

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

N° 1.207.783

Classification internationale :

C 08 f

u 176 + u 176/A

Procédé de polymérisation d'hydrocarbures non saturés. (Invention : Giulio NATTA, Giorgio MAZZANTI et Paolo LONGI.)

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 11 juillet 1958, à 14^h 33^m, à Paris.

Déposé le 7 septembre 1959. — Publié le 18 février 1960.

(2 demandes déposées en Italie au nom de la demanderesse : brevet, le 16 juillet 1957; brevet additionnel, le 12 novembre 1957.)

La présente invention a pour objet la polymérisation des hydrocarbures non saturés de formule $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ dans laquelle R est un radical hydrocarbure.

Dans des brevets antérieurs des demandeurs, on décrit la préparation de polymères linéaires réguliers tête-à-queue d'hydrocarbures non saturés, lesquels polymères ont deux structures stériques différentes appelées respectivement isotactique et atactique.

Le mot « isotactique » désigne la structure stérique particulière d'une macromolécule de polymère d'alpha-oléfine caractérisée par le fait que, si l'on suppose la macromolécule entièrement déployée dans un plan, les groupes R liés aux atomes de carbone asymétriques tertiaires sont sur un côté du plan qui contient la chaîne principale du polymère, tandis que les atomes d'hydrogène liés à ces atomes de carbone sont sur le côté opposé de ce plan.

Le mot « isotactique » n'est pas synonyme de « cristallin », car la structure isotactique existe indépendamment de l'état physique des polymères et subsiste aussi quand le polymère est à l'état liquide (en solution ou fondu), ou à l'état amorphe instable que l'on obtient en refroidissant brusquement la masse fondue. Les polymères qui sont isotactiques dans une mesure prépondérante (au moins 60 %) ou quasi totalement sont cristallisables, et dans certaines conditions ils sont cristallins.

Les polymères atactiques à poids moléculaire élevé sont aussi des polymères linéaires tête-à-queue normalement solides, mais ont une structure stérique différente dans laquelle les atomes de carbone asymétriques tertiaires de la chaîne principale qui ont la même configuration stérique sont essentiellement distribués au hasard. Quand la

chaîne principale des macromolécules des polymères atactiques est complètement déployée dans un plan, les groupes R et les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone tertiaire s'y présentent distribués essentiellement au hasard des deux côtés du plan. Les polymères atactiques sont amorphes et non cristallisables.

Comme on l'a indiqué dans les brevets déjà mentionnés, les polymères atactiques et isotactiques se présentent généralement à l'état de mélange dans le produit de polymérisation brut que l'on obtient en polymérisant l'hydrocarbure non saturé dans un solvant hydrocarbure inerte et à la pression atmosphérique normale ou à une pression seulement un peu plus élevée, à l'aide de catalyseurs préparés à partir d'halogénures à valence élevée de métaux de transition des groupes IVa à VIa de la Classification Périodique de Mendéléev, c'est-à-dire des halogénures dans lesquels le métal est à la valence maximum correspondant à sa position dans la Classification Périodique, et de composés organométalliques de métaux des 2^e et 3^e groupes de la Classification Périodique. Ainsi qu'on l'a indiqué aussi, on peut séparer les deux types différents de polymères d'après leur structure stérique différente, en extrayant le produit de polymérisation à l'aide de solvants sélectifs, en utilisant successivement pour le polypropylène brut l'acétone chaude, l'éther éthylique et l'heptane-n, le résidu de l'extraction par l'heptane-n comprenant les polymères isotactiques dans une mesure prépondérante ou quasi totalement.

Dans un autre brevet antérieur des demandeurs, on décrit de nouveaux catalyseurs stéréospécifiques, préparés à partir d'un composé organométallique et d'un halogénure cristallin à faible valence, insoluble dans les hydrocarbures, dérivés d'un métal

de transition, c'est-à-dire un halogénure dans lequel le métal présente une valence inférieure à la valence qui correspond à sa position dans la Classification Périodique. La description dudit brevet montre que lorsqu'on utilise le catalyseur stéréospécifique préparé à partir du triéthylaluminium et par exemple du trichlorure de titane, la polymérisation de l'hydrocarbure non saturé dans un solvant hydrocarbure dans lequel le catalyseur est insoluble ou grossièrement dispersible, s'oriente vers la formation sélective de polymères isotactiques dans une mesure prépondérante ou quasi totalement.

