

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 876.411

Classification internationale :

N° 1.311.274

C 08 f

Procédé de préparation de polymères élastomères d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures. (Invention : Giulio NATTA et Giorgio MAZZANTI.)

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

Demandé le 19 octobre 1961, à 14^h 40^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 29 octobre 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 49 de 1962.)

(2 demandes déposées en Italie au nom de la demanderesse : brevet, le 24 octobre 1960, sous le n° 18.320/60; brevet additionnel le 25 novembre 1960, sous le n° 20.478/60.)

La présente invention a trait à un procédé amélioré de préparation de copolymères élastomères d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures, en particulier de propylène et de butène-1, en présence de catalyseurs basés sur des composés du vanadium solubles dans les hydrocarbures et de composés d'alcoyl-aluminium.

On sait déjà qu'on peut obtenir des copolymères amorphes linéaires de poids moléculaire élevé d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures, en particulier de propylène et de butène-1, par polymérisation en présence de systèmes catalyseurs organométalliques particuliers.

On a déjà décrit des catalyseurs préparés avec des composés organométalliques, en particulier les composés alcoyl-aluminium, et des composés de métaux de transition, en particulier les composés du vanadium qui sont solubles dans le milieu de copolymérisation et qui conviennent à ce but. Ces catalyseurs peuvent être classés en deux types principaux. Au premier type appartiennent, par exemple, les catalyseurs préparés avec des composés d'alcoyl-aluminium et des composés halogénés du vanadium solubles dans les hydrocarbures, comme le tétrachlorure et l'oxytrichlorure de vanadium. Le second type comprend les systèmes catalyseurs préparés avec des composés organométalliques, comme les monohalogénures de diacoyl-aluminium, et les composés de vanadium dans lesquels une partie au moins de la valence du métal est saturée par des groupes organiques comme les groupes alcoxy ou acétylacétonique.

Les catalyseurs du premier type présentent une très grande activité qui, bien que dimi-

nuant dans le temps, demeure satisfaisante même après un temps relativement long après leur préparation. En employant ces systèmes catalyseurs, par conséquent, il est possible de préparer des copolymères amorphes linéaires de poids moléculaire élevé à partir d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures avec de très bons rendements par rapport au catalyseur employé.

En particulier, dans le cas où la polymérisation est effectuée en l'absence de solvant organique inerte, il est possible, en utilisant des catalyseurs préparés avec VCl_4 ou $VOCl_3$, d'obtenir dans des temps courts, des productions de l'ordre de 1 000 parties en poids de copolymère par partie en poids de catalyseur employé.

Si des catalyseurs du deuxième type, préparés par exemple avec un monohalogénure de diéthyl-aluminium et des vanadyl-acétylacétonates ou des alcoyl-ortho-vanadates, sont employés pour la copolymérisation de l'éthylène avec des alpha-oléfines aliphatiques, on obtient des copolymères bruts qui, par fractionnement au moyen de solvants bouillants utilisés dans l'ordre, par exemple, acétone, éther éthylique, n-hexane et n-heptane, peuvent être séparés en fractions qui sont plus proches les unes des autres en composition que dans le cas des fractions qu'on peut obtenir de copolymères bruts préparés avec des catalyseurs du premier type. La distribution des poids moléculaires du copolymère obtenu est également plus étroite.

Toutefois, l'emploi de systèmes catalyseurs préparés avec les orthovanadates ou les vanadyl-acétylacétonates ne convient pas bien parce que les quantités du copolymère qu'on peut obtenir par unité de poids de catalyseur sont beaucoup

plus faibles que celles qu'on peut obtenir par l'emploi de catalyseurs du premier type.

Les catalyseurs préparés avec les vanadyl-alcoxydes ou les acétylacétonates présentent, en fait, quand ils sont employés à des températures voisines de la température ambiante ou à des températures plus élevées, une activité initiale beaucoup plus faible et, de plus, leur activité décroît dans le temps plus rapidement que dans le cas des systèmes catalyseurs préparés avec VCl_4 ou VOCl_3 .

La demanderesse a trouvé maintenant, pour la copolymérisation de l'éthylène avec les alpha-oléfinés supérieures en présence de certains catalyseurs préparés avec les composés de vanadium du second type mentionné ci-dessus, à température ambiante ou plus haute, qu'il est possible d'obtenir des résultats notablement meilleurs, en ce qui concerne la quantité de copolymère qu'on peut obtenir par unité de poids de catalyseur, en opérant en présence de substances formant des complexes particuliers.

