

BREVET D'INVENTION

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P.V. n° 792.222



1.220.573

SERVICE

Classification internationale

C 08 /

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

u 205 + u 205/A

Copolymères hétérobloc et procédé pour les préparer. (Invention : Giulio NATTA, Ettore GIACHETTI et Italo PASQUON.)

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 16 avril 1959, à 14^h 5^m, à Paris.

Délivré le 4 janvier 1960. — Publié le 25 mai 1960.

(2 demandes déposées en Italie au nom de Société dite : MONTECATINI [Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica] : brevet, le 18 avril 1958; brevet additionnel, le 12 juin 1958.)

La présente invention a trait à un nouveau type de copolymères à structure régulière d'hydrocarbures non saturés et à un procédé pour les préparer.

On sait que l'emploi de certains catalyseurs dans la polymérisation stéréospécifique d'alpha-oléfines permet d'obtenir à volonté des polymères de diverses configurations stériques. Par exemple, on a déjà décrit des procédés pour la préparation des polymères suivants :

Homopolymères cristallins de structure exceptionnellement régulière (polymères isotactiques) dont les poids moléculaires peuvent être réglés dans de larges limites;

Homopolymères amorphes (atactiques);

Homopolymères stéréobloc formés par des successions de segments cristallisables, isotactiques, et de segments non cristallisables;

Copolymères à distribution statistique des différentes unités monomères.

On n'a pas encore proposé de copolymères « hétérobloc » d'alpha-oléfines entre elles et/ou avec l'éthylène et/ou avec des dioléfines, consistant en des successions de segments de chaîne de longueurs variables qui ne sont pas distribuées statistiquement, chaque segment étant formé par des unités d'un seul et même monomère, différentes de celles du segment précédent et du segment suivant.

La présente invention fournit un copolymère hétérobloc linéaire comprenant des successions de segments (ou blocs) alternés, distribués de manière non statistique chaque segment consistant en un homopolymère d'éthylène, d'une alpha-oléfine ou d'une dioléfine présentant au moins une double liaison vinylique, ou en un copolymère statistique différent comprenant des unités monomères dérivés d'éthylène et d'une alpha-oléfine et/ou d'une dioléfine présentant au moins une double liaison vinylique.

0 - 41608

Les procédés de polymérisation les plus couramment utilisés ne permettent pas d'obtenir des copolymères hétérobloc parce que la polymérisation à radicaux libres est excessivement rapide. Si l'opération est faite avec un mélange de monomères différents, on obtient des copolymères qui présentent une distribution statistique des unités monomères dépendant de la concentration des différents monomères et des degrés de réactivité des monomères eux-mêmes. Si l'opération est faite alternativement en présence de monomères différents, on obtient un mélange d'homopolymères ou, tout au plus, un petit nombre de macromolécules linéaires dont chacune est formée de deux segments de chaîne, pas davantage, qui contiennent des monomères différents.

Cela provient du fait que la durée de vie moyenne des molécules individuelles en cours de croissance est très courte, de sorte que le nombre de radicaux qui restent libres à l'extrémité d'une macromolécule en cours de croissance, après le temps (aussi court qu'il soit) nécessaire à la substitution d'une unité monomère par une autre dans le système de polymérisation, est pratiquement nul ou en tout cas extrêmement petit.

Des procédés basés sur la formation de nouveaux radicaux libres sur des chaînes polymères préalablement constituées et sur la polymérisation subséquente d'un monomère différent conduisent à la formation de polymères greffés qui ne sont pas linéaires, mais sont fortement ramifiés.

Les demandeurs ont maintenant constaté ce fait surprenant que certains systèmes de polymérisation, basés sur l'utilisation de complexes contenant des métaux de transition et des liaisons organométalliques, qui sont obtenus en faisant réagir un composé de métal de transition avec un composé organométallique d'un métal fortement électropositif ayant un petit rayon ionique, permettent

Prix du fascicule : 1 NF

d'obtenir dans des conditions particulières, une durée de vie moyenne considérable des macromolécules en cours de croissance. La durée de vie de la macromolécule est prolongée au-delà du temps normal si l'on suspend l'addition de monomère.

Ainsi, la durée de vie de la macromolécule peut être prolongée quand on opère à de petites vitesses de réaction ou quand on interrompt la polymérisation.