Ainsi, dans le cas du propylène par exemple, il est possible d'orienter la polymérisation vers la formation de hauts polymères linéaires contenant 70-85 % de macromolécules fortement isotactiques qui ne peuvent pas être extraits du produit brut de polymérisation à l'aide d'heptane-n bouillant, si l'on utilise le catalyseur stéréospécifique préparé à partir du triéthylaluminium et du trichlorure de titane. En utilisant le même catalyseur, on peut obtenir des polymères de butène-1 contenant 60-75 % de polybutène-1 isotactique cristallisable (qui ne peut pas être extrait du produit brut de polymérisation par l'éther bouillant).

Les demandeurs ont trouvé maintenant que les catalyseurs préparés plus spécialement à partir de composés alcoylbéryllium et de certains composés solides cristallins, insolubles dans les hydrocarbures, dérivés des métaux de transition des groupes IVa à VIa de la Classification Périodique de Mendéléev, représentent un groupe spécial de catalyseurs stéréospécifiques. Ces catalyseurs préparés à partir du composé de métal de transition et du composé alcoylbéryllium sont encore plus stéréospécifiques que d'autres catalyseurs qui, comme on l'a montré, présentent une certaine stéréospécificité. Les produits de polymérisation obtenus à l'aide des catalyseurs préparés à partir des composés alcoylbéryllium sont constitués presque complètement par des macromolécules isotactiques. L'invention fournit un procédé de polymérisation des hydrocarbures non saturés de formule $CH_2 = CHR$ dans laquelle R est un radical alcoyle contenant 1 à 3 atomes de carbone, qui consiste à polymériser l'hydrocarbure non saturé en présence d'un catalyseur préparé par la mise en contact d'un composé alcoylbéryllium avec un composé solide cristallin, insoluble dans les hydrocarbures, dérivé d'un métal de transition des groupes IVa Va ou VIa de la Classification Périodique de Mendéléev, dans lequel le métal de transition a une valence inférieure au maximum.

L'accroissement de stéréospécificité de ces catalyseurs en comparaison des catalyseurs préparés avec des composés alcoylaluminium est très marqué lorsque les catalyseurs sont insolubles dans les solvants

hydrocarbures et lorsqu'on les prépare à partir des composés alcoylbéryllium et de composés solides cristallins du métal de transition dans lesquels le métal a une valence inférieure à la valence maximum qui correspond à sa position dans la Classification Périodique. L'accroissement de stéréospécificité de ces catalyseurs est moins marqué lorsqu'on utilise dans la préparation du catalyseur des composés du métal de transition qui sont solubles dans le solvant hydrocarbure.

Ainsi, lorsqu'on polymérise le propylène à l'aide d'un catalyseur préparé à partir du diéthylbéryllium et du trichlorure de titane cristallin violet, on obtient des produits bruts de polymérisation qui ont une teneur exceptionnellement élevée (95 % et au dessus) en macromolécules fortement isotactiques qui ne peuvent pas être extraites par l'heptane-n bouillant. Dans le cas du butène-1, le polybutène-1 brut contient plus de 90 % de polymère isotactique non extractible par l'éther bouillant.

On obtient des résultats similaires avec d'autres alpha-oléfines.

Suivant une forme de réalisation plus particulière, l'invention fournit un procédé pour polymériser les hydrocarbures non saturés en polymères fortement isotactiques à l'aide de ces catalyseurs auxquels on ajoute cependant une substance qui protège le composé alcoylbéryllium contre les effets nuisibles des petites quantités d'oxygène, d'humidité ou d'autres impuretés réactives qui peuvent être contenues dans les réactifs ou présentes dans l'appareil utilisé.

Les composés alcoylbéryllium, par exemple le diéthylbéryllium, sont relativement coûteux. En dépit du fait que les catalyseurs préparés à partir de ces composés donnent les polymères très fortement isotactiques, il est désirable de diminuer la quantité de composé dialcoylbéryllium nécessaire à la préparation du catalyseur, afin que ce dernier puisse soutenir la concurrence des catalyseurs préparés à partir du triéthylaluminium.

Les demandeurs ont atteint ce but souhaitable dans une certaine mesure, indirectement, en augmentant le rendement de polymère jusqu'à 300-1 000 g par gramme de diéthylbéryllium combiné au composé de métal de transition. Mais on ne peut pas obtenir de rendements supérieurs à 300-1 000 g de polymère par gramme de diéthylbéryllium utilisé, parce que, quand on abaisse la concentration de diéthylbéryllium en dessous de 0,4-0,6 g par litre du solvant utilisé comme milieu de polymérisation, par exemple l'heptane-n, dans le but d'augmenter le rendement, l'activité et la stéréospécificité du catalyseur ont toutes deux tendance à diminuer et à devenir incontrôlables. Cela provient du fait que les petites quantités d'oxygène, d'humidité ou d'autres impuretés réactives associées aux divers réactifs ou présentes dans l'appareil

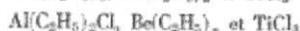
reil sont suffisantes pour détruire partiellement ou complètement le composé alcoylbéryllium.