La présente invention fournit un procédé pour copolymériser l'éthylène avec les alpha-oléfinés aliphatiques en présence de catalyseurs préparés avec le triacétylacétonate de vanadium, le vanadyl-diacétylacétonate, les vanadyl-trialcoxydes $\text{VO}(\text{OR})_3$, ou les vanadyl-halogéno-alcoxydes $\text{VO}(\text{OR})_2\text{X}$ ou VOORX_2 , où R est un groupe alcoyle et X un halogène, et avec les monohalogénures de dialcoylaluminium, auxquels on ajoute des composés complexants, capables de s'associer eux-mêmes par liaisons propres avec les composés organométalliques d'aluminium.

La température d'opération préférée est approximativement la température ambiante.

Comme composés complexants, on peut utiliser des éthers ou thioéthers contenant au moins un groupe alcoyle ramifié ou un noyau aromatique, des amines tertiaires et des phosphines trisubstituées contenant au moins un noyau aromatique.

Des composés complexants particulièrement appropriés sont: éther diisopropylique, éther diisoamylique, anisol, éther diphenylique, éther dibenzylrique, diphenyl-sulfure et diisopropyl-sulfure, diphenylméthylamine, triphenylamine, tribenzylamine, méthyl-phenyl-benzylamine et triphenylphosphine.

L'addition de composés complexants accroît l'activité du catalyseur et, en particulier, peut provoquer une diminution beaucoup moins rapide de son activité dans le temps.

Ceci entraîne un accroissement considérable de rendement en copolymère par rapport au catalyseur utilisé.

Dans le tableau I, on donne à titre d'exemple comparatif les quantités de copolymère éthylène-propylène obtenues après dix-huit minutes de polymérisation avec la même quantité de catalyseurs de temps de vieillissement différents et préparés avec le monochlorure de diéthyl-aluminium et de triacétylacétonate de vanadium, en présence ou en l'absence d'un agent complexant constitué par l'éther diisopropylique ou l'anisol.

Comme le montre le tableau, les quantités de copolymère qu'on peut obtenir avec un catalyseur non vieilli contenant l'agent complexant sont légèrement plus élevées que celles qu'on peut obtenir avec le même catalyseur ne contenant pas l'agent complexant. Il est donc évident que les catalyseurs préparés sans agents complexants perdent leur activité beaucoup plus vite.

Si le temps de vieillissement du catalyseur est le même, les quantités de copolymère obtenues sont plus que doublées quand les catalyseurs contenant des agents complexants sont utilisés.

L'activité du catalyseur utilisé dans le procédé décrit ici varie avec le rapport molaire entre le monohalogénure de dialcoyl-aluminium et le composé de vanadium utilisé dans la préparation du catalyseur.

On a trouvé qu'en employant, par exemple, le monochlorure de diéthyl-aluminium et le triacétylacétonate de vanadium ou un vanadyl-trialcoxyde, il convient d'utiliser des catalyseurs dans lesquels le rapport molaire entre AlR_2Cl et le composé de vanadium va de 2 à 10 et de préférence de 3 à 5.

(Voir tableau, page suivante)

L'influence favorable de la présence des agents complexants est importante et se remarque même pour de faibles quantités.

On note un accroissement considérable de la quantité de polymère produite par addition d'agents complexants comme l'éther diisopropylique, en quantités de 0,01 à 0,1 mole par mole d'halogénure de dialcoyl-aluminium. Toutefois la quantité d'agent complexant peut varier dans d'assez larges limites, par exemple de 0,01 à 2 moles par mole de monohalogénure de dialcoyl-aluminium.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec des quantités d'agent complexant de 0,05 à 0,1 mole par mole de AlR_2X .

Le procédé peut être mis en œuvre de différentes façons, par exemple en mélangeant l'agent complexant avec l'halogénure d'alcoyl-aluminium dans un solvant, puis ajoutant ce

TABLEAU 1

Comparaison entre la quantité de copolymère éthylène-propylène obtenue avec des catalyseurs préparés avec $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ et V.Ac_3 (tri- α -éthylacétate de vanadium), avec et sans addition d'agents complexants.

Conditions de polymérisation : $\frac{\text{moles } \text{C}_2\text{H}_6}{\text{moles } \text{C}_3\text{H}_4} = 4$
dans le mélange gazeux traité.

Moles C_2H_4 dans le copolymères = 53 % $\pm$ 2 % ; température = 25 °C ; pression = 1 atmosphère absolue.

Moles $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} = 0,007$; rapport molaire $\frac{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}}{\text{V.Ac}_3} = 5$.

Solvant de la polymérisation : 350 cm^3 de n-heptane.