Ce fait était complètement imprévu, puisqu'on avait observé que pendant la polymérisation, dans des conditions normales, des ruptures de chaîne se produisent indépendamment de la concentration du monomère.

A condition que la polymérisation soit effectuée successivement en présence de monomères différents, l'utilisation de ces systèmes catalytiques permet l'addition successive, sur la même chaîne croissante, d'unités monomères consistant en un type donné pour une certaine section, puis d'unités d'un type différent, et ainsi de suite.

L'invention fournit donc, en outre, un procédé de préparation de copolymères hétérobloc qui consiste à polymériser les monomères ou des mélanges de monomères alternativement, à pression normale ou à pression réduite et à des températures de -20°C à 80°C , chaque étape de polymérisation étant poursuivie pendant un temps déterminé qui dépend de la longueur des blocs désirés. La polymérisation étant effectuée en présence d'un catalyseur contenant des liaisons de métal de transition et des liaisons organométalliques.

Pour éviter la présence de copolymères statistiques dans chaque section, il est nécessaire de débarrasser le système d'un type de monomère avant d'introduire le suivant. Cependant, si on désire obtenir des hétéroblocs consistant en sections dont chacune est formée de copolymères statistiques ayant une composition particulière, il suffira de substituer à un mélange de monomères d'une composition donnée un mélange différemment composé.

Le fait constaté que non seulement le centre de catalyseur actif mais aussi la chaîne croissante reste en vie pendant un temps prolongé et que sa durée augmente en l'absence de monomère, permet l'introduction, entre les phases de polymérisation en présence d'un monomère donné ou d'un mélange de monomères donné, d'une phase de dégazage ou d'enlèvement du monomère, en utilisant un gaz inerte.

Il est ainsi possible de produire des copolymères hétérobloc formés de blocs ayant la composition désirée. La longueur des blocs individuels est réglée par les conditions de polymérisation et, en particulier, par la concentration de chaque monomère individuel, par la température et

par la durée de la polymérisation avec un monomère donné.

Par exemple, des copolymères hétérobloc éthylène-propylène dans lesquels la longueur moyenne de chaque section peut être réglée, sont obtenus à l'aide d'un catalyseur préparé à partir de TiCl_3 (forme alpha) et AlC_2H_5 , employé à basse température et avec une basse pression partielle de chaque oléfine.

D'une manière générale, quand on utilise ce système catalytique, il est possible d'opérer à des températures de -20° à 80°C et avec des pressions partielles variables des deux monomères qui, dans les phases individuelles, varient entre des valeurs correspondant à la pression normale (ou à une pression plus élevée, à condition que l'oléfine reste en phase gazeuse) pour la limite inférieure de température, et des valeurs de l'ordre de 50 mm/Hg à 80°C . Il est possible d'opérer à pression réduite ou en diluant les monomères avec des gaz inertes, par exemple l'azote, jusqu'à ce que la pression partielle désirée soit atteinte.

La réaction peut être effectuée, par exemple, en introduisant alternativement de l'éthylène et du propylène. Pour éviter absolument la formation de copolymères dans une même phase, on enlève effectivement l'oléfine résiduelle après une phase de polymérisation donnée en entraînant dans un courant d'azote avant d'ajouter l'oléfine suivante.

Les polymères hétérobloc ainsi obtenus se caractérisent par des propriétés physiques qui sont très différentes de celles des copolymères ayant la même composition, mais présentant une distribution statistique des unités monomères.

Dans des copolymères à distribution statistique, aussi bien la température de fusion que la cristallinité sont considérablement réduites par la présence de quelques pour cent seulement d'un monomère différent, et la cristallinité disparaît en général complètement dès que ce pourcentage dépasse 20 à 30 %.

D'autre part, des polymères hétérobloc suivant la présente invention montrent la cristallinité caractéristique de chacun des monomères et, à condition que les hétéroblocs soient suffisamment longs, le rapport entre les pourcentages de cristallinité dus aux monomères individuels est approximativement proportionnel au rapport entre les quantités des monomères individuels polymérisés. De plus, à condition que la longueur des blocs individuels soit suffisamment grande (plusieurs centaines de Å), la température de fusion des types à cristaux individuels n'est que légèrement abaissée.

