-après :

Extrait étheré (moins de 1 % du polymère total), amorphe aux rayons X;

Extrait benzénique (14 % du polymère total), très cristallin aux rayons X; l'examen à l'infra-rouge montre que plus de 95 % des unités monomères structurales sont du type 1,4 trans; viscosité intrinsèque dans le toluène à 25 °C : 2,98;

Résidu de l'extraction par le benzène (environ 85 % du polymère total); aux rayons X, il apparaît très cristallin, comme l'extrait au benzène.

Exemple 5. — On introduit les matières suivantes dans un autoclave oscillant d'une capacité de 500 cm³ rempli d'azote pur :

Trichlorure de vanadium : 0,00575 mol;

Zinc-diéthyle : 0,0285 mol dissoute dans 100 cm³ de n-heptane anhydre;

Butadiène technique (95 %) : 100 g.

On maintient l'autoclave en agitation pendant 17 heures à une température de 18-22 °C, puis on arrête la réaction en introduisant du méthanol. Le produit retiré de l'autoclave est traité comme décrit plus haut.

On obtient ainsi un polymère qui, après traitement par l'éther pour éliminer la portion amorphe (38,4 % du polymère total), apparaît fortement cristallin aux rayons X, présente une structure 1,4 trans et a une viscosité intrinsèque, dans le toluène à 25 °C, de 1,5.

Exemple 6. — On introduit les matières suivantes

dans un autoclave oscillant d'une capacité de 450 cm³ rempli d'azote pur :

Trichlorure de vanadium : 0,009 mol;

Aluminium-triéthyle : 0,0285 mol dissoute dans 120 cm³ de n-heptane anhydre;

Isoprène technique : 55 g.

On laisse l'autoclave en agitation pendant 7 heures à une température de 40-42 °C, puis on arrête la réaction en introduisant du méthanol. On récupère l'isoprène qui n'a pas réagi. On traite le produit réactionnel à plusieurs reprises par le méthanol, acidifié par HCl, puis on lave à plusieurs reprises au méthanol pur et on sèche sous vide.

Par des extractions successives à l'acétone, à l'éther et à l'heptane, on divise le polymère en fractions ci-après :

Extrait à l'acétone (59,5 % du polymère total), amorphe à l'examen radiographique;

Extrait à l'éther (35 % du polymère total); à l'examen aux rayons X, il apparaît fortement cristallin, avec une structure 1,4 trans, comme la gutta-percha naturelle;

Extrait à l'heptane (5,5 % du polymère total); très cristallin, structure 1,4 trans.

Exemple 7. — Dans un autoclave oscillant d'une capacité de 0,5 litre, on introduit les matières suivantes, dans une atmosphère d'azote :

Trichlorure de vanadium : 0,0064 mol;

Aluminium-triéthyle : 0,0179 mol dissoute dans 120 cm³ de benzène anhydre;

1,3-pentadiène : 40 g.

On maintient l'autoclave en agitation pendant 30 heures à une température de 70 °C, puis on arrête la réaction en introduisant du méthanol. On récupère le monomère qui n'a pas réagi.

On traite le produit réactionnel à plusieurs reprises par le méthanol acidifié par l'acide chlorhydrique, puis on lave au méthanol pur et finalement on sèche sous vide.

Par des extractions successives, on divise le polymère en fractions ci-après :

Extrait à l'acétone (17,5 % du polymère total), amorphe aux rayons X;

Extrait à l'éther (58,2 % du polymère total), amorphe aux rayons X;

Extrait à l'heptane (10 % du polymère total), cristallin aux rayons X, structure 1,4 trans; viscosité intrinsèque dans le toluène à 25 °C : 1,71;

Résidu (14 % du polymère total), cristallin.

