

U 302 + U 302/A

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

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 864.890

Classification internationale :



1.298.538

C 08 f

Compositions catalytiques perfectionnées destinées à la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines. (Invention : Giulio NATTA, Italo PASQUON et Adolfo ZAMBELLI.)

Société dite : MONTECATINI SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA résidant en Italie.

Demandé le 14 juin 1961, à 14^h 17^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 4 juin 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 28 de 1962.)

(2 demandes de brevets déposées en Italie les 15 juin 1960, sous le n° 10.646/60, et 3 mars 1961, sous le n° 3.928/61, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne de nouvelles compositions catalytiques et un procédé pour la polymérisation stéréospécifique d' α -oléfines en polymères hautement cristallins de structure isotactique à l'aide de ces compositions catalytiques.

On sait qu'il est possible d'obtenir des polymères à poids moléculaire élevé d' α -oléfines, ayant un haut degré de cristallinité, en utilisant des systèmes catalytiques stéréospécifiques consistant en halogénures cristallins de métaux de transition, par exemple le trichlorure de titane violet, et en composés trialcylaluminium ou monohalogénures de dialcylaluminium. On sait aussi que l'activité de ces systèmes peut être augmentée en y ajoutant de petites quantités de substances spécifiques telles que la pyridine, des sels d'ammonium quaternaires et des composés solubles du titane tétravalent. D'autre part, l'utilisation de catalyseurs consistant en $TiCl_3$ (ou d'autres halogénures cristallins de métaux de transition) et en dihalogénures de monoalcylaluminium produit un résultat très différent; en effet, ces catalyseurs, utilisés dans la polymérisation du propylène ou d'autres α -oléfines, donnent des oligomères qui ne sont pas cristallins en raison de leur structure irrégulière. Les polymères ainsi obtenus sont semblables à ceux obtenus en utilisant des catalyseurs cationiques. Le dichlorure de monoalcylaluminium agit en effet comme un catalyseur cationique. Par exemple, avec le styrène, il est susceptible de produire une réaction de polymérisation explosive. Néanmoins, l'utilisation de dihalogénure de monoalcylaluminium aurait des avantages remarquables par rapport à l'utilisation de monohalogénures de dialcylaluminium et de composés trialcylaluminium parce que les dihalogénures de monoalcylaluminium sont moins toxiques, moins inflammables, moins volatils et moins coûteux et peuvent être préparés plus facilement.

2 - 41890

Jusqu'ici, on a pu obtenir des polymères hautement cristallins du propylène, ayant une structure isotactique, en utilisant des catalyseurs consistant en trichlorure de titane et dichlorure de monoéthylaluminium, seulement à condition d'ajouter à ces composés une substance telle que la hexaméthylphosphoramide ou la triphénylphosphine. Ces substances sont cependant difficiles à obtenir.

La demanderesse a maintenant trouvé de façon surprenante que l'on peut obtenir des polymères à poids moléculaire élevé, par exemple des polymères de propylène, qui présentent une haute teneur en macromolécules isotactiques et sont hautement cristallins, en faisant usage de catalyseurs consistant en dihalogénures de monoalcylaluminium et en trichlorure de titane [variété $\alpha - \gamma$ (G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 26, 155 (1959) et d'autres types cristallins violets contenant aussi d'autres trihalogénures (par exemple $AlCl_3$) en solution solide, ou consistant en d'autres halogénures cristallins solides des métaux de transition, quand on ajoute aux composés ci-dessus des donneurs d'électrons qui contiennent de l'azote, par exemple des amines et amides aliphatiques ou aromatiques, dans des rapports stoechiométriques spécifiés par rapport au composé d'aluminium.

L'invention a pour objet une composition catalytique comprenant le complexe formé en faisant réagir un dihalogénure de monoalcylaluminium, du trichlorure de titane cristallin violet et un composé donneur d'électrons contenant de l'azote, le rapport molaire entre le composé donneur d'électrons et le dihalogénure de monoalcylaluminium étant de $0,5 \pm 0,1$.