Comme on l'a indiqué plus haut, on peut éliminer cette difficulté et diminuer considérablement la quantité d'alcoylbéryllium nécessaire à la préparation du catalyseur si l'on ajoute une substance protectrice du composé alcoylbéryllium au catalyseur préparé à partir du composé de béryllium et du composé de métal de transition.

L'agent de protection peut être un composé métal-alcoyle qui est très réactif par lui-même mais qui ne joue pas le rôle de catalyseur de polymérisation en présence d'un composé de métal de transition dans lequel le métal est à une valence inférieure à la valence maximum correspondant à sa position dans la Classification Périodique de Mendéléev. Par exemple, la substance protectrice peut être un composé métal alcalin-alcoyle ou bien un composé de Grignard. Dans le choix d'un composé métal-alcoyle destiné à être ajouté tel quel au catalyseur en tant qu'agent de protection, il est important, si l'on désire un polymère fortement isotactique, de choisir un composé qui ne possède que faiblement ou pas du tout la propriété de former, avec les composés de métaux de transition à faible valence comme $TiCl_3$, un catalyseur de polymérisation des alpha-oléfines.

Si le composé métal-alcoyle ajouté au catalyseur préparé à partir du composé de métal de transition et de l'alcoylbéryllium est capable de former un catalyseur efficace avec le composé de métal de transition, par exemple si le composé métal-alcoyle ajouté est le triéthylaluminium, l'activité de la stéréospécificité du système catalytique comprenant le métal de transition, l'alcoylbéryllium et le triéthylaluminium sont alors modifiées toutes deux d'une façon remarquable et imprévisible.

Ainsi, les systèmes catalytiques du genre des suivants :



présentent, lorsqu'on les utilise comme catalyseurs dans la polymérisation du propylène, une stéréospécificité pour la formation de polymères isotactiques qui est nettement inférieure à celle du catalyseur formé par $Be(C_2H_5)_2$ et $TiCl_3$ (voir tableau ci-dessous).

L'agent protecteur peut aussi être un complexe formé d'un donneur d'électrons et d'un composé métal-alcoyle qui jouerait lui-même normalement le rôle d'un catalyseur de polymérisation en présence du composé de métal de transition, mais qui en est empêché par le donneur d'électrons avec lequel il forme un complexe. Par exemple, le protecteur peut être un étherate d'alcoylaluminium,

par exemple de triéthylaluminium, ou bien un complexe de composé alcoylaluminium et d'une base organique du type de la pyridine et de la quinoléine.

A titre d'illustration, quand le catalyseur est formé de diéthylbéryllium, d'étherate de triéthylaluminium et de trichlorure de titane dans des rapports molaires compris entre 0,05 : 0,25 : 1,0 et 0,5 : 5,0 : 1,0, il est fortement stéréospécifique pour la formation de polymères isotactiques, grâce à la présence du diéthylbéryllium, et il a aussi une grande résistance aux impuretés. La présence de l'étherate de triéthylaluminium comme agent de protection n'influe pas sur la stéréospécificité ni sur l'activité du catalyseur. Les systèmes catalytiques contenant l'étherate de triéthylaluminium comme agent protecteur sont aussi stéréospécifiques et aussi actifs que les catalyseurs préparés à partir de l'halogénure de métal de transition et de plus grandes quantités d'alcoylbéryllium, et sans l'addition de l'étherate ni d'un autre agent de protection.

Les catalyseurs auxquels on a ajouté l'étherate ont un net avantage pratique, à savoir que l'on obtient des rendements élevés de polymère tout en réduisant considérablement le prix de revient du catalyseur. Ainsi, en utilisant le catalyseur préparé à partir du diéthylbéryllium et du trichlorure de titane et contenant une addition d'étherate de triéthylaluminium, on peut facilement obtenir un rendement de 2 500-3 500 g de polypropylène par gramme de diéthylbéryllium. Cela s'oppose au rendement de 800-1 000 g de polymère par gramme de diéthylbéryllium, que l'on peut obtenir avec le catalyseur préparé à partir du diéthylbéryllium et du trichlorure de titane lorsqu'on utilise les constituants de catalyseur à l'état soigneusement purifié.