Exemple 8. — On introduit 0,0285 mol d'aluminium-triéthyle et 50 cm³ d'heptane dans un flacon à trois tubulures de 250 cm³, pourvu d'un agitateur avec joint hermétique au vide, rempli d'azote pur. Tout en maintenant la solution d'aluminium-triéthyle en agitation, on y ajoute, par un entonnoir à robinet, 0,01 mol de VOCl₃ dissous dans 35 cm³ d'heptane; il se forme immédiatement un lourd précipité noir. Aussitôt que l'addition de VOCl₃ est

terminée, on introduit du butadiène gazeux dans le flacon, par l'une des tubulures latérales, à un débit tel qu'il ne sorte pas de gaz du flacon, ou seulement une très faible quantité; on maintient la température à 20-25 °C. Au bout de 2 heures et demie environ, on arrête l'introduction du butadiène et on met fin à la réaction en ajoutant environ 50 cm³ de méthanol.

On traite à plusieurs reprises le contenu du flacon par l'acide chlorhydrique dilué, puis on coagule par le méthanol, on filtre et on lave à nouveau au méthanol sur le filtre. Après séchage sous vide, on obtient 16 g de polymère; ce polymère apparaît nettement cristallin à l'examen radiographique.

Par des extractions successives à l'acétone, à l'éther et à l'heptane, on fractionne le polymère comme suit :

Extrait à l'acétone (20 % du polymère total); amorphe aux rayons X; l'examen à l'infra-rouge montre qu'environ 29 % des unités monomères sont du type 1,2 et 71 % du type 1,4;

Extrait à l'éther (10 % du polymère total); viscosité intrinsèque dans le toluène à 25 °C : 0,4; amorphe aux rayons X; l'examen à l'infra-rouge montre qu'environ 25 % des unités monomères sont du type 1,2 et 75 % du type 1,4;

Extrait à l'heptane (21 % du polymère total); viscosité intrinsèque dans le toluène à 25 °C : 1,59; cristallin aux rayons X; l'examen à l'infra-rouge montre qu'au moins 95 % des unités monomères sont du type 1,4 trans;

Résidu de l'extraction par l'heptane (47 % du polymère total); cristallin aux rayons X, comme l'extrait à l'heptane.

Exemple 9. — Dans un autoclave oscillant, sous vide, d'une capacité de 0,5 litre, on introduit les matières suivantes :

Aluminium-triéthyle : 0,0285 mol dans 70 cm³ de n-heptane anhydre;

VOCl₃ : 0,056 mol dissoute dans 30 cm³ de n-heptane.

Après avoir agité pendant 10-20 secondes on ajoute 130 g de butadiène technique (95 %). On maintient l'autoclave en agitation pendant 68 heures à une température de 15-20 °C, puis on arrête la réaction en introduisant du méthanol. On récupère le butadiène qui n'a pas réagi.

On retire le produit de l'autoclave, on le traite à plusieurs reprises par du méthanol acidifié par de l'acide chlorhydrique, et finalement on lave à plusieurs reprises au méthanol pur. Après séchage sous vide, on obtient 42 g d'un polymère solide blanc, il apparaît cristallin aux rayons X.

En extrayant par l'acétone, l'éther, le n-heptane et le benzène, on fractionne comme suit :

Extrait à l'acétone (3,5 % du polymère total); amorphe aux rayons X;

Extrait à l'éther (10 % du polymère total)

amorphe aux rayons X; le spectre infra-rouge montre qu'environ 66 % des doubles liaisons dérivent d'un enchaînement 1,4 trans des unités monomères;

Extrait à l'heptane (16,5 % du polymère total), viscosité intrinsèque dans le toluène à 25 °C : 1,49; très cristallin aux rayons X;

Extrait au benzène (7,5 % du polymère total); viscosité intrinsèque dans le toluène à 25 °C : 1,53; très cristallin aux rayons X; l'examen à l'infra-rouge montre qu'au moins 95 % des unités monomères sont du type 1,4 trans;

Résidu (62,5 % du polymère total), à l'examen radiographique, il apparaît cristallin, comme les extraits au benzène et à l'heptane.

Exemple 10. — Dans un autoclave oscillant, d'une capacité de 500 cm³ où l'on a fait le vide au préalable, on introduit les matières suivantes :

Aluminium-triéthyle : 0,028 mol dans 80 cm³ de benzène anhydre;

Chlorure de chromyle : 0,006 mol dans 50 cm³ de benzène anhydre.