Temps s'écoulant entre la préparation du catalyseur et son emploi mn	$\frac{\text{g polymère obtenu}}{\text{g V.Ac}_3}$, après 18 minutes		
	Catalyseur préparé avec $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{V.Ac}_3$	Catalyseur préparé avec $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{V.Ac}_3$ + éther isopropylique	Catalyseur préparé avec $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{V.Ac}_3$ + anisol
0	22	24	23
5	4,4	9,5	8,2
15	2,0	4,8	4,8
30	1,0	3,2	3,0

mélange à une solution du composé de vanadium et mettant finalement le tout en contact avec les monomères ; toutefois on mélange de préférence l'agent complexant avec l'halogénure d'alcoyl-aluminium et le tout est ensuite mélangé avec le composé de vanadium en présence des monomères.

Ce dernier procédé convient particulièrement à l'obtention de copolymères ayant une distribution plus étroite des poids moléculaires.

La polymérisation peut être opérée en continu, en fournissant périodiquement ou continuellement de l'agent catalyseur au système et en maintenant constant le rapport entre les concentrations des monomères dans la phase liquide où se produit la polymérisation. On atteint ce résultat en alimentant continuellement avec un mélange de monomères de composition constante.

Quand on opère en l'absence de solvants, on peut également alimenter en éthylène dans un excès de propylène, en maintenant constantes la pression et la température.

La copolymérisation suivant le procédé de la présente invention peut être opérée en présence de solvants inertes, comme les hydrocarbures aliphatiques tels que n-heptane et iso-octane, ou les hydrocarbures aromatiques tels que benzène et toluène.

La copolymérisation peut également être opérée en l'absence de solvants inertes, en utilisant les monomères à l'état liquide, notam-

ment en présence d'une solution d'éthylène dans l'alpha-oléfine supérieure à copolymériser, conservée à l'état liquide.

Le procédé est mis en œuvre le plus commodément à une température voisine de la température ambiante. Il est toutefois possible d'opérer entre de plus larges limites, par exemple entre 0° et 125 °C, de préférence entre 20° et 80 °C.

On obtient généralement des copolymères complètement amorphes d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures, en particulier avec le propylène ou le butène, avec une teneur en éthylène, dans le copolymère brut, ne dépassant pas 70 % en poids.

Pour atteindre ce résultat, il est nécessaire de maintenir des rapports de composition déterminés dans le mélange de monomères au cours de la polymérisation. Si on désire des copolymères éthylène-propylène amorphes, le rapport molaire propylène/éthylène dans la phase liquide réagissante doit être égal ou supérieure à 4. Quand on opère en présence d'un solvant hydrocarbure, ceci correspond à un rapport molaire propylène/éthylène dans la phase gazeuse égal ou supérieur à 1, dans les conditions d'équilibre de l'intervalle de température préférentiel mentionné ci-dessus.

Si on désire des copolymères linéaires amorphes, de poids moléculaire élevé, d'éthylène et de butène-1, le rapport molaire butène/éthylène présent dans la phase liquide réagissante au cours de la copolymérisation doit être égal

ou supérieur à 25. Quand on opère en présence de solvants hydrocarbures, ceci correspond à un rapport molaire butène-1/éthylène dans la phase gazeuse égal ou supérieur à 1,8, dans les conditions d'équilibre de l'intervalle de température préférentiel mentionné ci-dessus.

En opérant dans les conditions indiquées ci-dessus d'une façon générale et suivant ce qui est rapporté en détail dans les exemples qui suivent, il est possible d'obtenir des copolymères amorphes d'éthylène et d'alpha-oléfinés supérieures, plus particulièrement de propylène et de butène-1, lesquels copolymères, quand ils sont fractionnés par extractions successives avec des liquides bouillants présentant des pouvoirs solvants croissants, donnent des fractions de compositions très voisines.

Ainsi, par exemple, en opérant la copolymérisation de l'éthylène et du propylène à l'aide d'un catalyseur préparé avec le triacétylacétonate de vanadium, le monochlorure de diéthyl-aluminium et l'éther diisopropylique, à la température de 25 °C en présence de benzène comme solvant, et en maintenant un rapport molaire propylène/éthylène de 3 dans la phase gazeuse, on obtient un copolymère linéaire de poids moléculaire élevé, qui est amorphe à l'examen aux rayons X et qui contient 51 % en moles d'éthylène.

Le copolymère brut est extrait complètement par le n-hexane à l'ébullition, et quand on fractionne ce copolymère en opérant par exemple l'extraction par des solvants bouillants employés dans l'ordre acétone, éther et n-pentane, on constate que les fractions dominantes sont celles qui sont extraites par l'éther et le n-pentane, c'est-à-dire des solvants bouillant environ à la même température.