Il est particulièrement avantageux d'utiliser les catalyseurs fortement stéréospécifiques préparés à partir du composé alcoylbéryllium et d'un composé solide cristallin du métal de transition quand il est nécessaire ou désirable d'obtenir des produits de polymérisation bruts présentant une haute teneur en polymère isotactique cristallisable et pouvant servir directement à la fabrication de films, de fibres ou d'autres articles façonnés, sans fractionnement à l'aide de solvants.

Les demandeurs trouvent, en outre, que ces polymères obtenus à l'aide des catalyseurs préparés à partir des composés alcoylbéryllium possèdent des propriétés mécaniques et thermiques qui sont considérablement améliorées en comparaison des propriétés des polymères obtenus quand on utilise le triéthylaluminium pour préparer le catalyseur. Ainsi, les polymères obtenus avec le catalyseur préparé à partir des composés alcoylbéryllium fondent dans un intervalle de température plus restreint, présentent un fluage visqueux plus faible, une

dureté accrue, et sont exempts du caractère graisseux qui caractérise les produits bruts de polymérisation contenant des portions amorphes, et donc, ils n'ont pas tendance à retenir des poussières à leur surface, comme c'est le cas des produits de polymérisation qui contiennent des quantités notables de portions amorphes.

Les polymères que l'on obtient en polymérisant l'hydrocarbure non saturé à l'aide des catalyseurs de la présente invention sont particulièrement utiles pour la fabrication de fibres textiles présentant une grande ténacité et un toucher soyeux, non graisseux, et pour la fabrication de matières plastiques qui peuvent remplacer les céramiques. Le polybutène-1 brut obtenu à l'aide des catalyseurs de l'invention présente des propriétés mécaniques et thermiques remarquablement améliorées, et une meilleure résistance aux solvants.

De façon générale, pour être faciles à façonner par la méthode d'extrusion à l'état fondu, les polymères fortement isotactiques, par exemple le polypropylène fortement isotactique, doivent avoir une viscosité intrinsèque non supérieure à 1,5.

Le polypropylène que l'on obtient en polymérisant le propylène avec des catalyseurs préparés à partir d'alcobérylliums et d'halogénures à faible valence de métaux de transition, par exemple de trichlorure de titane, sont fortement isotactiques et particulièrement utiles pour la fabrication d'articles comme les fibres textiles et les films. Cependant, il n'est pas avantageux de préparer cet article en extrudant une masse fondue du polypropylène de l'invention, car le polymère a généralement un poids moléculaire très élevé, et par conséquent, une viscosité à l'état fondu qui est trop élevée pour que la masse fondue soit facile à extruder.

Pour obtenir des polymères à poids moléculaire plus faible et plus faciles à extruder, au moyen des catalyseurs préparés à partir d'alcobérylliums et d'halogénures à faible valence de métaux de transition, on peut conduire la polymérisation en présence d'hydrogène, de la façon qui a été décrite à propos de la polymérisation des alpha-oléfines avec des catalyseurs préparés à partir de composés alcocaluminium et de composés de métaux de transition.

Le composé alcobéryllium qui sert à préparer les catalyseurs de l'invention est un composé organométallique dans lequel des radicaux alcoyle contenant de 2 à 4 atomes de carbone sont directement rattachés à l'atome métallique.

Le composé de métal de transition qui sert à préparer le catalyseur est constitué par un composé cristallin solide ou un mélange de ces composés, par exemple d'halogénures de titane, de zirconium, de vanadium ou de chrome, et c'est un composé à faible valence du métal de transition, qui n'est pas soluble dans le solvant hydro-

carbure qui sert comme milieu de polymérisation.

On peut préparer le catalyseur en mettant en suspension le composé solide de titane, par exemple le trichlorure de titane pulvérulent, dans une solution de l'alcobéryllium, par exemple de diéthylbéryllium, dans un solvant hydrocarbure inerte vis-à-vis du catalyseur, et en chauffant ensuite la suspension à 50-90 °C. Le catalyseur ainsi obtenu oriente la polymérisation de l'hydrocarbure non saturé de telle sorte que l'on obtient des polymères pratiquement isotactiques.