Après avoir agité le mélange pendant 10-20 secondes, on ajoute 75 g de butadiène technique (95 %).

On maintient la température à 20-25 °C. Au bout de 17 heures, on introduit dans l'autoclave 50 cm³ de méthanol et on récupère le butadiène qui n'a pas réagi.

Le produit réactionnel, que l'on traite par l'acide chlorhydrique et le méthanol comme décrit aux exemples précédents, comprend 27 g de polymère. En séparant la portion amorphe, grâce à une extraction par l'éther, du produit total obtenu, on obtient comme résidu un polymère fortement cristallin de structure 1,4 trans.

Exemple 11. — Dans un autoclave oscillant, d'une capacité de 250 cm³, d'où on a évacué l'air par un lavage à l'azote pur, on introduit les matières suivantes :

Trichlorure de vanadium : 0,0065 mol;

Aluminium-triéthyle : 0,021 mol dissous dans 75 cm³ de n-heptane;

Isoprène pur (à au moins 99 %) : 28 g.

L'autoclave est maintenu en mouvement, à la température ambiante, pendant 65 heures. La réaction est ensuite arrêtée en introduisant du méthanol et l'isoprène qui n'a pas réagi est récupéré par distillation.

Le produit réactionnel est traité à plusieurs reprises par du méthanol acidifié par HCl, puis soigneusement lavé avec du méthanol pur et séché sous vide. On obtient 17 g d'un polymère blanc, solide, qui est fractionné par extractions successives à l'éther et au benzène, avec les résultats suivants :

Extrait à l'éther (3,7 % du polymère obtenu) : cristallin aux rayons X; présente la structure 1,4 trans

de la gutta-percha naturelle dans ses formes alpha et bêta; viscosité intrinsèque dans le toluène à 30 °C : 3,35;

Extrait au benzène (93,5 % du total) : cristallin aux rayons X, comme la fraction précédente :

Résidu après l'extraction au benzène (2,8 % du total) : très cristallin, comme les fractions précédentes.

Les polymères 1-4 trans des dioléfinés présentent une haute cristallinité, une résistance mécanique élevée et une faible perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau. Ils peuvent être travaillés par moulage ou extrusion à une température proche ou supérieure à celle de fusion complète, et les objets ainsi obtenus sont flexibles et présentent une ténacité élevée. Ils peuvent par conséquent être employés comme matières plastiques particulièrement aptes à la production d'articles manufacturés sujets à la fatigue ou à des efforts mécaniques élevés.

Sous formes de feuilles minces, ils se prêtent pour des emballages ou revêtements imperméables aux gaz et aux vapeurs d'eau et d'alcools. Les polymères très riches en polybutadiène 1,4-trans présentent des températures de fusion complète supérieures à 130° et peuvent, par conséquent, être moulés à des températures supérieures à 130-140° en plaques dures et flexibles qui s'avèrent cristallines à l'examen aux rayons X. Des plaques de polybutadiène 1-4 ainsi moulées présentent des charges de rupture à la traction d'environ 500-600 kg cm², par rapport à la section initiale, et des allongements de 150-200 %.

Les polymères du butadiène ayant pratiquement 100 % de 1,4-trans ont un point de fusion complète d'environ 140 °C. Le polybutadiène 1-4 trans est dimorphe; la forme stable à basse température se transforme rapidement en celle stable à haute température, à des températures supérieures à 70°.

Le polyisoprène 1,4-trans présente des propriétés analogues à la gutta-percha et à la balata purifiée. Le produit synthétique présente cependant l'avantage d'être exempt de substances organiques de différente nature (par exemple de substance protéique et des autres composés azotés et oxygénés qui accompagnent la gutta-percha et la balata), et de pouvoir être obtenu à des poids moléculaires différents de ceux du produit naturel. Le poids moléculaire peut en effet être varié suivant les conditions de polymérisation. Le polyisoprène 1,4-trans est aussi dimorphe et la forme stable à haute température fond à environ 65°. On a trouvé en outre que les polydioléfinés synthétiques obtenues par le présent procédé, y compris le polybutadiène de haut titre (supérieur à 97 %) d'enchaînements 1-4 trans, peuvent être vulcanisées comme le caoutchouc naturel.