Un abaissement notable de la température de fusion se produit seulement lorsque le nombre de blocs dans une chaîne individuelle est augmenté et qu'en conséquence leur longueur est réduite au-dessous d'environ 50 Å. Il est ainsi possible

d'obtenir des copolymères hétérobloc ayant une cristallinité et une température de fusion qui sont variables à volonté dans de larges limites, en faisant simplement varier la durée des phases de polymérisation successives, en présence de monomères alternativement différents.

Quand on les soumet à l'extraction à l'aide d'une série de solvants ayant des températures d'ébullition croissantes, les copolymères hétérobloc suivant l'invention donnent des fractions dont les propriétés physiques sont différentes de celles des mélanges mécaniques d'homopolymères préparés dans des conditions analogues, à l'aide des mêmes catalyseurs.

Par exemple, l'examen aux rayons X montre que, dans un produit hétérobloc donné, le rapport entre la cristallinité due au polypropylène et celle due au polyéthylène est le même pour les fractions extraites respectivement avec l'heptane-n et avec l'octane-n, tandis que dans la fraction qui reste après l'extraction à l'octane-n la cristallinité due au polypropylène est légèrement plus grande. Dans le cas d'un mélange mécanique de polyéthylène et de polypropylène, les rapports entre les cristallinités devraient être approximativement proportionnels, pour les différentes fractions (ou pour le résidu), au rapport des poids des quantités des deux polymères extraits avec le solvant considéré (ou des résidus d'extraction).

Pour un mélange mécanique de polyéthylène et polypropylène consistant par exemple en 1,5 partie en poids de polypropylène et 1 partie de polyéthylène, les rapports entre le polypropylène et le polyéthylène présents dans une fraction donnée sont indiqués dans le tableau ci-après :

Fraction	Polypropylène (polyéthylène)
Extrait à l'heptane-n	2,1
Extrait à l'octane-n	0,52
Résidu d'extraction	2,78

Une autre différence importante entre les copolymères hétérobloc de la présente invention et un mélange mécanique d'homopolymères est donnée par la quantité de certaines des fractions extraites à l'aide de solvants bouillants.

Par exemple, tandis qu'un polypropylène obtenu dans des conditions données est extractible dans la proportion de 12 à 14 % à l'éther bouillant, et un polyéthylène dans la proportion de moins d'1 %, un copolymère hétérobloc polyéthylène-polypropylène (rapport molaire $C_2 : C_3 = 1$) a été trouvé extractible, dans certains essais, dans une proportion de moins d'1 % (au lieu de 7 à 8 %

comme c'est le cas pour un mélange mécanique des deux polymères).

L'extrait à l'heptane se comporte aussi différemment : dans un essai, le résidu restant après extraction dudit copolymère hétérobloc avec de l'éther a été trouvé extractible dans la proportion de 17 % avec l'heptane (au lieu de 6 à 8 % dans le cas d'un mélange mécanique). Il est donc clair que, tandis que la fraction à l'éther est considérablement réduite dans les conditions exposées, la fraction à l'heptane est accrue.

Un copolymère à distribution statistique qui a la même composition brute se comporte d'une manière complètement différente.

Le procédé ci-dessus décrit exige cependant des temps de polymérisation relativement longs, à cause de la nécessité de vider ou de balayer l'appareil de réaction avec un gaz inerte entre les diverses phases. Des copolymères hétérobloc ayant des caractéristiques similaires peuvent cependant être obtenus par un procédé différent, plus simple, de la manière suivante :

1° En faisant simplement alterner un monomère avec l'autre, sans éliminer un monomère avant l'introduction de l'autre, ou en ne l'éliminant que partiellement;

2° En maintenant une alimentation constante de l'un des monomères (par exemple du monomère moins réactif, tel que le propylène) et en introduisant par intervalles des quantités réglées de l'autre monomère ou mélange de monomères que l'on désire introduire dans les molécules du copolymère hétérobloc;

3° En diluant avec un gaz inerte tel que l'azote le monomère à plus grande réactivité (tel que l'éthylène dans le cas de la copolymérisation du propylène avec l'éthylène), ou celui qui doit être introduit dans le copolymère en plus petite proportion.