La composition des différentes fractions, déterminée par des méthodes radio-chimiques, diffère seulement de quelques unités pour 100 de celle du polymère brut.

Plus précisément, l'extrait par l'éther contient 46 % en moles d'éthylène, l'extrait par le pentane 50 % et le résidu, soluble dans l'hexane, 57 % en moles d'éthylène.

En opérant la copolymérisation éthylène-propylène avec le même catalyseur et dans les mêmes conditions que celles données ci-dessus, mais en alimentant avec un mélange gazeux ayant un rapport molaire propylène/éthylène de 4, on obtient un copolymère qui peut être extrait complètement par le n-hexane bouillant et qui contient 47 % en moles d'éthylène.

Plus précisément, l'extrait par l'éther contient 42 % en moles d'éthylène, l'extrait par le pentane 46 % et le résidu, qui est soluble

dans le n-hexane, contient 49 % en moles d'éthylène.

Quand on opère avec un catalyseur préparé avec le triacétylacétonate de vanadium, le monochlorure de diéthyl-aluminium et l'anisol, et qu'on alimente avec un mélange gazeux ayant un rapport molaire propylène/éthylène de 4, dans les conditions expérimentales données ci-dessus, on obtient un copolymère éthylène-propylène contenant 46 % en moles d'éthylène. Ce copolymère, soumis à l'extraction par des solvants bouillants, donne un extrait par l'éther contenant 42 % en moles d'éthylène et un extrait par l'hexane contenant 50 % en moles d'éthylène.

Les copolymères obtenus suivant le procédé de la présente invention donnent des spectres de rayons X et des spectres d'absorption dans l'infra-rouge qui ressemblent parfaitement à ceux des copolymères linéaires amorphes de poids moléculaire élevé connus précédemment. Ils présentent également une distribution étroite des poids moléculaires, plus particulièrement quand le catalyseur est préparé en présence des monomères.

Ainsi, par exemple, un copolymère éthylène-propylène produit à la température de 25 °C avec un catalyseur préparé, en présence du mélange des monomères à polymériser, avec le triacétylacétonate de vanadium, le monochlorure de diéthyl-aluminium et l'éther diisopropylique (rapport molaire Al/éther/V = 1:1:0,2) et en alimentant avec un mélange gazeux ayant un rapport molaire C_3H_6/C_2H_4 de 4, présente une viscosité intrinsèque (mesurée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C) de $2.0 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$.

La fraction obtenue par extraction à l'éther bouillant constitue 72 % du polymère et présente une viscosité intrinsèque (déterminée à 135 °C dans le tétrahydronaphtalène) de $1.88 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$, et la fraction résiduelle, complètement soluble dans le n-hexane bouillant, présente une viscosité intrinsèque de $2.4 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Le poids moléculaire des copolymères produits par le procédé suivant la présente invention peut être réglé par les méthodes déjà décrites pour le réglage du poids moléculaire dans les procédés de polymérisation anionique coordonnée.

Par exemple, la copolymérisation peut être opérée en présence de composés organométalliques spéciaux, tels que, par exemple, les zinc-alcovles, ou de petites quantités d'hydrogène peuvent être ajoutées au mélange des monomères.

En opérant avec les catalyseurs et dans les conditions décrites ci-dessus, il est possible

d'obtenir également des copolymères linéaires amorphes de poids moléculaire élevé, contenant des doubles liaisons, qui sont vulcanisables par les procédés connus pour les caoutchouc insaturés, en copolymérisant de petites quantités de diènes conjugués à insaturation terminale ou d'hydrocarbures acétyléniques avec l'éthylène et l'oléfine supérieure.

Les copolymères amorphes, obtenus par le procédé suivant la présente invention, conviennent à plusieurs emplois dans le domaine du caoutchouc synthétique; on trouve des avantages particuliers au point de vue des propriétés d'élaboration et mécaniques des produits vulcanisés, dans les copolymères présentant une distribution étroite des poids moléculaires.

En observant des rapports appropriés entre les monomères, rapports différents de ceux indiqués plus haut, il est évidemment possible, également, d'obtenir des copolymères d'éthylène avec les alpha-oléfines supérieures, qui présentent, à l'examen par rayons X, une cristallinité croissante avec la teneur en éthylène, et qui peuvent être utilisés dans le domaine des plastiques et des films.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention:

Exemple 1. — L'appareil de réaction est un large tube à essai de 750 cm³ de capacité et 5,5 cm de diamètre, muni d'une tubulure pour l'entrée et la sortie des gaz, d'un agitateur mécanique et d'une gaine de thermomètre. La tubulure d'introduction des gaz va jusqu'au fond et se termine par un diaphragme poreux (diamètre 3,5 cm). Le réacteur est placé dans un bain qui maintient une température constante de 25 °C.