Lorsque de telles polydioléfinés sont traitées au préalable avec des substances ayant une action sol-

vante ou plastifiante (par exemple des hydrocarbures liquides aromatiques à basse tension de vapeur), on constate qu'il est possible d'obtenir ainsi des produits qui, après vulcanisation, présentent les propriétés typiques des élastomères : allongements élastiques supérieurs à 100 % et une réversibilité élevée des déformations élastiques. Il est possible d'obtenir ainsi des produits qui présentent des valeurs de l'élasticité de rebondissement (l'énergie restituée référée à celle absorbée au cours de la déformation) exceptionnellement élevées, par exemple supérieures à 75-80 % à température ambiante et à 90-95 % à 90° (élasticité de rebondissement déterminée avec un appareil Pirelli du type du Goodyear-Healey Rebound Pendulum) avec des vitesses de choc de 5 cm sec. De tels produits vulcanisés peuvent présenter en même temps une dureté élevée, même sans emploi de charges actives solides, par exemple une dureté supérieure à 60, en degrés internationaux de dureté du caoutchouc (international rubber hardness degrees) déterminée avec le duromètre Shore, échelle A.

De telles valeurs de l'élasticité de rebondissement sont exceptionnellement élevées pour des caoutchoucs synthétiques constitués d'hydrocarbures et en particulier pour des caoutchoucs produits à partir du butadiène.

En effet, les types commerciaux des caoutchoucs synthétiques obtenus à partir de butadiène et styrène présentent une élasticité de rebondissement inférieure à 70 % et, à l'état non chargé, des duretés inférieures à 50 degrés internationaux.

On sait que dans les caoutchoucs ordinaires la dureté peut être augmentée par addition de charges actives, mais dans un tel cas l'élasticité de rebondissement diminue.

En effet, dans les caoutchoucs butadiène-styrène chargés avec 50 % de charges actives, la dureté monte à des valeurs d'environ 65 degrés internationaux, tandis que l'élasticité de rebondissement descend généralement au-dessous de 50 %.

Les caoutchoucs produits selon la présente invention présentent en général une dureté plus élevée, accompagnée d'une haute élasticité de rebondissement. En effet, comme il résultera de l'exemple 14, un caoutchouc préparé avec du polybutadiène en proportion prépondérante 1,4-trans, chargé avec 50 % de noir de fumée par rapport au poids du polymère, présente une dureté de 80 degrés internationaux accompagnée d'une élasticité de rebondissement de 55 % à température ambiante et d'environ 80 % à 90°.

Dans le domaine des élastomères obtenus à partir d'hydrocarbures actuellement employés, y compris même les produits naturels, on ne connaît pas d'autres produits ayant simultanément une élasticité de rebondissement élevée (supérieure à 80 %) et des duretés supérieures à 60 degrés inter-

nationaux. Lorsque le polybutadiène, tout en contenant plus de 90 % d'unités 1,4-trans, contient quelques unités % d'unités nomomères avec enchaînement 1,2 (par exemple 3-5 %), le produit est plus facile à vulcaniser, mais il présente encore de hautes caractéristiques d'élasticité de rebondissement.

La présence de parties de poids moléculaire plus bas ou de parties moins riches en unités 1,4-trans, comme par exemple celles contenues dans le produit indiqué dans l'exemple 9, permet de réduire l'emploi de plastifiants étrangers pour la production de caoutchouc élastique.

Les caoutchoucs vulcanisés obtenus avec les polydioléfinés, selon la présente invention, présentent non seulement la propriété d'avoir une élasticité de rebondissement élevée à température ambiante, mais aussi celle d'améliorer considérablement de tels rendements élastiques au fur et à mesure que la température augmente et d'une façon supérieure à celle des caoutchoucs ordinaires. En effet, pour le produit indiqué dans l'exemple 14, l'énergie absorbée d'une manière non élastique dans la déformation se réduit de 20 % à température ambiante, à environ 7 % à 90°.