En adoptant ces procédés, on peut obtenir des produits qui peuvent être considérés comme des copolymères hétérobloc et qui consistent en successions de segments différemment composés, chacun desquels constitue en lui-même un copolymère (qui peut contenir très peu d'un monomère donné). Chacun de ces segments peut présenter une distribution statistique des divers monomères, bien que sa composition puisse varier avec le temps.

Par exemple, quand on opère avec un catalyseur au trichlorure de titane et au triéthylaluminium qui est stéréospécifique dans la polymérisation du propylène, et quand on emploie comme monomère le propylène et l'éthylène, on introduit d'abord du propylène et on ajoute ensuite de petites quantités d'éthylène, après un laps de temps donné et après que la pression de propylène a été réduite; on obtient un produit qui ne peut être considéré comme un copolymère à distribution non statistique des

segments; certains de ces segments consistent principalement en polypropylène isotactique et ils alternent avec des segments d'un copolymère statistique d'éthylène-propylène.

On peut aussi obtenir des copolymères hétérobloc d'éthylène ou de propylène avec du butène et/ou d'autres alpha-oléfines plus élevées, et de celles-ci entre elles.

En outre, on peut obtenir des copolymères hétérobloc contenant, outre des blocs d'éthylène et/ou d'alpha-oléfines ou à leur place, également des blocs d'unités monomères dérivés de dioléfines, telles que le butadiène et l'isoprène, présentant au moins une double liaison vinylique. Les blocs d'alpha-oléfines ont une structure sensiblement isotactique, tandis que les blocs de dioléfines présentent une structure régulière qui peut varier suivant le système catalytique utilisé.

Les copolymères hétérobloc ont de nombreux usages intéressants. Par exemple, des copolymères présentant de longues successions hétérobloc peuvent être utilisés pour réunir des pièces de divers objets manufacturés chacune desquelles consiste en un homopolymère correspondant à l'un des monomères contenus dans le copolymère. Une feuille de polypropylène peut être réunie avec une feuille de polyéthylène linéaire en la chauffant à une température supérieure au point de fusion du polyéthylène, mais légèrement au-dessous du point de fusion du polypropylène. A cette température le copolymère hétérobloc est partiellement fondu et l'adhésion avec la feuille de polypropylène se produit parce que les sections de polypropylène cristallisent en causant une croissance des cristaux existant dans la surface du polypropylène et adhérant fortement à ceux-ci. Quand on superpose en outre une feuille de polyéthylène chauffée, à une température légèrement inférieure au point de fusion, un phénomène analogue se produit et cause l'adhésion de la feuille de polyéthylène aux sections de polyéthylène du polymère hétérobloc.

Ces deux processus peuvent être réalisés sans causer une déformation des feuilles individuelles en polyéthylène et en polypropylène aussi longtemps que l'onération est effectuée à des températures réglées, puisqu'aussi bien les segments de polyéthylène et ceux de polypropylène du polymère hétérobloc ont des points de fusion qui sont respectivement plus bas que ceux du polyéthylène linéaire et du polypropylène isotactique.

Un autre usage intéressant des copolymères hétérobloc est de rendre vulcanisable le polyéthylène linéaire par des procédés chimiques, évitant ainsi la nécessité d'une radiation à grande énergie qui ne peut pas toujours être utilisée dans la pratique, particulièrement dans le cas d'articles de grande épaisseur. L'avantage principal réside dans le fait que la vulcanisation peut être effectuée sur

des longueurs de chaîne prédéterminées, en évitant une distribution statistique des ponts qui, évidemment, n'est pas la matière la plus satisfaisante d'obtenir des caractéristiques particulières dans le produit vulcanisé. A cet effet il suffit d'insérer de courts hétéroblocs de polypropylène dans une chaîne de polyéthylène linéaire. La vulcanisation peut être effectuée par des moyens déjà proposés pour la vulcanisation du polypropylène. Comme ces procédés sont basés sur la plus grande réactivité de l'hydrogène lié aux atomes de carbone tertiaire en comparaison avec l'hydrogène du méthylène, la vulcanisation s'effectue pratiquement seulement par des ponts qui s'établissent entre des sections de chaîne formées d'unités propylène.

