

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

BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 8.



1.166.379

Classification internationale

C 08 f

u 103 + u 103/A

Procédé pour la préparation de polymères linéaires d'hydrocarbures vinyliques aromatiques, et produits obtenus par ce procédé. (Invention : Giulio NATTA, Dario SIANESI et Renato SERRA.)

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

Demandé le 18 février 1957, à 14^h 33^m, à Paris.

Déposé le 16 juin 1958. — Publié le 5 novembre 1958.

(2 demandes déposées en Italie au nom de Société dite : MONTECATINI [Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica] : brevet, le 25 février 1956; brevet additionnel, le 15 janvier 1957.)

Dans des demandes de brevets antérieures, la demanderesse a décrit des polymères isotactiques de monomères de formule $CH_2 = CHR$ (dans laquelle R représente un groupe alcoyle ou aryle), c'est-à-dire des polymères linéaires dans lesquels les groupes monomères qui sont présents sont enchaînés les uns aux autres par des liaisons en tête-à-queue, et dans lesquels les chaînes moléculaires contiennent des suites d'atomes de carbone asymétrique ayant la même configuration stérique. On peut obtenir ces polymères isotactiques en polymérisant les monomères en présence de catalyseurs obtenus en mettant des composés organo-métalliques en contact avec des composés de métaux des groupes IVa, Va ou VIa de la classification périodique de Mendéléev.

Les polymères isotactiques ont tendance à avoir une température de fusion élevée (transition entre l'état cristallin et l'état amorphe) et une cristallinité également élevée. Dans le cas des polymères isotactiques du styrène, la température de fusion est supérieure à 200 °C. Si on les chauffe à une température supérieure à 250 °C et qu'ensuite on les refroidit brusquement, on obtient un solide amorphe qui recristallise très lentement à des températures supérieures à la température de transition du second ordre (85-90 °C).

La présente invention permet d'obtenir des produits de polymérisation linéaires, à liaison en tête-à-queue, de structure régulière, d'au moins un styrène qui est substitué dans le noyau par un ou plusieurs groupes alcoyles inférieurs (de préférence ne contenant pas plus de quatre atomes de carbone), ou par un ou plusieurs atomes d'halogène, ainsi que de certains hydrocarbures aromatiques vinyliques polynucléaires; les chaînes moléculaires de ces produits de polymérisation peuvent

comporter de longs segments dans lesquels la totalité ou la presque totalité des atomes de carbone asymétrique ont la même configuration stérique (chaînes isotactiques).

L'invention a aussi pour objet un procédé de préparation de produits de polymérisation linéaires, à liaison en tête-à-queue, de structure régulière, d'au moins un styrène qui est substitué dans le noyau par un ou plusieurs groupes alcoyles inférieurs ou par un ou plusieurs atomes d'halogène, ainsi que de certains hydrocarbures aromatiques vinyliques polynucléaires; ce procédé consiste à polymériser les monomères en présence d'un catalyseur obtenu en mettant en contact un composé d'un métal du groupe IVa, Va ou VIa de la classification périodique de Mendéléev avec un composé organo-métallique du groupe II ou du groupe III de cette classification.

On n'a pas encore décrit de tels polymères réguliers de styrènes substitués dans le noyau, ou d'hydrocarbures aromatiques vinyliques polynucléaires. En considérant la similitude du comportement du styrène et des styrènes substitués dans le noyau, dans les procédés connus de polymérisation, on devrait s'attendre à ce qu'ils aient des propriétés analogues à celles du polystyrène isotactique. Cependant, on a trouvé que certains des nouveaux polymères obtenus par le procédé suivant l'invention ont des propriétés qui diffèrent beaucoup de celles du polystyrène isotactique. Si, par exemple, on polymérise du p-méthylstyrène ou du p-chlorostyrène avec les catalyseurs mentionnés ci-dessus, dans les mêmes conditions que celles dans lesquelles on obtiendrait, à partir du styrène, un polymère isotactique d'un poids moléculaire de l'ordre de 1 000 000, on obtient un polymère de p-méthylstyrène ou de p-chlorostyrène

qui est amorphe et ne peut être cristallisé même après un chauffage prolongé à des températures supérieures à la température de transition du second ordre (96-100 °C).

Les polymères ainsi obtenus doivent cependant avoir une structure différente et plus régulière que celle des polymères de *p*-méthyl et *p*-chloro-styrène antérieurement connus, car, comme cela ressort des tableaux I et II, ils présentent des propriétés qui sont très différentes de celles de polymères de *p*-méthyl-styrène ou *p*-chloro-styrène obtenus par polymérisation avec des catalyseurs agissant par un mécanisme radicalique.