Cette propriété permet d'employer avantageusement les caoutchoucs synthétiques indiqués selon la présente invention, pour la production d'articles manufacturés sujets à fatigue, à des efforts mécaniques répétés, et en particulier dans des conditions dans lesquelles il est difficile d'éliminer la chaleur développée au cours de la déformation.

On trouve ce comportement même dans des caoutchoucs chargés avec du noir de fumée.

Exemple 12. — Un échantillon de polybutadiène d'une façon prédominante 1-4 trans, obtenu selon l'exemple 4, a été moulé par presse-fusion à 250 °C, en plaques plates. De celles-ci on a obtenu des éprouvettes, selon les normes ASTM D 412-51 T, lesquelles, soumises à une traction à une vitesse d'éloignement des étaux de 25 mm minute, ont donné les valeurs suivantes :

Charge de rupture : 550 kg cm², allongement à la rupture : 150-200 %; module élastique à 0 % d'allongement : environ 4 000 kg cm².

Exemple 13. — Un échantillon de polyisoprène d'une façon prépondérante 1-4 trans obtenu selon l'exemple 11 a été moulé par presse-fusion à 170-180 °C en plaques plates. De celles-ci on a obtenu des éprouvettes selon les normes de l'ASTM D 412-51 T lesquelles, soumises à une traction, avec une vitesse d'éloignement des étaux de 25 mm minute, ont donné les valeurs suivantes : charge de rupture : 610 kg cm², allongement à la rupture : 300-350 %, module élastique à 0 % d'allongement : environ 3 500 kg cm².

Exemple 14. — 80 parties de polybutadiène préparé selon l'exemple 4 ont été traitées pendant

10 minutes sur un malaxeur à cylindres chauffés à 170 °C, avec 20 parties d'huiles minérales Dutrex. Par la suite, à la température d'environ 110 °C, on a ajouté les agents de vulcanisation.

Les mélanges obtenus ont été vulcanisés sous presse pendant 20 minutes, à 150 °C, en obtenant des produits qui présentent les propriétés indiquées dans le tableau :

		I	II
Polymère.....	(parties)	80	80
Huiles Dutrex.....	(parties)	20	20
ZnO.....	(parties)	5	5
S.....	(parties)	2,5	10
Disulfure de tétraméthylthiurame (Exepte à MT).....	(parties)	0,35	0,35
Disulfure de mercaptobenzothiazol (Exepte L.Mis).....	(parties)	1,0	1,0
Résistance finale à la traction (kg/cm ²).....		190	70
Allongement final.....	(%)	270	150
Elasticité de rebondissement à 18°.....	(%)	60	81
Elasticité de rebondissement à 90°.....	(%)	80	95
Dureté Shore A.....		85	65

Les essais mécaniques de traction ont été effectués sur des éprouvettes selon les normes ASTM D 412-51T avec une vitesse d'éloignement des étaux de 25 mm minute. Une éprouvette selon II, chargée avec 40 parties de noir de fumée (Cosmos S), a donné après vulcanisation des produits qui présentent une plus haute dureté (80°), accompagnée cependant d'une diminution de l'élasticité de rebondissement (55 % à température ambiante, 80 % à 90 °C).

Exemple 15. — 80 parties de polybutadiène préparée selon l'exemple 4 ont été traitées pendant 10 minutes, dans un malaxeur à cylindres chauffés à 170°, avec 20 parties d'huiles Dutrex. Par la suite, à la température de 110°, on a ajouté les ingrédients de vulcanisation sous-indiqués.

Le mélange obtenu a été vulcanisé sous presse pendant 5 minutes à 150 °C et on a obtenu des produits ayant les propriétés indiquées ci-après :

Polymère.....	(parties)	80
Huiles Dutrex.....	(parties)	20
ZnO.....	(parties)	5
S.....	(parties)	5
Disulfure de tétraméthylthiurame (Exepte à MT).....	(parties)	5
Résistance finale à la traction.....	(kg/cm ²)	300
Allongement à la traction.....	(%)	220
Elasticité de rebondissement à 18°.....	(%)	60
Elasticité de rebondissement à 90°.....	(%)	82
Dureté Shore A.....		95