Une autre utilisation intéressante des copolymères hétérobloc est celle dans la production des polymères greffés, en tirant avantage de la facilité avec laquelle les sections de copolymères hétérobloc consistant en unités monomères d'alpha-oléfines peuvent être peroxydées. Par exemple, un copolymère hétérobloc d'éthylène et d'alpha-butène permet la greffe de macromolécules de divers monomères qui sont polymérisables par un mécanisme à radicaux (par exemple styrène, acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle et chlorure de vinyle) sur des macromolécules consistant dans une grande mesure en polyéthylène.

Des copolymères hétérobloc peuvent aussi être appliqués utilement comme matières thermoplastiques destinées à la fabrication d'articles manufacturés par des procédés connus tels que le moulage par injection et l'extrusion.

La réactivité différente des monomères permet d'obtenir des variations du poids moléculaire des macromolécules. Par exemple, l'introduction d'hétéroblocs de polyéthylène permet d'augmenter le poids moléculaire, autrement plutôt bas, d'un polybutène ou d'un polypentène.

Dans le cas du polybutène, qui est normalement riche en stéréoblocs et en parties atactiques amorphes, l'introduction de sections de polyéthylène dans une chaîne peut causer une augmentation aussi bien du poids moléculaire que de la cristallinité; il y a lieu de noter que le polyéthylène linéaire a un point de fusion voisin de celui du polybutène.

Les propriétés mécaniques des copolymères hétérobloc sont elles aussi fortement influencées par la longueur des sections homopolymères individuelles. Par conséquent, ces propriétés peuvent être réglées à volonté dans de larges limites en faisant varier, par exemple, la durée des diverses phases de polymérisation.

Si cette durée est réduite, le point de fusion et la cristallinité sont tous les deux abaissés, de sorte que les propriétés du copolymère hétérobloc tendront à se rapprocher de celles d'un polymère

stéréobloc; ce procédé présente l'avantage d'éviter la production de quantités considérables de polymères amorphes qui accompagne normalement la production de polymères stéréobloc. La cristallinité des copolymères hétérobloc les rend utiles pour la production de fils et de fibres textiles dans lesquels l'élasticité et la résistance à la rupture peuvent varier dans une large gamme, suivant la composition chimique et la longueur des blocs individuels.

Une caractéristique particulièrement intéressante de certains copolymères hétérobloc préparés suivant un mode de réalisation de la présente invention est leur bonne résistance mécanique à de basses températures.

Le polypropylène isotactique et ses mélanges avec du polypropylène stéréobloc sont connus pour leurs caractéristiques mécaniques excellentes à la température ambiante et au-dessus; cependant, à des températures inférieures à 5 °C leur résistance au choc est considérablement plus petite. Ceci cause une fragilité relative des articles manufacturés faits avec ces polymères, laquelle est particulièrement gênante si ces articles doivent être employés à de basses températures et dans des conditions où ils sont soumis à des efforts dynamiques.

On a fait diverses tentatives pour améliorer les caractéristiques mécaniques du polypropylène isotactique à basse température. Par exemple, on a produit des mélanges de polypropylène isotactique avec du polypropylène amorphe ou avec d'autres polymères ayant une basse température de transition du 2^{ème} ordre, tels que le poly-isobutène. Par ce procédé on réalise une résistance améliorée à basse température, mais en même temps les propriétés mécaniques à des températures plus élevées deviennent moins bonnes.

Une certaine amélioration de la résistance mécanique à basse température est aussi constatée dans des copolymères statistiques du propylène avec d'autres oléfines comme l'éthylène et le butène: dans ces copolymères on constate cependant un abaissement considérable du point de fusion et de la cristallinité, de sorte que ces produits ont des propriétés intermédiaires entre celles d'une matière plastique et d'un caoutchouc.

Les copolymères hétérobloc dans lesquels au moins un des types de segments est isotactique sont généralement caractérisés par une petite fragilité à basse température, quand on les compare avec l'homopolymère isotactique. Ils montrent des propriétés améliorées quand ils sont préparés suivant une caractéristique de la présente invention qui permet la formation de copolymères hétérobloc contenant des blocs de copolymères statistiques.