TABLEAU I
Caractéristiques des polymères de *p*-méthyl-styrène

	Polymère radicalique	Nouveaux polymères
Poids spécifique.....	1,01-1,03	1,03-1,04
Indice de réfraction n_D^{20}	1,572	1,577-1,578
Solubilité dans l'acétone.....	soluble	insoluble
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	soluble	insoluble
Solubilité dans le benzène.....	soluble	insoluble gonfle
Solubilité dans le tétrahydro-naphtalène à 100 °C.....	soluble	soluble
Poids moléculaire, environ.....	30-30 000	1 000 000-5 000 000
Viscosité intrinsèque.....	0,2-0,3	3,8

TABLEAU 2
Caractéristiques des polymères de *p*-chloro-styrène

	Polymère radicalique	Nouveaux polymères
Indice de réfraction n_D^{20}	1,598	1,603
Solubilité dans l'acétone.....	insoluble	insoluble
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	soluble	insoluble
Solubilité dans le benzène.....	soluble	insoluble
Solubilité dans le tétrahydro-naphtalène à 100 °C.....	soluble	soluble
Viscosité intrinsèque.....	0,62	1,64

(On a déterminé les viscosités intrinsèques dans le toluène à 30 °C dans le cas des polymères radicaliques, et dans le tétrahydro-naphtalène à 100 °C dans le cas des nouveaux polymères.)

Dans le cas du *p*-méthyl-styrène, les propriétés mécaniques des deux polymères apparaissent très différentes, les nouveaux polymères étant moins

fragiles. Le nouveau polymère de *p*-chloro-styrène est amorphe à l'examen aux rayons X et reste amorphe même après une recuisson prolongée à 150-180 °C.

Les propriétés des polymères de l'*o*-méthyl-styrène préparés conformément à l'invention sont très différentes de celles des polymères préparés à partir de *p*-méthyl-styrène. L'*o*-méthyl-styrène donne en fait un polymère qui, contrairement à celui donné par le *p*-méthyl-styrène, présente une très haute cristallinité à l'examen aux rayons X, les raies de diffraction les plus intenses correspondant à des plans ayant des distances de réseau $d = 9,70; 5,95; 4,43; 4,04; 3,75$ et $3,43$ Å, et auquel on doit attribuer une structure isotactique. Le polymère est tout à fait insoluble dans tous les solvants organiques à des températures inférieures à 200 °C, de sorte que son poids moléculaire ne peut pas être déterminé. Il a une température de fusion d'environ 305-310 °C et une température de ramollissement qui est environ 200 °C au-dessus et celle des polymères d'*o*-méthyl-styrène antérieurement connus, obtenus avec des catalyseurs qui agissent suivant un mécanisme radicalique ou cationique. Tous ces derniers polymères sont amorphes et sont solubles dans la méthyl-éthyl-cétone et le benzène.

Une propriété particulièrement remarquable de ce polymère isotactique est le fait qu'il cristallise rapidement par refroidissement à partir de l'état fondu. Cette propriété, et sa température de fusion, le rendent très différent du polymère isotactique du styrène. Les températures de fusion du polystyrène isotactique et du poly-*o*-méthyl-styrène isotactique sont comparés dans le tableau III.

TABLEAU 3

	Polystyrène isotactique	Poly- <i>o</i> -méthyl-styrène isotactique
Température de fusion, °C.....	230	308
Poids spécifique.....	1,08-1,09	1,038

En général, la vitesse de cristallisation d'un haut polymère diminue avec l'augmentation de la différence entre la température de cristallisation et la température de fusion, et il est généralement plus difficile d'obtenir la cristallisation des polymères à point de fusion élevé. Par exemple, le polystyrène et le « térylène », si on les fond et qu'ensuite on les refroidit rapidement, restent amorphes. La propriété du nouveau polymère d'*o*-méthyl-styrène, de cristalliser facilement, est intéressante, car elle permet d'utiliser ce polymère pour la production de fibres cristallines orientées, de feuilles ou de films ayant une température de fusion élevée.

La plupart des polymères isotactiques actuellement connus fondent à des températures plus basses, cependant que, parmi les polymères cristallins non isotactiques les plus connus capables d'être étirés pour donner des fibres orientées, seul le polytétrafluoréthylène fond à une température plus élevée. Cependant, le polytétrafluoréthylène est difficile à travailler, à un poids spécifique très élevé et coûte très cher. La température de fusion élevée et la faible inflammabilité du poly-*o*-méthylstyrène le rendent apte à la production de pellicules photographiques et de fibres cristallines, qui peuvent être traitées à des températures supérieures à 200 °C sans subir de retrait ni de déformation.