On introduit 350 cm³ d'heptane anhydre dans l'appareil purgé d'air au préalable, sous azote, et le solvant est ensuite saturé en le faisant traverser par un mélange contenant du propylène et de l'éthylène radio-actif dans un rapport molaire de 4:1, avec un débit de 200 litres normaux par heure.

On introduit alors une solution de 7 millimoles de monochlorure de diéthyl-aluminium et de 1,4 millimoles d'éther diisopropylique dans 25 cm³ de benzène anhydre. Après une minute environ, on ajoute une solution de 1,4 millimoles de triacétylacétonate de vanadium dans 25 cm³ de benzène.

L'alimentation en mélange des deux monomères est poursuivie avec un débit de 200 litres normaux par heure pendant dix-huit minutes, tout en agitant la masse. On note qu'au cours de cette opération la phase réactionnelle devient de plus en plus visqueuse.

On arrête alors l'opération en introduisant

50 cm³ de méthanol et le copolymère obtenu est dissous dans le n-heptane et purifié par une série de traitements par l'acide chlorhydrique aqueux. La phase heptane est alors agitée vigoureusement avec de l'eau et finalement coagulée complètement par l'acétone et le méthanol.

On obtient ainsi 12 g de polymère éthylène-propylène, contenant 53,5 % en moles d'éthylène, par analyse radiochimique. Les résultats de cette opération sont consignés au tableau 2, essai 1.

En opérant d'une façon analogue mais en préparant le catalyseur en l'absence des monomères (en mélangeant une solution de 7 millimoles de monochlorure de diéthyl-aluminium et 1,4 millimoles d'éther diisopropylique dans 25 cm³ de benzène anhydre avec une solution de 1,4 millimoles de triacétylacétonate de vanadium dans 25 cm³ de benzène) et en introduisant ce catalyseur ainsi préformé et conservé à 25 °C dans l'appareil de réaction après des temps variables depuis sa préparation, on obtient les résultats consignés au tableau 2, essais 2 à 4.

TABLEAU 2

Essai n°	Temps écoulé entre la préparation du catalyseur et son emploi	Copolymère obtenu	C ₂ H ₄ , moles %
	mn	g	
1	0.....	12	53,5
2	5.....	4,8	55,5
3	15.....	2,4	55,0
4	30.....	1,6	51,0

En opérant dans les conditions données par le tableau 2, mais sans addition d'éther diisopropylique dans la préparation du catalyseur, on obtient les résultats consignés au tableau 3.

TABLEAU 3

	Temps écoulé entre la préparation du catalyseur et son emploi	Copolymère obtenu	C ₂ H ₄ , moles %
	mn	g	
0.....		11	54,5
5.....		2,2	53,5
15.....		1,0	53,0
30.....		0,6	51,2

Les produits obtenus dans les essais 1 à 4 se sont montrés amorphes par examen aux

rayons X et ne laissent aucun résidu par extraction au n-hexane bouillant.

Le copolymère produit dans l'essai 2 a été fractionné par extraction avec des solvants bouillants, employant dans l'ordre acétone, éther et n-hexane. L'extrait acétonique est de 1 % du produit total.

L'extrait par l'éther, correspondant à 30 %, consiste en un produit solide élastique contenant 52,1 % en moles d'éthylène mesuré radiochimiquement. L'extrait par l'hexane, correspondant à 69 %, consiste en un solide amorphe par examen aux rayons X et contenant 58 % en moles d'éthylène. Le copolymère produit dans l'essai 3 a été fractionné de la même manière. Son extrait acétonique forme 1 % du produit total, l'extrait par l'éther, correspondant à 64,30 %, consiste en un produit solide élastique contenant 48,5 % en moles d'éthylène, déterminé radiochimiquement. L'extrait par l'hexane, correspondant à 34,75 %, consiste en un solide, amorphe à l'examen par rayons X, contenant 62 % en moles d'éthylène.

On ne constate aucun résidu après extraction à l'hexane.

Exemple 2. — En opérant comme décrit pour les essais 2 à 4 de l'exemple 1, mais en remplaçant l'éther diisopropylique par l'anisol dans la préparation du catalyseur, on obtient les résultats consignés au tableau 4.