Si un produit est fait d'un copolymère hétérobloc consistant en segments de polypropylène isotactique et segments de polyéthylène, ou en seg-

ments d'un copolymère éthylène-propylène statistique, et s'il contient très peu d'éthylène ses propriétés mécaniques à basse température sont beaucoup meilleures que celles d'un polypropylène isotactique; d'autre part ses propriétés physiques et mécaniques à température ambiante ou au-dessus sont pratiquement les mêmes que celles du polypropylène isotactique.

Cela est dû à la présence, dans les chaînes présentant de la cristallinité en raison de leur caractère isotactique, de segments individuels de copolymères statistiques dont la température de transition du 2^{ème} ordre est inférieure à celle d'un homopolymère isotactique. Si de très petites quantités du second monomère sont introduites, le point de fusion reste pratiquement inchangé, sans abaissement notable de la cristallinité. La présence de ces petites quantités d'un monomère différent, dont la plus grande partie se trouve seulement dans l'un des types de segments hétérobloc, n'est pas un obstacle à la cristallisation des segments isotactiques de la chaîne et n'abaisse que de très peu leur point de fusion parce que le monomère étranger n'y est présent qu'en quantités encore plus petites. Malgré cela, on constate qu'une diminution considérable de la fragilité à basse température, qui a pour conséquence une amélioration remarquable de la résistance au choc à basse température.

Par exemple, tandis que des tubes faits en polypropylène normal, remplis d'eau, peuvent crever à des températures au-dessous de 0 °C, des tubes faits en copolymères hétérobloc de propylène avec l'éthylène suivant la présente invention (voir les exemples 2 et 3 ci-après) se déformeront par suite de l'augmentation du volume de l'eau qui se congèle, mais ne crévent pas.

De manière similaire, tandis que des articles fabriqués avec du polypropylène et employés comme récipients d'aliments dans des réfrigérateurs peuvent être fragiles et se briser si on les laisse tomber quand ils sont froids, des récipients identiques faits en copolymères hétérobloc (contenant 1 à 10 % d'éthylène) ne se briseront pas dans les mêmes conditions.

D'un intérêt pratique particulier sont des copolymères hétérobloc éthylène-propylène obtenus en opérant par exemple avec un catalyseur au trichlorure de titane et au triéthylaluminium, en introduisant d'abord le propylène et en ajoutant ensuite à intervalles de petites quantités d'éthylène, après réduction de la pression de propylène. Le copolymère ainsi obtenu consiste en segments formés principalement de polypropylène isotactique, alternant avec des segments d'un copolymère éthylène-propylène statistique.

La variation du nombre et de la nature des monomères et de la longueur des successions homo-

polymères ou copolymères ayant une composition prédéterminée, ainsi que la variation de leur ordre de succession, permettent de fabriquer un nombre infini de macromolécules de différentes compositions et structures, de même qu'un architecte peut utiliser diverses sortes de matériaux de construction.

Aucun des procédés jusqu'ici connus permet d'une manière aussi simple et rapide la production de macromolécules linéaires qui peuvent avoir un poids moléculaire très élevé (se comptant par centaines de mille), et aucun autre système ne procure aux chimistes autant de possibilités pour modifier les propriétés des produits obtenus.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'invention et ne sont pas limitatifs.

Exemple 1. — Dans un cylindre en verre de 500 cm³ équipé d'un tube plongeant et d'un agitateur magnétique, on introduit sous atmosphère d'azote un catalyseur consistant en TiCl₃ et Al (C₂H₅)₃ dans du xylène.

On ajoute du xylène jusqu'à ce que le volume désiré soit atteint et on évacue l'appareil. A ce stade le processus de polymérisation est mis en route en introduisant l'une des deux oléfines en phase gazeuse à travers le tube, jusqu'à ce que la pression voulue soit atteinte et que l'on maintient constante.

L'addition d'éthylène et de propylène est effectuée dans l'ordre suivant :

On introduit d'abord du propylène jusqu'à la pression voulue; après cinq minutes on interrompt la polymérisation à l'aide d'un fort courant d'azote, pendant cinq minutes environ. Ensuite on extrait l'azote grâce au vide produit par une pompe à jet d'eau et on ajoute de l'éthylène jusqu'à la pression voulue. On opère une nouvelle interruption après cinq minutes en répétant le balavage à l'azote et l'on ajoute à nouveau du propylène.

