

u363 + u363/A

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 885.204

Classification internationale



N° 1.312.728

C 08 d

Copolymères hydrocarbonés et procédé pour les préparer. (Invention : Giulio NATTA, Lido PORRI, Antonio CARBONARO et Italo PASQUON.)

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

Demandé le 18 janvier 1962, à 14^h 51^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 12 novembre 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 51 de 1962.)

(2 demandes déposées en Italie au nom de la demanderesse : brevet le 20 janvier 1961, sous le n° 948/61; brevet additionnel le 20 novembre 1961, sous le n° 20.780/61.)

La présente invention a pour objet des nouveaux copolymères de poids moléculaire élevé de butadiène et d'une ou plusieurs dioléfines répondant à la formule générale :



dans laquelle R est un groupe alcoyle, aryle ou aralcoyle.

L'invention a plus particulièrement pour objet des copolymères de ce type dans lesquels les monomères constituants ont de façon prévalente une structure trans-1,4, et qui peuvent être amorphes ou cristallins selon leur teneur en butadiène.

On obtient actuellement à partir de polyisoprène ou de polybutadiène, présentant essentiellement l'enchaînement cis-1,4, par vulcanisation à température ambiante, des élastomères de qualité ayant des propriétés dynamiques et mécaniques semblables à celles du caoutchouc naturel. Vulcanisés ces produits ont en effet une élasticité de rebondissement et une résistance à la traction supérieures à celles d'autres caoutchoucs synthétiques mais inférieures à celles du caoutchouc naturel.

La grande élasticité de rebondissement de ces produits vulcanisés provient de la structure particulière des macromolécules, tandis que la forte résistance à la traction, en l'absence de charge de renforcement, provient de leur propriété d'être cristallisable par allongement à la température ambiante ou à température plus élevée.

Aucune autre polymère hydrocarboné synthétique connu jusqu'à présent n'a d'aussi bonnes propriétés élastiques et mécaniques que le polyisoprène cis-1,4 et le polybutadiène cis-1,4.

Or, il a été découvert que certains copolymères de butadiène et de dioléfines répondant à la formule générale :



(dans laquelle R est un groupe alcoyle ayant de préférence jusqu'à 10 atomes de carbone ou un groupe alcoylaryle ayant de préférence jusqu'à 10 atomes de carbone ou un groupe aryle), bien qu'ils n'aient pas la structure cis-1,4 donnent des produits vulcanisés ayant des propriétés mécaniques et élastiques qui, de certains points de vue, sont même supérieures à celles du polybutadiène ou du polyisoprène de structure cis-1,4.

Dans ces copolymères, les monomères ont de préférence la structure trans-1,4 et plus particulièrement tout butadiène constituant à la structure trans-1,4, les autres dioléfines intervenant dans la copolymérisation pouvant avoir pour partie la structure trans-1,4 et pour partie la structure 1,2.

On prépare les copolymères faisant l'objet de la présente invention à l'aide de catalyseurs homogènes, obtenus par réaction d'un composé organique d'aluminium et d'un composé de vanadium.

Comme composés organiques d'aluminium, on peut faire appel à des composés répondant à la formule générale Al R'R''X, dans laquelle R' et R'' qui peuvent être identiques ou différents sont des groupes alcoyles, aryles ou alicycliques, et X est un halogène.

On peut également employer des composés répondant à la formule générale Al R'X₂, complexés de préférence avec des donneurs d'électrons, tels que l'acétone, la pyridine, etc.

On peut utiliser pour la préparation du catalyseur tout composé de vanadium soluble hydrocarboné, ayant une valence égale à 2 ou supérieure, quelle que soit la nature des groupes liés au vanadium.

On peut également utiliser des composés de vanadium insolubles hydrocarbonés, pourvu qu'ils puissent réagir avec les composés organométalliques d'aluminium en donnant des produits de réaction solubles.

Cette seconde classe de composés comprend tous les sels de vanadium de sels organiques, les complexes de trichlorures ou d'autres sels de vanadium insolubles avec des bases aminées ou pyridinées ou avec des sels de ces bases, avec des éthers, des thio-composés, etc.

Le rapport molaire entre les composants du catalyseur n'est pas critique.

Le rapport molaire entre le composé organométallique d'aluminium et le composé de vanadium peut varier entre de très larges limites allant de 1 à plus de 1 000; en pratique, pour des raisons d'économie, il ne convient pas de dépasser le rapport de 30 environ.

On peut préparer le catalyseur avant d'ajouter les monomères aussi bien qu'en présence des monomères.

Il peut être commode d'introduire tout le monomère, le solvant et le composé organique d'aluminium dès le début dans le vase de réaction, puis d'ajouter graduellement le composé de vanadium pendant la polymérisation.