TABLEAU 4

Essai n°	Temps écoulé entre la préparation du catalyseur et son emploi	Copolymère obtenu	C ₂ H ₄
	mn	g	moles %
5	5.....	4,1	50
6	15.....	2,4	49
7	30.....	1,5	52

En comparant ces résultats avec ceux qui sont consignés au tableau 3, l'accroissement d'activité du système catalytique dû à l'addition d'anisol est évident.

Les copolymères obtenus dans les essais 5 à 7 sont trouvés amorphes par examen aux rayons X, et ne laissent aucun résidu après extraction par le n-hexane.

Le copolymère obtenu dans l'essai 5 a été fractionné par les solvants bouillants. L'extrait acétonique est de 0,5 %.

L'extrait par l'éther, correspondant à 30,5 %, contient 43 % en moles d'éthylène. L'extrait par l'hexane, correspondant à 69 %, contient 42 % en moles d'éthylène.

Exemple 3. — Le procédé est semblable à

celui qui est décrit dans les exemples 1 et 2, sauf qu'on applique des rapports éther diisopropylique/monochlorure de diéthyl-aluminium différents dans la préparation du catalyseur.

Le catalyseur est préparé avec 1,4 millimoles de triacétylacétate de vanadium, et un rapport molaire $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{V.Ac}_3$ de 5.

Les résultats de ces essais sont consignés au tableau 5.

TABLEAU 5

Essai n°	$(i-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ moles $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ moles	Polymère obtenu	C ₂ H ₄
		g	moles %
9	0,025.....	2,55	46,5
10	0,05.....	5	47
11	0,1.....	4,7	46,2
12	0,2.....	4,5	49,5
13	1.....	4,6	50,0
14	7.....	0,2	-

Les polymères obtenus dans les essais 12, 13 et 14, sont fractionnés par extraction avec des solvants bouillants, en utilisant dans l'ordre acétone, éther et n-hexane. Aucun des copolymères ne présente de résidu non soluble dans le n-hexane. Le copolymère obtenu dans l'essai 12 présente un extrait acétonique correspondant à 1 % du produit total, un extrait par l'éther correspondant à 29,7 % et contenant 40 % en moles d'éthylène, et un extrait par l'hexane correspondant à 76,3 % et contenant 48,5 % en moles d'éthylène.

Le copolymère obtenu dans l'essai 13 présente un extrait acétonique correspondant à 0,8 % du produit total, un extrait par l'éther correspondant à 32,3 % et contenant 41 % en moles d'éthylène, et un extrait par l'hexane correspondant à 66,9 % et contenant 51 % en moles d'éthylène.

Le copolymère obtenu dans l'essai 14 présente un extrait acétonique correspondant à 1 % du produit total, un extrait par l'éther correspondant à 30 % et contenant 45 % en moles d'éthylène et un extrait par l'hexane correspondant à 69 % et contenant 51 % en moles d'éthylène.

Exemple 4. — En opérant comme dans l'exemple 1, essai 2, mais en utilisant l'éther diphenylique au lieu de l'éther diisopropylique dans la préparation du catalyseur, on obtient en dix-huit minutes 3,6 g de copolymère éthylène-propylène contenant 45 % en moles d'éthylène.

Exemple 5. — En opérant comme dans

l'exemple 1, essai 2, mais en utilisant le monoiodure de diéthyl-aluminium au lieu de monochlorure de diéthyl-aluminium dans la préparation du catalyseur, on obtient en dix-huit minutes 4 g de copolymère éthylène-propylène contenant 48 % en moles d'éthylène.

Dans les mêmes conditions, mais sans addition d'éther diisopropylique, on n'obtient en dix-huit minutes que 1,1 g de copolymère.

Exemple 6. — Le procédé est le même que pour l'exemple 1. Le catalyseur est préparé en l'absence de monomères en mélangeant une solution de 7 millimoles de monochlorure de diéthyl-aluminium et de 1,4 millimoles d'éther diphenylique dans 25 cm³ de benzène anhydre avec une solution de 1,4 millimoles d'éthyle orthovanadate (ou de vanadyl-triéthylate) dans 25 cm³ de benzène.

Quinze minutes après sa préparation, le catalyseur est introduit dans l'appareil de réaction. On obtient en dix minutes 4,7 g de copolymère éthylène-propylène contenant 49,5 % en moles d'éthylène.

En opérant dans les mêmes conditions, mais sans addition d'éther diphenylique dans la préparation du catalyseur, on obtient en dix minutes 3 g de copolymères éthylène-propylène.

Exemple 7. — On emploie l'appareil décrit dans l'exemple 1. On y place 350 cm³ de n-heptane anhydre et on le sature à 25 °C en faisant passer un mélange contenant du propylène et de l'éthylène dans un rapport molaire de 4:1 avec un débit de 200 litres normaux par heure.