Au cours d'essais effectués par la demanderesse il a été observé que d'autres composés donneurs d'électrons, tels que les acétals, cétones, esters, éthers et composés hétérocycliques contenant de

Prix du fascicule : 2 NF

l'oxygène ou du soufre, ajoutés en des rapports appropriés au dihalogénure de monoalcoylaluminium et utilisés en présence du trichlorure de titane ou d'autres halogénures de métaux de transition, donnent naissance à des systèmes catalytiques qui présentent de l'activité dans la polymérisation stéréospécifique du propylène, mais l'activité stéréospécifique de ces systèmes est plutôt inférieure à celle des systèmes activés par les composés susmentionnés contenant de l'azote.

Ces composés donneurs d'électrons peuvent être obtenus facilement et à bon marché.

La composition catalytique objet de la présente invention diffère de celles précédemment connues et ne pouvait nullement en être déduite. En effet, contrairement aux systèmes catalytiques consistant en halogénures d'un métal de transition et des composés trialcoylaluminium ou monohalogénures de dialcoylaluminium, dans le cas des catalyseurs suivant la présente invention l'addition de substances contenant de l'azote modifie le processus de polymérisation quantitativement aussi bien que qualitativement.

Les systèmes catalytiques obtenus à partir de composés trialcoylaluminium ou monohalogénures de dialcoylaluminium, et d'un halogénure cristallin d'un métal de transition, donnent eux-mêmes des polymères isotactiques d' α -oléfines, et l'addition de composés donneurs d'électrons tels que la pyridine, la phosphine et d'autres, en petites quantités, ne fait qu'augmenter l'activité du catalyseur. Au contraire, quand on omet les composés donneurs d'électrons dans les systèmes catalytiques de la présente invention, ils donnent seulement des oligomères présentant une structure stérique irrégulière.

En outre, dans le cas des systèmes catalytiques consistant en $TiCl_3$ ou $TiCl_4$ violet et du trialcoylaluminium ou des monohalogénures d'alcoylaluminium ou des sesquihalogénures de dialcoylaluminium on peut ajouter les activateurs en quantités variables dans une large gamme, tandis que dans le cas des catalyseurs de la présente invention il faut utiliser les composés donneurs d'électrons en quantités comprises dans d'étroites limites par rapport à la quantité de dihalogénure de monoalcoylaluminium utilisé.

Par exemple, on obtient des catalyseurs très actifs dans la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines en y ajoutant $0,5 \pm 0,1$ mole d'un composé donneur d'électrons contenant de l'azote (par exemple la pyridine, la diméthyl-formamide ou une amine tertiaire dans laquelle l'azote n'est pas protégé par les groupes qui y sont liés), par mole de dihalogénure de monoalcoylaluminium.

En travaillant avec des rapports supérieurs à ceux qui viennent d'être indiqués, on obtient seulement des oligomères ou pas de polymère du tout, et en

travaillant avec des rapports inférieurs on obtient de très petits pourcentages de polymère isotactique. Enfin, il y a lieu de préciser qu'au contraire des procédés connus, des composés de phosphore ne sont nullement nécessaires parmi les composants du système catalytique.

D'autres systèmes catalytiques connus (voir le brevet belge n° 554.242 du 17 janvier 1957), préparés à partir de $TiCl_4$, d'un mélange équimolaire d' $Al(C_2H_5)_2Cl$ et $AlC_2H_5Cl_2$ et d'un composé donneur d'électrons, sont actifs dans la polymérisation du propylène, mais le pourcentage de polymère isotactique susceptible d'être obtenu avec ces systèmes est toujours très faible. De plus, il ressort clairement du susdit brevet qu'un système catalytique du type $TiCl_3$ ($AlC_2H_5Cl_2$) donneur d'électrons n'est pas efficace pour la polymérisation stéréospécifique du propylène et d'autres oléfines, particulièrement quand on désire obtenir un polymère consistant en majeure partie en macromolécules isotactiques.

Au contraire, l'utilisation des systèmes catalytiques consistant en $TiCl_3$ violet, un dihalogénure de monoalcoylaluminium et un composé donneur d'électrons contenant de l'azote, suivant la présente invention, permet de produire des polymères, par exemple des polymères du propylène, du butène ou du 4-méthyl-pentène-1 qui ont une teneur en polymère isotactique très élevée, au moins égale à celle des polymères obtenus en présence des meilleurs catalyseurs stéréospécifiques connus jusqu'ici, contenant des composés métallo-organiques d'aluminium. Par exemple, les polymères bruts du propylène obtenus avec les systèmes catalytiques suivant l'invention contiennent une fraction de polymère insoluble dans l'heptane-n chaud (polymère isotactique) supérieure à celle contenue dans le polymère brut obtenu en présence du système catalytique usuel comprenant le $TiCl_3$ violet et $Al(C_2H_5)_3$, même si des donneurs d'électrons sont présents dans ce dernier catalyseur.