Au lieu du trichlorure de titane cristallin violet, on peut utiliser d'autres composés solides cristallins à faible valence de métaux de transition. Par exemple, le composé correspondant du titane divalent ($TiCl_2$) est tout aussi efficace pour préparer des catalyseurs destinés à servir pour polymériser les hydrocarbures non saturés en polymères pratiquement isotactiques. D'autres composés solides cristallins de métaux de transition qui sont utiles sont le trichlorure de vanadium, le trichlorure de zirconium et le trichlorure de chrome.

Il semble que les catalyseurs solides cristallins (par exemple ceux qui contiennent le titane comme métal lourd et que l'on obtient en faisant réagir $TiCl_2$ sur l'alcobéryllium), orientent la polymérisation de l'hydrocarbure non saturé vers la formation des polymères présentant la structure isotactique et par conséquent un état cristallin parce que les catalyseurs présentent des surfaces solides régulières proches des liaisons réactives métal-alcoyle.

Pendant la polymérisation de l'hydrocarbure non saturé au moyen du catalyseur cristallin, la chaîne alcoyle des groupements métal de transition-alcoyle se développe par réaction sur les molécules du monomère, par insertion de ce dernier dans les groupements, entre les atomes de métal de transition et les groupes alcoyle présents à la surface des cristaux, pour former une molécule paraffinique en croissance qui, par suite de sa nature saturée, est moins fortement absorbée par la surface du cristal que le monomère non saturé en cours de polymérisation. Des molécules successives du monomère s'adsorbent sur les surfaces cristallines et peuvent alors s'insérer entre les groupements métal de transition-alcoyle. Étant donné que les molécules successives de monomère sont toutes orientées de la même façon, on obtient un polymère de structure isotactique régulière, et par suite cristallisable.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'invention.

Exemple 1. — On met en suspension 0,5 g de trichlorure de titane dans une solution de 0,64 g de diéthylbéryllium dans 250 cm³ d'heptane-*n*, et on introduit le tout, sous atmosphère d'azote, dans

un autoclave agitateur préalablement privé d'air, d'une capacité de 1 100 cm³, maintenu à 70 °C. Au bout de 10 minutes environ, on relie l'autoclave à un réservoir de propylène et on maintient alors une pression constante de 1,4 atmosphère de propylène. Au bout de 3 1/2 heures, on arrête la polymérisation en introduisant 50 cm³ de méthanol dans l'autoclave. On sort alors le produit réactionnel qui est formé d'une poudre très fine suspendue dans de l'heptane-n. On purifie le polymère des produits inorganiques qu'il contient, en le traitant par le méthanol et l'acide chlorhydrique. Après coagulation complète par le méthanol, on filtre le produit, on le lave et on le sèche sous vide à chaud. On obtient ainsi 11 g de polypropylène sous forme de solide blanc pulvérulent. On fractionne le produit en l'extrayant par des solvants bouillants dans un extracteur Kumagawa, en utilisant successivement l'acétone, l'éther et l'heptane.

L'extrait à l'acétone correspond à 0,8 % du polymère total. L'extrait à l'éther (1 % du polymère obtenu) est formé d'un polymère linéaire atactique tête-à-queue qui présente une viscosité intrinsèque de 0,25 en solution dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C.

L'extrait à l'heptane (2,2 %) est formé d'un polypropylène partiellement cristallin à l'examen aux rayons X, qui a une viscosité intrinsèque de 0,31.

Le résidu de l'extraction à l'heptane, qui correspond à 96 % du polymère total, est constitué par un polypropylène pratiquement isotactique, très cristallin aux rayons X, et qui a une viscosité intrinsèque de 3,1. Quand on extrait encore cette fraction par l'octane-n, on obtient un extrait correspondant à 19 % et un résidu présentant un point de fusion de 174-175 °C sous le microscope polarisant.

Exemple 2. — En travaillant exactement de la façon décrite à l'exemple 1, mais avec une plus forte concentration de catalyseur (c'est-à-dire en utilisant 1,27 g de diéthylbéryllium et 1 g de trichlorure de titane), on obtient au bout de 1 1/2 heure 13 g de polypropylène. 94 % du polypropylène brut ne sont pas extractibles par l'heptane-n bouillant et ont une forte cristallinité quand on les examine aux rayons X. La viscosité intrinsèque de cette fraction est de 3,02.

Exemple 3. — On utilise l'appareil décrit aux exemples précédents. On met en suspension 0,5 g de TiCl₃ dans une solution de 0,64 g de Be(C₂H₅)₂ dans 250 cm³ d'heptane-n, et on introduit le tout sous atmosphère d'azote, dans l'autoclave maintenu à 60 °C.