Des mélanges d'*o*-méthylstyrène et de *p*-méthylstyrène polymérisés par le procédé suivant l'invention donnent des polymères qui, comme ceux de *p*-méthylstyrène pur, sont amorphes, ont des poids moléculaires du même ordre et ont beaucoup d'autres analogies, par exemple, leur solubilité. Un copolymère, obtenu par exemple à partir d'un mélange d'environ 2/3 en poids de *p*-méthylstyrène et 1/3 d'*o*-méthylstyrène contenant environ 2 % en poids de l'isomère *méa*, par polymérisation à 70 °C en présence d'un catalyseur préparé à partir de tétrachlorure de titane et d'aluminium triéthyle, présente une viscosité intrinsèque d'environ 6,5 (poids moléculaire environ $4 \cdot 10^6$), et un polymère de *p*-méthylstyrène préparé dans les mêmes conditions présente une viscosité intrinsèque de 5,5 (poids moléculaire environ $3 \cdot 10^6$).

Le tableau IV montre une comparaison des propriétés des nouveaux polymères obtenus à partir du mélange mentionné ci-dessus de méthylstyrènes, avec celles des polymères obtenus à partir du même mélange par un procédé de polymérisation utilisant un catalyseur du type radicalique.

TABLEAU 4

Polymères obtenus à partir d'un mélange de *p*-méthylstyrène 2/3 en poids et *o*-méthylstyrène (1/3) contenant environ 2,0 % de *méa*-méthylstyrène.

	Polymère radicalique	Nouveau polymère
Viscosité intrinsèque.....	0,45	6-7
Poids moléculaire, environ..	90 000	4-5 000 000
Température de transition du second ordre, °C.....	82-84	87
Poids spécifique.....	1,022	1,038
Solubilité dans l'acétone....	insoluble	insoluble
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	soluble	insoluble
Solubilité dans le benzène....	soluble	insoluble

On n'obtient des copolymères présentant une cristallinité que si l'on effectue la réaction avec des mélanges consistant en *o*-méthylstyrène et seulement de très petites quantités de *p*-méthylstyrène.

Si l'on polymérise des diméthylstyrènes individuels, tels que les isomères 2,4 ou 2,6, ou des mélanges de diméthylstyrènes isomères contenant principalement les 2,4- et 2,6-diméthylstyrènes, conformément à l'invention, on obtient des polymères cristallins, ce qui est surprenant.

Le résultat obtenu dans la polymérisation de mélanges de diméthylstyrènes isomères représente le premier cas dans lequel on a obtenu des hauts polymères cristallins à partir de mélanges de plusieurs monomères. Les polymères et copolymères ainsi obtenus à partir des diméthylstyrènes diffèrent beaucoup des polymères correspondants obtenus par d'autres procédés de polymérisation. Les polymères obtenus par l'emploi de catalyseurs, par exemple du peroxyde de benzoyle, qui agissent à l'aide d'un mécanisme cationique ou radicalique, fondent en réalité à des températures inférieures, sont plus solubles dans les divers solvants et ont un poids moléculaire beaucoup plus faible.

Le tableau V donne une comparaison des deux polymères obtenus à partir d'un mélange de diméthylstyrènes, riche en isomère 2,4 et ayant un indice de réfraction $n_D^{15} = 1,5463$.

TABLEAU 5

	Polymère obtenu avec le peroxyde de benzoyle	Polymère obtenu avec un catalyseur de TiCl ₃ et AlR ₃
Viscosité intrinsèque.....	0,4	3,5
Poids moléculaire, environ..	85 000	2 000 000
Solubilité dans l'acétone....	soluble	insoluble
Solubilité dans la méthyl-éthyl-cétone.....	soluble	insoluble
Solubilité dans le benzène....	soluble à froid	à peine soluble à chaud
Température de transition du second ordre, °C.....	86-88	-
Température de fusion Röntgenographique, °C.....	-	> 300
État physique du polymère après recuisson.....	amorphe	cristallin
Poids spécifique.....	1,001	1,013

Dans les spectres de diffraction aux rayons X du polymère cristallin, les raies de diffraction les plus intenses correspondent à des plans ayant des distances de réseau de 10,15; 6,28; 5,21 et 4,11 Å.

Par comparaison avec les polymères isotactiques de styrène et avec les polymères de *p*-méthylstyrène, les polymères isotactiques des diméthylstyrènes individuels et les polymères isotactiques obtenus à partir de leur mélange ont une température de fusion plus élevée. Ils présentent sur le polymère isotactique d'*o*-méthylstyrène l'avantage d'être cristallins, même s'ils sont obtenus à partir de mélanges d'isomères. Ils conviennent pour la production, par exemple, d'objets moulés qui résistent aux températures élevées, feuille ou fibres orientées.

On peut aussi obtenir, par le procédé de la présente invention, des hauts polymères linéaires de structure régulière à partir d'alcylstyrènes plus élevés.