Au lieu d'utiliser des amines tertiaires, comme on l'a mentionné ci-dessus, on peut utiliser aussi avantageusement des amines primaires ou secondaires.

On peut utiliser n'importe quelle amine primaire ou secondaire, aliphatique ou aromatique. On mentionnera particulièrement les suivantes : diméthylamine, diéthylamine, dipropylamine, dibutylamine, monométhylamine, monoéthylamine, monopropylamine, monobutylamine, diphenylamine, méthylaniline, éthylaniline, propylaniline, butylaniline et aniline.

Les catalyseurs de la présente invention peuvent être préparés comme suit : on fait réagir sous azote le dihalogénure de monoalcoylaluminium et le composé donneur d'électrons (purs ou en présence d'hydrocarbures); on ajoute le composé ainsi obtenu

à du trichlorure de titane violet et finalement on introduit le monomère. La polymérisation peut s'effectuer dans une très large gamme de températures (entre 0 et 100 °C), dans un solvant hydrocarbure ou en l'absence de solvant.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'invention, sans en limiter la portée :

Exemple 1. — Dans un récipient en verre, on fait réagir à température ambiante, sous azote, 0,81 cm³ de dichlorure de monoéthylaluminium avec 0,54 cm³ de triéthylamine dans 20 cm³ d'heptane-n (rapport molaire triéthylamine/AlCl₂C₂H₅ = 0,5). Le produit ainsi obtenu est introduit par siphonnage sous vide dans un autoclave de 500 cm³ maintenu à 75 °C. On introduit ensuite dans l'autoclave 1,2 g de TiCl₃ violet (variété γ) en suspension dans 80 cm³ d'heptane-n. On introduit alors du propylène jusqu'à ce que la pression atteigne 2 atmosphères. Au bout de 17 heures, on arrête la polymérisation. Le polymère obtenu contient 2,5 % d'un produit extractible à l'éther éthylique bouillant, 3,5 % d'un produit extractible à l'heptane-n bouillant et 94 % de polypropylène isotactique (insoluble dans l'heptane-n chaud).

Exemple 2. — On fait réagir 1 cm³ de dichlorure de monoéthylaluminium dans 20 cm³ d'heptane-n avec 0,39 cm³ de pyridine (rapport molaire pyridine/AlCl₂C₂H₅ = 0,5) comme il a été décrit dans l'exemple précédent.

Le produit obtenu est introduit par siphonnage sous vide dans un autoclave de 500 cm³ maintenu à 70 °C. On introduit ensuite dans l'autoclave 1 g de TiCl₃ (variété α obtenue par réduction de TiCl₄ avec de l'hydrogène à haute température) en suspension dans 50 cm³ d'heptane-n. On introduit alors du propylène jusqu'à ce que la pression s'élève à 4 atmosphères. Au bout de 6 heures, on arrête la polymérisation. Le polymère obtenu contient 4 % d'un produit extractible à l'éther éthylique bouillant, 4 % d'un produit extractible à l'heptane-n bouillant et 92 % de polypropylène isotactique (non extractible à l'heptane-n bouillant). En travaillant avec un rapport molaire pyridine/AlCl₂C₂H₅ = 1, on n'obtient pas de polymère.

Exemple 3. — On fait réagir 0,98 cm³ de dichlorure de monoéthylaluminium dans 20 cm³ d'heptane-n anhydre avec 0,30 cm³ de diméthylformamide (rapport molaire diméthylformamide/AlCl₂C₂H₅ = 0,5), comme il a été décrit dans les exemples précédents. On suspend dans 100 cm³ d'heptane-n anhydre 1,7 g de TiCl₃ (variété γ obtenue par réduction de TiCl₄ avec de l'alcoylaluminium à 200 °C). Les deux composants du catalyseur sont introduits par siphonnage sous vide dans un autoclave de 0,5 litre maintenu à 75 °C. On introduit ensuite du propylène jusqu'à une pression de 6 atmosphères. Au bout de 5 heures, on arrête la polymérisation. Le produit obtenu contient 6,5 % d'un polymère

extractible à l'éther éthylique bouillant, 3,5 % d'un polymère extractible à l'heptane-n bouillant et 90 % d'un polymère isotactique (insoluble dans l'heptane-n bouillant).