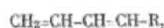
La température de polymérisation peut varier entre des limites très écartées, de préférence entre -80 et environ $+50$ °C.

On peut effectuer la polymérisation dans des solvants hydrocarbonés aliphatiques ou aromatiques ou dans des mélanges de ces solvants. Comme solvant, on peut également utiliser les monomères liquides, en l'absence de tout solvant étranger.

La vitesse relative à laquelle les dioléfines répondent à la formule générale mentionnée s'unissent au butadiène pour former le copolymère est toujours supérieure à celle du butadiène.

Il est toutefois possible d'obtenir une composition homogène par introduction continue, au cours de la polymérisation, du monomère dont la concentration décroît dans le mélange réactif.

Les dioléfines qui appartiennent à la classe mentionnée, c'est-à-dire qui répondent à la formule générale :



peuvent se copolymériser avec le butadiène en toute proportion, et il est par conséquent possible d'obtenir des copolymères ayant par exemple de 0,1 à 99,9 % en moles de butadiène, le complément à 100 consistant en une ou plusieurs dioléfines appartenant à ladite classe.

Seuls les isomères trans purs de ces dioléfines se copolymérisent avec le butadiène, tandis que l'isomère cis pur ne se copolymérise pas. On peut cependant utiliser des mélanges des deux isomères car l'isomère cis ne gêne pas la copolymérisation.

Les propriétés du copolymère varient suivant sa composition. En effet, tandis que le polybutadiène trans-1,4 est un produit très cristallin ayant un point de fusion d'environ 145 °C, la cristallinité et

le point de fusion des copolymères qui font l'objet de la présente invention diminuent graduellement lorsque la teneur en butadiène décroît. Le point de fusion diminue par exemple jusqu'à des températures qui avoisinent la température ambiante ou même sont situées au-dessous lorsque la teneur en butadiène est réduite à 90 % en moles ou à des valeurs moindres.

Parmi les copolymères qui sont amorphes à température ambiante, ceux qui ont une teneur en butadiène comprise entre 65 et environ 90 % en moles sont particulièrement intéressants car à l'état vulcanisé les produits deviennent cristallins par allongement; ces copolymères ont un point de fusion compris entre 0 et environ 30 °C.

Dans le cas particulier de copolymères de butadiène et de 1,3-pentadiène, les produits à faible teneur en pentadiène (inférieure à environ 20 % en moles) sont cristallins à la température ambiante et ont un point de fusion inférieur à 145 °C. La constante de réticulation perpendiculairement à l'axe de la chaîne est plus élevée que celle de la variante polybutadiène trans-1,4 qui est stable à température ambiante. Les produits ayant une teneur intermédiaire (20 à 40 % en moles) en pentadiène sont amorphes à l'état non allongé mais ils peuvent cristalliser par allongement.

Les produits contenant des proportions plus élevées de pentadiène (plus de 35 % environ en moles) sont amorphes et non cristallisables, même par effet d'allongement après vulcanisation, et ils présentent un intérêt moindre.

Par analyse à l'infrarouge, on a constaté que tous les copolymères objet de la présente invention consistent, comme on l'a indiqué ci-dessus, en éléments de structure butadiène trans-1,4, tandis que les autres monomères copolymérisés ont en partie la structure trans-1,4, le reste étant de structure 1,2.

Une des caractéristiques les plus importantes de ces copolymères, du point de vue pratique, est que leur point de fusion, et par conséquent leur aptitude à donner des produits de vulcanisation ayant de très bonnes propriétés mécaniques, même à des températures considérablement supérieures à la température ambiante peuvent être réglés comme on le désire par variation de la composition. C'est ainsi qu'il est possible d'obtenir des copolymères qui présentent encore une forte résistance à la traction à des températures proches de 100 °C, auxquelles le polybutadiène cis-1,4 présente des caractéristiques mécaniques moins satisfaisantes.

Le cis-1,4 polybutadiène qui a un point de fusion cristallin d'environ 1 °C a en effet une résistance à la traction à 100 °C notablement inférieure à celle du caoutchouc naturel, qui a un point de fusion plus élevé.

Suivant la présente invention, au contraire, il

est possible d'obtenir des produits ayant le point de fusion désiré allant de températures inférieures à 0 °C à des températures supérieures à 100 °C, par un simple réglage de la quantité d'éléments de structure $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}-\text{R}$ du copolymère.

Ainsi il est possible d'obtenir à volonté des produits ayant d'excellentes propriétés mécaniques et dynamiques même à des températures élevées.

Les produits vulcanisés obtenus avec les copolymères qui sont amorphes ou à peine cristallins à température ambiante sont amorphes à l'état non allongé, mais peuvent cristalliser par allongement.