On agite l'autoclave et au bout de 10 minutes on introduit du butène-1 pur jusqu'à une pression de 1,7 atmosphères que l'on maintient constante pendant 22 heures. On arrête alors la poly-

mérisation, on chasse la phase gazeuse de l'autoclave et on introduit 50 cm³ de méthanol. On sort alors le produit de polymérisation, on le dilue avec du benzène et on le lave à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique aqueux pour éliminer les produits inorganiques présents. On traite alors la solution de polymère avec de l'eau et on coagule complètement le polybutène-1 brut avec un mélange méthanol-acétone.

Après filtration et séchage, le polymère solide pèse 17,4 g. A partir du liquide filtré, on récupère aussi 0,3 g de polybutène-1 huileux à faible poids moléculaire. On fractionne le produit solide en l'extrayant à l'aide de solvants bouillants dans un extracteur Kumagawa, en utilisant successivement l'acétone, l'éther et l'hexane.

L'extrait à l'acétone correspond à 0,75 % du polymère extrait. L'extrait à l'éther (6,85 %) est formé de polybutène linéaire tête-à-queue, atactique qui a une viscosité intrinsèque de 1,6 en solution dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C.

L'extrait à l'hexane (88 %) est formé de polybutène isotactique qui apparaît cristallin à l'examen aux rayons X et qui a un point de fusion de 132 °C sous le microscope polarisant.

Le résidu de l'extraction à l'hexane, qui est complètement extractible par l'heptane-n bouillant, correspond à 4,4 % du polymère extrait et se compose de polybutène isotactique très cristallin à l'examen aux rayons X.

Exemple 4. — On met en suspension 0,5 g de TiCl₃ dans une solution de 0,64 g de Be (C₂H₅)₂ dans 250 cm³ d'heptane-n, on introduit le tout sous atmosphère d'azote dans un flacon en verre de 500 cm³ muni d'un agitateur et d'un entonnoir à robinet, et on maintient à 45 °C.

On met l'agitateur en marche et au bout de 10 minutes, on ajoute 30 g de pentène-1 pur. Au bout de 24 heures, on arrête la polymérisation en introduisant 20 cm³ de méthanol. On purifie alors le produit de polymérisation de la façon décrite à l'exemple 3. On obtient ainsi 14 g de polypentène-1 solide et 0,4 g de polymère huileux à faible poids moléculaire.

Le résidu après extraction par l'éther éthylique représente 40 % du total, et c'est un polypentène-1 très cristallin.

Exemple 5. — On met en suspension 1,8 g de trichlorure de titane dans une solution contenant 0,9 g d'éthérate de triéthylaluminium et 0,07 de diéthylbéryllium d'une pureté de 85 %, dans 200 cm³ d'heptane-n anhydre, et on introduit le tout dans un autoclave agitateur en acier inoxydable de 1 080 cm³ dans lequel on a fait le vide et que l'on maintient à 75 °C.

Immédiatement après, on commence l'agitation de l'autoclave et au bout de 5 minutes on introduit du propylène gazeux venant d'un réservoir,

jusqu'à une pression de 2,4 atmosphères. On maintient alors constantes la pression, la température et l'agitation de l'autoclave pendant 28 heures. On mesure la vitesse de polymérisation à intervalles réguliers, par la diminution de pression dans le réservoir d'alimentation de monomère.

Au bout de ce temps, on introduit 100 cm³ de méthanol dans l'autoclave et on sort le produit de polymérisation qui est une poudre violette très fine. On effectue la purification du polymère en le traitant à plusieurs reprises par le méthanol et l'acide chlorhydrique, et finalement en lavant avec du méthanol seulement. Après séchage, le polymère représente 153 g.

Le rendement de polymère est de 2 550 g par gramme de Be (C₂H₅)₂.

On fractionne le produit en l'extrayant par des solvants bouillants dans un extracteur Kumagawa, en utilisant de l'acétone, de l'éther et de l'heptane-n, dans cet ordre. L'extrait à l'acétone correspond à 1,3 % du polymère total. L'extrait à

l'éther (4,2 % du polymère obtenu) se compose d'un polypropylène linéaire tête-à-queue, atactique, qui a une viscosité intrinsèque de 0,67 en solution dans le tétrahydronaphalène à 135 °C. L'extrait à l'heptane (4,3 % du polymère total) est constitué par un polypropylène qui est partiellement cristallin aux rayons X et qui a une viscosité intrinsèque de 1,02.