Le catalyseur est préparé à part en ajoutant, sous azote et en agitant, une solution contenant 21 millimoles de monofluorure de diéthyl-aluminium et 2,1 millimoles d'éther diisopropylique dans 25 cm³ de benzène à une solution de 1,4 millimoles de triacétylacétionate de vanadium dans 25 cm³ de benzène.

Le mélange catalyseur ainsi préparé est conservé à 25 °C sous azote pendant cinq minutes, puis introduit dans le réacteur.

Après l'introduction du catalyseur, on poursuit pendant dix-huit minutes l'alimentation en continu et le passage du mélange éthylène-propylène dans le réacteur. Après ce temps, la polymérisation est arrêtée et, en procédant comme il est dit ci-dessus, on recueille 5,8 g d'un copolymère qui est amorphe à l'examen aux rayons X et qui contient 45 % en moles d'éthylène.

En opérant d'une façon analogue mais en l'absence d'éther diisopropylique, on obtient 1,2 g de copolymère.

On voit donc qu'en opérant en présence d'un agent complexant, on recueille une quantité

de copolymère 4,8 fois plus grande que celle qui est obtenue en l'absence d'agent complexant.

Exemple 8. — L'appareil de réaction est un large tube à essai de 750 cm³ de contenance et 5,5 cm de diamètre, muni d'une tubulure d'entrée et de sortie de gaz, d'un agitateur mécanique et d'une gaine de thermomètre. La tubulure d'arrivée des gaz plonge au fond du récipient et se termine par un diaphragme poreux (diamètre 3,5 cm). L'appareil de réaction est plongé dans un bain maintenu à la température constante de 25 °C.

On introduit 350 cm³ d'heptane anhydre dans l'appareil purgé d'air au préalable, sous atmosphère d'azote, et le solvant est ensuite saturé par passage d'un mélange contenant du propylène et de l'éthylène radio-actif en un rapport molaire de 4:1, avec un débit de 200 litres normaux par heure.

Pendant ce temps le catalyseur est préparé à 25 °C en mélangeant une solution de 7 millimoles de monochlorure de diéthyl-aluminium et de 1,4 millimoles de diphenylméthylamine dans 25 cm³ de benzène anhydre avec une solution de 1,4 millimole de triacétylacétionate de vanadium dans 20 cm³ de benzène.

Le catalyseur est introduit dans l'appareil de réaction cinq minutes après sa préparation. L'alimentation avec le mélange des deux monomères est poursuivie sous un débit de 250 litres normaux par heure pendant dix-huit minutes, en agitant la masse.

L'opération est alors arrêtée en introduisant 50 cm³ de méthanol et le copolymère obtenu est dissous dans le n-heptane et purifié par traitements successifs à l'acide chlorhydrique aqueux. La phase heptane est secouée plusieurs fois avec de l'eau et finalement coagulée complètement par l'acétone et le méthanol. On obtient ainsi 4,9 g de copolymère éthylène-propylène, contenant 47 % en moles d'éthylène, déterminé par une méthode radio-chimique. Le produit se montre amorphe par examen aux rayons X et ne laisse aucun résidu après extraction par le n-heptane bouillant.

Il a été fractionné par extraction avec des solvants bouillants, en utilisant dans l'ordre acétone, éther et n-heptane. L'extrait acétonique constitue 1 % du produit total.

L'extrait par l'éther, correspondant à 35 %, consiste en un produit solide élastique contenant 43,5 % en moles d'éthylène déterminés radio-chimiquement. L'extrait par l'heptane, correspondant à 64 %, consiste en un produit solide, amorphe par examen aux rayons X et contenant 51 % en moles d'éthylène.

En opérant d'une façon analogue, mais en

préparant le catalyseur sans addition de diphenylméthylamine, on obtient en treize minutes 2,2 g de copolymère éthylène-propylène.

Exemple 9. — Dans l'appareil décrit pour l'exemple 8, on introduit 350 cm³ de n-heptane anhydre et on le sature à 25 °C en y passant un mélange contenant propylène et éthylène et un rapport molaire de 4:1, avec un débit de 200 litres normaux par heure.

Le catalyseur est préparé séparément en ajoutant (sous azote et en agitant) une solution contenant 7 millimoles de monochlorure de diéthyl-aluminium et 1,4 millimoles de triphénylamine dans 25 cm³ de benzène, à une solution de 1,4 millimoles de diacétylacétate de vanadium dans 25 cm³ de benzène.