A la fin, la suspension de polymère est traitée avec du méthanol et de l'acide chlorhydrique, puis on filtre et on lave à nouveau au méthanol. Le polymère ainsi obtenu est fractionné à l'aide de la série suivante de solvants employés à leur point d'ébullition : éther éthylique, heptane-n, octane-n. Les résultats sont indiqués dans le tableau I ci-après (essais 1 à 3), en même temps que ceux obtenus dans des essais comportant l'utilisation d'un seul monomère alternant avec un courant d'azote.

Avant une nouvelle addition d'oléfine, l'azote a été éliminé par évacuation à l'aide d'une pompe à jet d'eau (essais 4 et 5).

(Voir tableau I, page suivante)

Exemple 2. — Dans un cylindre de verre équipé d'un tube plongeant pour l'introduction de

l'oléfine, d'un agitateur à palettes et d'un tube latéral relié à une pompe à vide, on introduit sous atmosphère d'azote :

- 1,5 g de TiCl₃;
- 3 cm³ d'Al(C₂H₅)₃;
- 200 cm³ de toluène.

On extrait l'azote du cylindre et on y introduit du propylène gazeux jusqu'à une pression partielle de 600 mm/Hg que l'on maintient constante pendant la polymérisation; on maintient la température à 20 °C.

Pendant l'essai, 50 cm³ d'éthylène (correspondant à 2 % du propylène présent en solution dans le solvant) sont rapidement ajoutés toutes les dix minutes, en agitant fortement.

On interrompt la polymérisation au bout de deux heures et on précipite tout le polymère par une grande quantité de méthanol. On filtre le produit, on le lave au méthanol et à l'acide chlorhydrique, puis à nouveau au méthanol pur.

On obtient 12,5 g de polymère ayant une viscosité intrinsèque de 3,1 (mesurée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C) et un point de fusion de 169 °C.

Trois échantillons de ce polymère, refroidis à —5 °S et essayés quant à leur résilience à l'aide d'un pendule de Charpy, ne se sont pas rompus.

Un polypropylène obtenu avec le même catalyseur, en introduisant seulement du propylène, présente au contraire les caractéristiques suivantes :

- [η] = 3,1;
- Point de fusion = 171 °C;
- Résilience à —5 °C = 9.

Un copolymère statistique obtenu à 70 °C avec le même catalyseur, en introduisant de manière continue un mélange gazeux d'éthylène et de propylène (2 % d'éthylène en volume) présente les caractéristiques suivantes :

- [η] = 2,5;
- Point de fusion = 164 °C;

Résilience à —5 °C > 100. (L'échantillon ne se rompt pas au pendule de Charpy utilisé dans les conditions de l'essai).

Exemple 3. — On effectue un essai de polymérisation à 20 °C avec le même appareillage et avec les mêmes quantités de catalyseur et de solvant.

On ajoute les deux oléfines de la manière suivante :

1° On introduit du propylène jusqu'à une pression partielle de 600 mm/Hg et on fait polymériser pendant cinq minutes;

2° On extrait une partie du propylène inaltéré en réduisant la pression dans l'appareil à 50 mm/Hg, puis on ajoute de l'éthylène jusqu'à une pression partielle de 200 mm/Hg et on fait polymériser pendant une minute;

3° L'éthylène inaltéré est extrait en réduisant la pression dans l'appareil à 50 mm/Hg, puis on

TABLEAU I

Essai	TiCl ₄	Al(C ₂ H ₅) ₃	Solvant	Monomère	Nombre d'alternances ⁽¹⁾	Température	Pression C ₂ H ₄	Pression C ₃ H ₆	Polymère obtenu	$\frac{C_2H_4}{C_3H_6}$ dans le polymère	Extraction			
											Extrait à l'éther	Extrait à l'heptane	Extrait à l'octane	Résidu
	g	cm ³	cm ³			°C	mm Hg	mm Hg	g	g	%	%	%	%
1.....	1,5	1,2	100	C ₂ H ₄ ou C ₃ H ₆	6	15	100	200	2,76	1,53	0,9	17	30,5	51,6
2.....	2,5	2	150	C ₂ H ₄ ou C ₃ H ₆	5	18	200	200	5,10	1,51	3,5	11,2	40,2	45,5
3.....	1,5	1,2	150	C ₂ H ₄ ou C ₃ H ₆	7	18	100	200	1,90	1,36	1,8	12	34,1	52
4.....	1	0,8	100	C ₂ H ₄ alternant avec de l'azote.	10	18	-	200	2,3	-	14,4	6,5	22,8	56,3
5.....	1	0,8	100	C ₂ H ₄ alternant avec de l'azote.	14	18	200	-	3,90	-	Traces	4,6	65	30,4

⁽¹⁾ Le temps de polymérisation de chaque oléfine dans une alternance est de 5 minutes.

introduit du propylène comme décrit sous I, ci-dessus, et ainsi de suite.