Ces produits vulcanisés présentent, en l'absence de toute charge de renforcement, des propriétés qui varient avec le degré de réticulation et qui se tiennent autour des valeurs suivantes : allongement à la rupture 1 000-1 200 %, résistance à la traction de l'ordre de 200 kg/cm², valeurs par conséquent comparables à celles du caoutchouc naturel et supérieures à celles que l'on connaît jusqu'à présent pour le polybutadiène *cis*-1,4.

La propriété de ces produits vulcanisés de cristalliser par allongement est mise en évidence par le spectre aux rayons X.

Une particularité surprenante de ces produits vulcanisés est que le type de cristallinité qu'ils présentent sous l'effet d'un allongement à température ambiante est celui qui est caractéristique de la forme polybutadiène *trans*-1,4 qui est stable à des températures supérieures à 70 °C.

Leur élasticité de rebondissement, déterminée à la température ambiante, a été trouvée être de l'ordre de 75 %; elle est donc comparable à celle des meilleurs élastomères.

On a déterminé la composition structurale des copolymères par analyse à l'infrarouge selon le procédé suivant.

On fonde la détermination des éléments de structure pentadiènes sur la bande 7,25-7,30 microns, attribuable aux groupes méthyle, et celle des éléments de structure butadiènes sur la bande à 7,38 microns.

La bande attribuable au méthyle, 7,25-7,30 microns, consiste effectivement en deux bandes rapprochées, à 7,26 microns et 7,29 microns respectivement, comme cela peut être mis en évidence par un examen à forte résolution, au moyen de systèmes optiques au fluorure de calcium.

Cependant, en opérant dans les conditions de résolution normales, c'est-à-dire avec des systèmes optiques au chlorure de sodium, on voit les deux bandes apparaître jointivement, l'une apparaissant seulement sous forme de flexion d'un côté de l'autre.

Pour les déterminations analytiques, on lit la densité optique en un point intermédiaire entre le maximum d'absorption et la flexion; le point

de lecture est situé à environ 7,27 microns. Cette lecture est effectuée en une position intermédiaire afin de réduire au minimum l'erreur possible due à une variation du rapport d'intensité des bandes situées à 7,26 microns et à 7,29 microns.

Pour la bande située à 7,38 microns, on lit la densité optique au point d'absorption maxima. Les lectures sont rapportées à une ligne de référence tracée entre les pics de transmission à 7,10 microns et 7,45 microns. On détermine les quantités d'éléments de structure butadiènes et pentadiènes présents dans le copolymère par résolution du système:

$$D_{7,38} = 7,09 \times 10^{-3} \text{SP}_B + 3,99 \times 10^{-3} \text{SP}_P$$

$$D_{7,27} = 0,354 \times 10^{-3} \text{SP}_B + 20,6 \times 10^{-3} \text{SP}_P$$

dans lequel $D_{7,38}$ et $D_{7,27}$ sont les densités optiques à 7,38 microns et 7,27 microns, respectivement P_B et P_P sont les poids (exprimés en mg/cm² de solution) de butadiène et de pentadiène respectivement et S est l'épaisseur de la cellule en cm.

On procède à l'analyse en solution dans le tétrachlorure de carbone.

En cas de copolymère de butadiène et de dioléfines appartenant à la classe représentée par la formule générale :



dans laquelle R est un groupe alcoyle ayant deux ou plusieurs atomes de carbone, l'analyse à l'infrarouge se fait de la même manière. La seule différence réside en ce que l'on utilise, au lieu de coefficients de pentadiène $3,99 \cdot 10^{-3}$ et $20,6 \cdot 10^{-3}$, d'autres coefficients que l'on détermine sur l'homopolymère de la dioléfine $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}-\text{R}$. L'homopolymère est évidemment obtenu dans les mêmes conditions que le copolymère. La lecture de la bande d'absorption du groupe méthyle (7,25-7,3 microns) est faite au point d'absorption maxima.

En cas de copolymères avec des dioléfines dans lesquelles R est un groupe phényle ou un groupe alcoylphényle avec le phényle en position terminale, on détermine la teneur en monomères dérivés de ces dioléfines d'après l'intensité de la bande d'absorption à 14,3 microns (bande qui est due aux groupes phényle). On détermine les coefficients sur la bande d'absorption de l'homopolymère obtenu dans les mêmes conditions que le copolymère.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer l'invention.

Les caractéristiques mécaniques des copolymères vulcanisés sont déterminées suivant la norme d'essai ASTM D 412/51 T, à 25 °C.

Exemple 1. — Dans un tube d'essai pourvu

d'une queue et de 250 cm³ de capacité, on introduit les ingrédients suivants successivement, sous atmosphère d'azote :

Benzène anhydre, 150 cm³;
 Al(C₂H₅)₂Cl, 0,5 cm³;
 1,3-butadiène, 25 g;
 1,3-pentadiène, 5,2 g;
 Triacétylacétonate de vanadium, 0,020 g.