Dans un essai à la diméthylformamide, exécuté avec un rapport diméthylformamide/Al(C₂H₅)Cl₂ = 0,25, on a obtenu un quinzième du polymère obtenu dans l'essai précédemment décrit, tout en travaillant dans les mêmes conditions. Ce polymère contenait 10 % de produits oligomères, 25 % de polymère solide extractible à l'éther éthylique bouillant et 40 % de résidu après extraction à l'heptane-n bouillant. D'un autre côté, en travaillant avec un rapport de 0,7, on a obtenu uniquement des oligomères et ceux-ci seulement en traces; en travaillant avec un rapport de 1, on n'a pas obtenu de polymérisation.

Exemple 4. — On fait réagir 2 cm³ de dibromure de monoéthylaluminium avec 0,73 cm³ de pyridine dans 50 cm³ de toluène (rapport molaire pyridine/AlBr₂C₂H₅ × 0,5) comme il a été décrit dans les exemples précédents. Par siphonnage sous vide, on introduit le produit ainsi obtenu dans un autoclave de 500 cm³ maintenu à 75 °C. On introduit alors dans l'autoclave 1 g de TiCl₃ violet (variété γ) suspendu dans 100 cm³ de toluène. Puis on introduit du propylène jusqu'à une pression de 5 atmosphères. Au bout de 15 heures, on arrête la polymérisation. Le polymère obtenu contient 0,3 % d'un produit extractible à l'éther éthylique bouillant, 0,7 % d'un produit extractible à l'heptane-n bouillant et 99 % de polypropylène isotactique (insoluble dans l'heptane-n).

Exemple 5. — Dans un réacteur de 500 cm³ en acier inoxydable, muni d'un agitateur et maintenu à une température constante de 70 °C, on introduit 1 cm³ de Al(C₂H₅)Cl₂, 0,5 cm³ de NH(C₂H₅)₂, 150 cm³ de toluène, 0,5 g de TiCl₃ violet (variété δ contenant aussi 4,6 % d'aluminium sous forme d'AlCl₃ en solution solide, voir G. Natta, *Chimica e industria*, 42, 1207 [1960]), le rapport molaire NH(C₂H₅)₂/Al(C₂H₅)Cl₂ étant de 0,5. On sature ensuite ce mélange avec du propylène jusqu'à la pression de 5 atmosphères. Au bout de 3 heures, on obtient 19 g d'un polymère qui présente une viscosité intrinsèque de 4,1 déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C et contient 2 % de polymère extractible à l'éther éthylique bouillant, 5 % de produit extractible à l'heptane-n bouillant et 93 % de polypropylène isotactique (insoluble dans l'heptane-n bouillant).

Exemple 6. — En opérant comme dans l'exemple 5, mais avec des quantités chimiquement équivalentes d'Al(C₂H₅)Br₂ au lieu d'Al(C₂H₅)Cl₂ et de NH(C₂H₅)₂ au lieu de NH(C₂H₅)₂, on obtient 20 g d'un polymère ayant une viscosité intrinsèque de 4, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C. Le polymère consiste pratiquement à 100 % en

polypropylène isotactique (insoluble dans l'heptane-n bouillant).

Exemple 7. — Dans le réacteur décrit à l'exemple 1, maintenu à une température constante de 70 °C, on introduit 1 cm³ d'Al(C₂H₅)Cl₂ ayant préalablement réagi avec 0,45 cm³ d'aniline fraîchement distillée sur Zn (rapport molaire aniline/Al(C₂H₅)Cl₂ = 0,5), 0,4 g de TiCl₃ violet (variété γ) et 150 cm³ de toluène.

On sature alors ce mélange avec du propylène jusqu'à une pression de 4 atmosphères.