Le résidu, après extraction par l'heptane, correspond à 90,2 % du polymère total et il est formé de polypropylène pratiquement isotactique qui est très cristallin aux rayons X et qui a une viscosité intrinsèque de 2,6.

Au tableau suivant, on indique les résultats obtenus dans d'autres opérations de polymérisation du propylène, exécutées comme décrit, en comparaison des résultats obtenus lorsqu'on polymérise le propylène de la même façon, mais en utilisant différents systèmes catalytiques (température : 75 °C; solvant : 200 cm³ d'heptane-n; pression : 2,4 atmosphères).

TABLEAU

TiCl ₃	MeR ₃		Agent de protection		Temps	Polymère par g de MeR ₃	Résidu du polymère après extraction par l'heptane bouillant	
	Type	Moles	Type	Moles			%	η _i
moles					h	g		
0,0116.....	Be(C ₂ H ₅) ₂	0,0028	-	-	29	810	90,5	2,78
0,0116.....	Al(C ₂ H ₅) ₂	0,0042	-	-	20	180	78,5	2,86
0,0116.....	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0,0042	-	-	23	48	77,6	2,80
0,0116.....	Al(C ₂ H ₅) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ O	0,0042	-	-	30	0	-	-
0,0116.....	Be(C ₂ H ₅) ₂	0,0009	AlC ₂ H ₅ ·(OC ₂ H ₅) ₃	0,0042	28	2 550	90,2	2,60
0,0116.....	"	0,0009	"	0,0042	20	1 800	96,0	2,55
0,0016.....	"	0,0009	"	0,0042	114	3 180	94,0	2,90
0,0016.....	"	0,0009	Al(C ₂ H ₅) ₂	0,0042	21	2 380	80,1	2,71
0,0016.....	"	0,0009	Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	0,0042	22	620	70,0	2,98

(η) Viscosité intrinsèque déterminée dans le tétrahydronaphalène à 135 °C.

Exemple 6. — Dans un appareil comme celui de l'exemple 5, maintenu à 80 °C, on introduit une suspension de 1 g de TiCl₃ dans 350 cm³ d'une solution de 0,126 g de Be (C₂H₅)₂ et 0,8 g d'éthérate de triéthylaluminium dans l'heptane. On commence l'agitation et au bout de quelques minutes on introduit de l'hydrogène jusqu'à une pression de 1,4 atmosphère et ensuite du propylène jusqu'à une pression totale de 6 atmosphères, que l'on maintient constante pendant tout le processus par addition continue de propylène. Au bout de 12 heures, on sort le produit réactionnel et en procédant comme décrit à l'exemple 1, on isole 52 g d'un

polymère blanc pulvérulent d'une viscosité intrinsèque de 0,91.

Exemple 7. — Dans un autoclave agitateur en acier inoxydable d'une capacité d'environ 1 litre, on introduit une solution de 1,4 g de monochlorure d'éthylbéryllium dans 250 cm³ d'heptane-n, et 0,5 g de trichlorure de titane.

On chauffe alors l'autoclave à 75 °C, température que l'on maintient constante pendant la réaction, et on ajoute du propylène jusqu'à une pression de 3,4 atmosphères (au manomètre). On maintient cette pression constante pendant 17 heures environ. Ensuite, on sort le produit réactionnel et on le purifie de la façon décrite précédemment.

On isole ainsi 48 g de polymère solide pulvérisé qui a une viscosité intrinsèque de 1,43.

Après extraction par l'heptane-n bouillant, 92 % du produit restent non dissous.

Exemple 8. — Dans un autoclave agitateur d'une capacité d'environ 1 litre, on introduit 1 g de trichlorure de titane et une solution de 0,136 g de monochlorure d'éthylbéryllium et 0,8 g d'acétate de triéthylaluminium dans 250 cm³ d'heptane-n. Après avoir chauffé jusqu'à 80 °C, on ajoute du propylène jusqu'à une pression de 6 atmosphères (au manomètre).

On maintient la pression et la température constantes pendant 4 heures environ.

On sort alors le produit réactionnel, et après purification on isole 110 g de polypropylène pulvérisé, dont 90 % sont insolubles dans l'heptane-n bouillant.

Le rapport entre l'alcoylbéryllium et le composé de métal de transition utilisés pour préparer le catalyseur varie suivant que l'on ajoute ou non au catalyseur un agent de protection de l'alcoylbéryllium. Si l'on ajoute l'agent de protection, on peut utiliser des rapports molaires Be/Ti de 0,05 : 1,0 à 0,5 : 1,0. Si l'on omet l'agent de protection, les rapports molaires Be/Ti peuvent être compris entre 0,5 : 1 et 10 : 1.