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

I. Un procédé pour obtenir, à partir de diolé-

fines-1,3 conjuguées, des hauts polymères linéaires présentant un degré élevé de cristallinité, avec enchaînement 1,4 prépondérant, procédé caractérisé en ce qu'il consiste à conduire la polymérisation en présence d'un catalyseur solide, insoluble dans le milieu de polymérisation liquide, ce catalyseur étant préparé en faisant réagir un composé halogéné d'un métal de transition du 4^e, du 5^e ou 6^e groupe du système périodique, sur un composé organo-métallique, par exemple d'aluminium ou de zinc, de façon que le catalyseur contienne, au moins à la surface, des liaisons métal-alcoyle ou des centres actifs capables de former des liaisons organo-métalliques auxquelles participent les dioléfinés. Ce procédé peut être caractérisé, en outre, par les points suivants, considérés isolément ou en combinaisons diverses :

a. Le composé halogéné est un halogénure du métal de transition à un état de valence inférieur au maximum;

b. Le composé halogéné est un halogénure inférieur de titane ou de vanadium;

c. Le composé halogéné est le trichlorure de titane, ou le trichlorure de vanadium;

d. Le composé halogéné est un oxyhalogénure du métal de transition;

e. Le composé halogéné est l'oxychlorure de vanadium, VOCl₂;

f. Le composé halogéné est le chlorure de chromyle, CrO₂Cl₂;

g. Le composé organo-métallique est un composé alcoyle d'aluminium ou de zinc;

h. Le composé organo-métallique est un aluminium-trialcoyle;

i. Le composé organo-métallique est l'aluminium-triéthyle ou le zinc-diéthyle;

j. La dioléfine à polymériser est le butadiène-1,3, ou l'isoprène, ou le pentadiène-1,3;

k. On conduit la polymérisation à une température de 0 à 130 °C, de préférence de 0 à 80 °C;

l. On sépare les produits de polymérisation cristallins d'avec les polymères amorphes, grâce à une extraction par un solvant approprié.

II. Lorsqu'ils sont préparés par le procédé défini ci-dessus en I : les hauts-polymères linéaires provenant d'une dioléfine conjuguée qui contient au moins une double liaison vinylique, polymères caractérisés en outre par les points suivants, considérés ensemble ou séparément :

a. Ils présentent un enchaînement 1,4 des unités monomères;

b. Ils ont un degré élevé de cristallinité.

III. En tant que produits nouveaux : les hydrocarbures polymères à poids moléculaire élevé, de structure linéaire ou principalement linéaire contenant des doubles liaisons régulièrement distribuées dans les chaînes principales; ces polymères pouvant être caractérisés en outre par les points

suivants, considérés isolément ou en combinaisons diverses :

a. Ils proviennent de dioléfines conjuguées présentant au moins une double liaison vinylique;

b. Ils présentent un enchaînement 1,4 régulier des unités monomères;

c. Les doubles liaisons se trouvent uniquement dans les chaînes principales;

d. Ils présentent une configuration trans;

e. Ils présentent une cristallinité élevée aux rayons X, ont un point de fusion plus élevé que celui des polymères synthétiques de dioléfines conjuguées antérieurement connus et ont un module d'élasticité élevé à température normale;

f. Le monomère est le butadiène;

g. Le monomère est le pentadiène-1,3;

h. Le monomère est le 2-méthyl-1,3-butadiène;

i. Le polymère du 2-méthyl-1,3-butadiène présente la même structure cristalline que la gutta-percha.

IV. a. Les produits vulcanisés préparés des polymères synthétiques des dioléfines selon les points III;

b. Les produits vulcanisés préparés des polymères du butadiène selon le point III après plastification et ayant une haute dureté en l'absence de charges actives et une élasticité de rebondissement élevée, qui augmente fortement au fur et à mesure que la température augmente.

Société dite : MONTECATINI S.p.A. GEN. PER L'INDUSTRIA
MISERANDA E CHIMICA.

Per vendita in :

Cabinet H. BORTNERER fils, LAUR, ROLET KRASA & C^e.