Au bout de 8 heures, on obtient 15 g de polypropylène isotactique ayant une viscosité intrinsèque de 3,2 déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C et contenant 3,5 % de polymère extractible à l'éther éthylique bouillant, 5,8 % de polymère extractible à l'heptane-n bouillant et 90,7 % de

polymère isotactique, insoluble dans l'heptane-n bouillant.

Exemple 8. — On effectue des opérations de polymérisation de propylène à 70 °C, sous une pression de 3 atmosphères, dans 200 cm³ d'un solvant hydrocarbure, en utilisant 0,002 mole de TiCl₃ (variété γ) et les produits réactionnels obtenus en mélangeant à la température ambiante 0,008 mole de dihalogénures de monoalcoylaluminium avec 0,004 mole de donneurs d'électrons. Dans le tableau ci-dessous, on a indiqué les solvants, les composés organométalliques et les donneurs d'électrons utilisés dans les opérations, ainsi que l'indice d'isotacticité du polypropylène obtenu dans chaque opération (cet indice étant exprimé par le pourcentage du polymère qui est insoluble dans l'heptane-n bouillant).

TABLEAU

| Opération n° | Dihalogénure de monoalcoylaluminium | Donneur d'électrons | Solvant | Proportion du polymère insoluble dans l'heptane-n bouillant % |
|--------------|--|--|---------|---|
| 1..... | Al(CH ₃)Cl ₂ | NH(CH ₃) ₂ | Heptane | 95 |
| 2..... | Al(CH ₃)I ₂ | N(CH ₃) ₃ | Toluène | 99 |
| 3..... | Al(nC ₄ H ₉)Br ₂ | NH(C ₆ H ₁₃) ₂ | Toluène | 94 |
| 4..... | Al(C ₆ H ₁₁)Cl ₂ | NH . CH ₃ . C ₆ H ₅ | Heptane | 92 |
| 5..... | Al(C ₆ H ₅)Cl ₂ | N(C ₆ H ₅) ₃ | Toluène | 85 |
| 6..... | Al(C ₆ H ₁₃)Br ₂ | NH ₂ C ₁₂ H ₂₁ | Heptane | 80 |
| 7..... | Al(C ₆ H ₅)Br ₂ | N(C ₆ H ₅) ₃ | Toluène | 94 |
| 8..... | Al(C ₂ H ₅) ₂ Br | CH ₃ CONHC ₆ H ₅ | Toluène | 95 |

Des essais effectués avec les systèmes catalytiques susmentionnés, mais avec des α-oléfines autres que le propylène, ont donné des polymères hautement isotactiques.

Par exemple, en opérant avec du butène, on obtient des polymères qui sont presque totalement insolubles dans l'éther et contiennent des fractions insolubles dans l'hexane-n bouillant.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Une composition catalytique comprenant le complexe formé en faisant réagir un dihalogénure de monoalcoylaluminium, du trichlorure de titane cristallin violet et un composé donneur d'électrons contenant de l'azote, le rapport molaire entre le composé donneur d'électrons et le dihalogénure de monoalcoylaluminium étant de 0,5 ± 0,1.

Cette composition catalytique peut, en outre, présenter les caractéristiques suivantes, prises séparément ou en leurs combinaisons possibles :

a. Le dihalogénure de monoalcoylaluminium est

le dichlorure de monoéthylaluminium ou le dibromure de monoéthylaluminium;

b. Le composé donneur d'électrons est une amine aliphatique ou aromatique tertiaire ou une alcoylamide, par exemple la triéthylamine, la pyridine ou la diméthylformamide;

c. Le composé donneur d'électrons est une amine aliphatique ou aromatique primaire ou secondaire prise parmi les suivantes :

Diéthylamine;
Dipropylamine;
Dibutylamine;
Monométhylamine;
Monoéthylamine;
Monopropylamine;
Monobutylamine;
Diphénylamine;
Méthylaniline;
Éthylaniline;
Propylaniline;
Butylaniline;
Aniline.

2° Un procédé de polymérisation des α -oléfine^s, particulièrement du propylène, du butène ou du 4-méthyl-pentène-1, dans lequel on utilise une composition catalytique comme ci-dessus.

3° Les polyoléfines obtenues par le procédé ci-dessus.

Société dite : MONTECATINI SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

Par procuration :

Cabinet BOITCHER, KRASA, MANTELET & C^o