Par exemple, le *p*-isopropylstyrène donne un polymère à poids moléculaire élevé qui est insoluble dans l'acétone; ce polymère apparaît amorphe à l'examen aux rayons X et ne cristallise pas, même après recuisson prolongée à 100-150 °C. On doit attribuer à ce polymère, par analogie avec le polymère du *p*-méthylstyrène, une structure très régulière, ses propriétés étant très différentes de celles d'un polymère de *p*-isopropylstyrène obtenu par polymérisation, à température ambiante, en présence d'un catalyseur agissant par un mécanisme à radicaux libres, tel que le peroxyde de benzoyle. Les différences entre les deux types de polymères sont illustrées ci-après dans l'exemple 6.

Les résultats obtenus en polymérisant, avec les catalyseurs de la présente invention, les styrènes *o*- et *p*-substitués, tels que *o*-méthyl, *p*-méthyl, *p*-chloro-, et *o*-isopropylstyrène montrent que, alors que dans le cas des styrènes *o*-substitués, on peut obtenir des polymères isotactiques, la polymérisation des styrènes *p*-substitués donne des polymères qui sont très différents des polymères obtenus à partir des mêmes monomères à l'aide de catalyseurs agissant par un mécanisme à radicaux libres, et qui, cependant, ne peuvent pas être cristallisés, même par recuisson prolongée à des températures supérieures à la température de transition du second ordre.

On peut observer aussi le même comportement dans le cas des vinyl-naphtalènes isomères: par exemple, l'*alpha*-vinyl-naphtalène, dans lequel le noyau benzénique condensé avec le noyau portant le groupe vinyle est en position *o-m* par rapport au groupe vinyle, donne un polymère isotactique, facilement cristallisable; d'autre part, le *bêta*-vinyl-naphtalène, dans lequel le deuxième noyau benzénique est condensé en position *m-p*, donne un polymère qui est très différent du polymère obtenu à partir du même monomère au moyen d'un catalyseur agissant par un mécanisme à radicaux libres et qui, cependant, ne peut pas être cristallisé. Les exemples 8 et 9 ci-après montrent les propriétés des

nouveaux polymères des vinyl-naphtalènes par comparaison avec ceux des polymères de vinyl-naphtalène antérieurement connus.

En plus des vinyl-naphtalènes, on a aussi polymérisé des dérivés vinyliques de naphtalènes partiellement hydrogénés, par le procédé de la présente invention, pour obtenir des polymères ayant des propriétés nouvelles, comme le montrent les exemples ci-après.

On peut effectuer la polymérisation en présence de solvants du ou des monomères, par exemple des solvants hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques qui sont inertes vis-à-vis du catalyseur, ou des hydrocarbures aromatiques chlorés, tels que le monochlorobenzène. On peut effectuer la polymérisation en l'absence de solvants additionnels, en utilisant un excès du ou des monomères.

Comme catalyseur, on utilise de préférence un catalyseur obtenu à partir d'un halogénure de titane et d'un aluminium-alcyle.

Parmi les composés organo-métalliques autres que les aluminium-alcyles, on peut citer les dialcyl-halogénures d'aluminium et les zinc-alcyles.

Les exemples suivants illustrent le procédé de l'invention; ils ne sont nullement limitatifs:

Exemple 1. — On ajoute lentement 1,1 g de Al (C₂H₅)₃ dissous dans 10 cm³ de benzène, goutte à goutte, en agitant et en atmosphère d'azote, à 0,70 g de TiCl₄ dissous dans 40 cm³ de benzène contenu dans un flacon de 250 cm³ muni d'un thermomètre, un agitateur et un entonnoir à robinet et maintenu à une température de 70 °C par immersion dans un bain formant thermostat. On ajoute ensuite 18 g de *p*-méthylstyrène. Après sept heures de réaction, on ajoute un excès d'alcool méthylique pour décomposer le catalyseur et coaguler le polymère formé. On lave ensuite le polymère formé à plusieurs reprises avec de l'alcool méthylique contenant HCl. On récupère, hors de la solution dans le méthanol, environ 0,5 g de polymères huileux, après enlèvement du solvant et du monomère n'ayant pas réagi et extraction du résidu par le benzène. Le résidu solide, 7,4 g, correspondant à 41 % du monomère utilisé, ne contient pas de fractions solubles dans l'acétone ou la méthyl-éthyl-cétone, a une viscosité intrinsèque, déterminée dans une solution de tétrahydro-naphtalène à 200 °C, de 5,45 et apparaît amorphe à l'examen aux rayons X.

Exemple 2. — On ajoute 2,80 g d'aluminium-triéthyle dissous dans 10 cm³ de benzène, en atmosphère d'azote, à une température de 70 °C, à 1,50 g de TiCl₄ dans 20 cm³ de benzène contenu dans un appareil semblable à celui décrit dans l'exemple 1. On ajoute ensuite 18 g d'*o*-méthylstyrène. Après vingt-huit heures, on arrête la réaction et, par les méthodes de séparation décrites dans l'exem-