Le catalyseur ainsi préparé est conservé à 25 °C, sous azote, pendant cinq minutes puis introduit dans l'appareil de réaction. Le mélange éthylène-propylène est alimenté et passe sous un débit de 250 litres normaux par heure.

La réaction est arrêtée au bout de dix-huit minutes par addition de 50 cm³ de méthanol. En procédant comme dans l'exemple 8, on obtient 6,1 g de copolymère éthylène-propylène qui est amorphe à l'examen par rayons X, qui contient 45 % en moles d'éthylène et qui est complètement soluble dans le n-heptane bouillant.

En opérant de la même façon, mais en l'absence de triphénylamine, on obtient 3,1 g de copolymère.

Exemple 10. — Le procédé est le même que celui qui est décrit pour l'exemple 8, mais la triphénylamine est utilisée au lieu de la diphenylméthylamine pour préparer le catalyseur.

Le catalyseur est préparé en l'absence de monomères en mélangeant une solution de 7 millimoles de monochlorure de diéthyl-aluminium et 1,4 millimoles de triphénylamine dans 23 cm³ de benzène anhydre avec une solution de 1,4 millimoles de triacétylacétate de vanadium dans 25 cm³ de benzène.

Le catalyseur est introduit dans l'appareil de réaction cinq minutes après sa préparation. On obtient après dix-huit minutes 4,5 g de copolymère éthylène-propylène qui contient 49 % en moles d'éthylène, qui est amorphe par examen aux rayons X et qui est complètement soluble dans le n-hexane bouillant.

En opérant dans les mêmes conditions, mais sans addition de triphénylamine dans la préparation du catalyseur, on obtient 2,2 g de copolymère éthylène-propylène.

Exemple 11. — Le procédé est analogue à celui qui est décrit pour l'exemple 8, mais la

triphénylphosphine remplace la diphenylméthylamine dans la préparation du catalyseur.

Le catalyseur est préparé en l'absence de monomères en ajoutant sous azote et en agitant, une solution contenant 7 millimoles de monochlorure de diéthyl-aluminium et 1,4 millimoles de triphénylphosphine dans 25 cm³ de benzène à une solution de 1,4 millimoles de triacétylacétate de vanadium dans 23 cm³ de benzène.

Le catalyseur ainsi préparé est conservé cinq minutes à 25 °C sous azote, puis introduit dans l'appareil à réaction.

On obtient après dix-huit minutes 4,2 g de copolymère éthylène-propylène qui contient 50,5 % en moles d'éthylène, qui est amorphe par examen aux rayons X et qui est complètement soluble dans le n-heptane bouillant.

En opérant dans les mêmes conditions, mais sans addition de triphénylphosphine dans la préparation du catalyseur, on obtient 2,2 g de copolymère éthylène-propylène en dix-huit minutes.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet:

1° Un procédé de copolymérisation de l'éthylène avec des alpha-oléfines aliphatiques, caractérisé par les points suivants, considérés séparément ou en combinaison:

a. Le procédé est exécuté en présence de catalyseurs préparés avec le triacétyl-acétate de vanadium, le vanadyl-di-acétylacétate, les vanadyl-trialcoxydes VO(OR)₃, ou les vanadyl-halogène-alcoxydes VO(OR)₂X ou VOORX₂, où R est un groupe alcoyle et X un halogène, et avec des monohalogénures de dialcoyl-aluminium, auxquels on ajoute des composés complexants, capables de s'associer par leurs propres liaisons avec les composés organométalliques d'aluminium;

b. L'agent complexant est un éther ou un thio-éther contenant au moins un groupe alcoyle ramifié ou un noyau aromatique;

c. L'agent complexant est une amine tertiaire ou une phosphine trisubstituée contenant au moins un noyau aromatique;

d. Le procédé est exécuté à une température comprise entre 20° et 80 °C;

e. On ajoute de 0,01 à 2 moles de la substance complexante par mole de monohalogénure de dialcoyl-aluminium;

f. On ajoute de 0,05 à 1 mole de la substance complexante par mole de monohalogénure de dialcoyl-aluminium;

g. Le catalyseur comprend le monochlorure de diéthyl-aluminium et le triacétyl-acétonate de vanadium ou un vanadyl-triaétoxyde dans un rapport molaire de 3 à 5;

h. L'alpha-oléfine est le propylène;

i. L'alpha-oléfine est le butène-1.

2° Un copolymère préparé suivant un procédé tel qu'il est défini ci-dessus.

3° Les articles fabriqués avec ou contenant un copolymère comme celui défini ci-dessus.

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

Par procuration :

Cabinet BORTICHER, KRASA, MANTELET & C^{ie}