La quantité de catalyseur utilisée pour conduire la polymérisation est suffisante pour favoriser la réaction de façon telle qu'elle se déroule à un rythme commercialement praticable et on peut déterminer facilement cette quantité.

On conduit la polymérisation en l'absence quasi-totale d'air et d'eau, et de préférence sous une atmosphère de gaz inerte, par exemple d'azote.

Les solvants hydrocarbures qui peuvent servir à préparer le catalyseur et servir de milieu de polymérisation sont de préférence des hydrocarbures paraffiniques, notamment une essence légère (pratiquement exempte de liaisons oléfiniques), l'heptane-n, l'isooctane, etc. On peut aussi utiliser du benzène anhydre. Le solvant hydrocarbure peut aussi être le monomère à polymériser.

On peut conduire la polymérisation à des températures de 20 à 120 °C et à la pression atmosphérique ou à une basse pression, supérieure au maximum de 30 atmosphères à la pression atmosphérique normale.

La méthode de précipitation du polymère et de fractionnement par solvants du produit brut de polymérisation, telle qu'elle est décrite dans les exemples, a surtout pour but d'analyser le produit de polymérisation et d'établir sa teneur en polymère isotactique.

Dans la pratique, et à cause de la haute teneur en polymère isotactique du produit de polymérisation qui le rend directement utile tel qu'il est obtenu pour servir à tous les usages auxquels con-

viennent les polymères isotactiques, on peut laver simplement avec des alcools le produit de polymérisation normalement solide fortement isotactique qui se sépare spontanément du solvant, afin d'éliminer le catalyseur emprisonné, et après séchage il est prêt à servir.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet un procédé de polymérisation des hydrocarbures non saturés de formule $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, dans laquelle R est un radical alcoyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone, dans lequel on polymérise l'hydrocarbure non saturé en présence d'un catalyseur que l'on a préparé en mettant en contact un composé alcoylbéryllium et un composé solide cristallin, insoluble dans les hydrocarbures, dérivé d'un métal de transition des groupes IVa, Va ou VIa de la Classification Périodique de Mendéléev dans lequel le métal de transition a une valence inférieure au maximum.

Ce procédé peut, en outre, comporter les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en leurs combinaisons possibles :

a. Le métal de transition est le titane, le zirconium, le vanadium ou le chrome;

b. Le composé cristallin est le trichlorure de titane;

c. Le composé du béryllium est le diéthylbéryllium ou le monochlorure d'éthylbéryllium;

d. On conduit la polymérisation en présence d'un solvant du monomère;

e. Le solvant est un hydrocarbure paraffinique, par exemple une fraction de pétrole légère, l'heptane-n ou l'isooctane, le benzène ou l'hydrocarbure non saturé à polymériser;

f. On conduit la polymérisation en présence d'hydrogène;

g. Pour préparer le catalyseur, on met en suspension le composé cristallin dans une solution du composé alcoylbéryllium dans un solvant hydrocarbure qui est inerte vis-à-vis du catalyseur, et on chauffe ensuite la suspension à 50-90 °C;

h. Pour préparer le catalyseur, on utilise le composé alcoylbéryllium et le composé cristallin en un rapport molaire de 0,5 : 1 à 10 : 1;

i. Le catalyseur contient un agent de protection pour protéger le composé alcoylbéryllium contre les effets nuisibles des impuretés, et cet agent de protection ne peut pas réagir dans les conditions de la réaction sur le composé cristallin en formant un catalyseur efficace pour la polymérisation des hydrocarbures non saturés;

j. L'agent de protection est un composé métal-alcoyle;

k. L'agent de protection est un complexe d'un composé métal-alcoyle et d'un donneur d'électrons;

l. L'agent de protection est un complexe de composé métal-alcoyle et d'éther;

[1.207.783]

— 8 —

- m. L'agent de protection est un étherate d'alcoyl-
aluminium; agent de protection, on utilise le composé alcoyl-
béryllium et le composé cristallin en un rapport
n. L'agent de protection est l'étherate de tri-
éthylaluminium; molaire de 0,05 : 1 à 0,5 : 1;
p. L'hydrocarbure non saturé est le propylène,
o. Pour préparer le catalyseur contenant un le butène-1 ou le pentène-1.

[Société dite : MONTECATINI (SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA) et M. KARL ZIEGLER

PAR PROSCRIPTION :

CABINET BOETTCHER, KRASA, MANTZELN & C^{ie}