Après exécution de 10 alternances des deux oléfines comme décrit ci-dessus, on interrompt la polymérisation et on précipite tout le polymère, la suite des opérations s'effectuant comme décrit dans l'exemple précédent. On obtient 21,2 g de polymère.

Les résultats des mesures effectuées sur ce polymère sont indiquées dans le tableau II ci-après, en même temps que ceux obtenus sur du polypropylène préparé avec un catalyseur identique, en introduisant seulement du propylène.

TABLEAU II

Polymère obtenu à 20 °C avec 1,5 g de $TiCl_3$ et 3 cm³ de $Al(C_2H_5)_3$.

	Extraction du polymère avec des solvants bouillants			Résilience sur échantillons maintenus à -5 °C. kg/cm ²	Point de fusion °C.	Intrinsèque cm ³ /g
	Éther éth.lique	Heptane-n.	Essén.			
1	7,8	8,6	83,6	Pas de rupture (> 160)	170	3,38
2	12,3	6,7	81,0	9	171	3,10

Polypropylène:

Résilience déterminée au pendule de Charpy suivant normes ASTM-D 256-52T.

RÉSUMÉ

L'invention vise :

1° Un copolymère hétérobloc comprenant des successions de segments alternants distribués de manière non statistique chaque segment consistant en un homopolymère d'éthylène, d'une alpha-oléfine ou d'une dioléfine présentant au moins une double liaison vinylique, ou en un copolymère statistique différent comprenant des unités monomères d'éthylène et d'une alpha-oléfine et/ou d'une dioléfine présentant au moins une double liaison vinylique;

2° Un copolymère comme ci-dessus, comprenant des blocs d'éthylène monomère alternant avec des

blocs isotactiques d'unités de propylène et/ou butène-1 monomère;

3° Un procédé pour préparer des copolymères hétérobloc suivant I qui consiste à polymériser les monomères ou mélanges de monomères alternativement, à pression normale ou réduite et à une température comprise entre -20 °C et 80 °C, chaque phase de polymérisation étant poursuivie pendant un temps prédéterminé dépendant de la longueur des blocs désirés, et cette polymérisation étant effectuée en présence d'un catalyseur contenant des liaisons de métal de transition et organo-métalliques.

Ce procédé peut, en outre, comporter tout ou partie des caractéristiques suivantes :

a. Après chaque phase de polymérisation et avant l'introduction d'un autre monomère ou mélange de monomères, le polymérisat est balayé par un gaz inerte pour le débarrasser de tout reste de monomère ou de mélange de monomères;

b. Après chaque phase, une partie du monomère ou mélange de monomères qui reste est enlevé;

c. Le monomère le plus réactif est dilué avec un gaz inerte;

d. Pendant toute la polymérisation, le courant de l'un des monomères est maintenu constant, tandis qu'un autre monomère ou mélange de monomères est introduit périodiquement;

e. Les monomères sont l'éthylène et le butène;

f. Le catalyseur est formé en faisant réagir du trichlorure de titane (forme alpha) avec du triéthylaluminium;

g. La polymérisation est effectuée en présence d'un solvant hydrocarboné inerte;

h. La polymérisation est effectuée à des pressions partielles des monomères comprises entre la valeur maximum à laquelle les monomères restent à l'état gazeux à -20 °C, et 50 mm/Hg à 80 °C.

4° Les copolymères hétéroblocs préparés par le procédé ci-dessus.

5° Des articles faits entièrement ou en partie avec les copolymères hétéroblocs ci-dessus, ou dérivés de ces copolymères.

Société dite : MONTECATINI

(Soc. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA)

et M. KARL ZIEGLER

Par procuration :

Cabinet BOETTCHER, KRASA, MANTELET & C^o