On maintient le mélange à 0 °C pendant 5 heures puis on fait coaguler le polymère au méthanol. On obtient 5 g de copolymère amorphe à l'examen aux rayons X à température ordinaire, ayant une viscosité intrinsèque, déterminée dans le toluène à 30 °C, de 2,06 × 100 cm³/g.

On détermine par analyse à l'infrarouge qu'il a une teneur en pentadiène de 42 % en moles.

On procède à la vulcanisation du copolymère en utilisant un mélange convenant à la vulcanisation de caoutchoucs ayant un fort degré de non saturation, par exemple le suivant : pour 100 parties en poids du copolymère :

Acide laurique, 2 parties en poids;
 Oxyde zinc, 5 parties en poids;
 Phényl-β-naphthylamine, 1 partie en poids;
 N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide 1 partie en poids;
 Disulfure de morpholine, 1 partie en poids.

La vulcanisation se fait à 150 °C en 30 mn, et l'on obtient un produit qui présente les caractéristiques suivantes :

Résistance à la traction, 21 kg/cm²;
 Allongement à la rupture, 720 %;
 Module à 300 %, 10 kg/cm²;
 Élasticité de rebondissement à 20 °C, 74 %;
 Dureté Shore A, 48.

Le produit vulcanisé ne cristallise pas par allongement.

Exemple 2. — Dans le même appareil que celui qu'on a utilisé à l'exemple 1, on introduit :

Toluène, 150 cm³;
 Al(C₂H₅)₂Cl, 0,5 cm³;
 Butadiène, 26 g;
 Pentadiène, 4,1 g;
 Triacétylacétonate de vanadium, 0,025 g.

Après polymérisation à — 20 °C pendant 15 heures, on obtient 6 g de copolymère amorphe à l'examen aux rayons X à température ambiante. Par analyse à l'infrarouge, on constate que le copolymère a une teneur en pentadiène de 26 % en moles. Le copolymère, après vulcanisation, donne un élastomère ayant les caractéristiques suivantes :

Résistance à la traction, 110 kg/cm²;
 Allongement à la rupture, 800 %;
 Module à 300 %, 7,5 kg/cm².

Le produit vulcanisé est amorphe à température ambiante, mais cristallise par allongement.

Exemple 3. — Dans le même appareil qu'à l'exemple 1, on place :

Toluène, 150 cm³;
 Al(C₂H₅)₂Cl, 0,5 cm³;
 Butadiène, 24 g;
 Pentadiène, 4 g;
 Triacétylacétonate de vanadium, 0,020 g.

Après polymérisation à — 20 °C pendant 15 heures, on obtient 5,2 g de copolymère amorphe à l'examen aux rayons X et contenant 32 % en moles de pentadiène.

Après vulcanisation, le copolymère donne un élastomère ayant les caractéristiques suivantes :

Résistance à la traction, 180 kg/cm²;
 Allongement à la rupture, 1 350 %;
 Module à 300 %, 7,5 kg/cm².

Le produit vulcanisé est amorphe à l'état non allongé mais il cristallise par allongement et présente la caractéristique de cristallinité de la variante cristalline de polybutadiène trans-1,4 stable jusqu'à plus de + 70 °C.

Exemple 4. — On dissout dans 150 cm³ de toluène :

Al(C₂H₅)₂Cl, 0,6 cm³;
 Butadiène, 30 g;
 Pentadiène, 4,2 g;
 Triacétylacétonate de vanadium, 0,025 g.

On maintient le mélange à — 20 °C pendant 15 heures, puis on fait coaguler le polymère au méthanol. Après séchage, on obtient 6 g de copolymère; l'analyse à l'infrarouge révèle qu'il contient environ 23 % en moles de pentadiène et l'examen aux rayons X montre qu'il est amorphe.

La viscosité intrinsèque, dans le toluène à 30 °C, est d'environ 2 × 100 cm³/g.

Le copolymère, après vulcanisation, donne un élastomère ayant les caractéristiques suivantes :

Résistance à la traction, 180 kg/cm²;
 Allongement à la rupture, 1 100 %.

Après allongement, l'élastomère présente la cristallinité caractéristique de la modification du polybutadiène qui est stable au-dessus de 70 °C.

Exemple 5. — On utilise 150 cm³ de benzène, 0,40 cm³ de Al(C₂H₅)₂Cl, 20 g de butadiène, 2,3 g de pentadiène, et 0,016 g de triacétylacétonate de vanadium.

Après polymérisation à 0 °C pendant 4 heures, on obtient 6,5 de copolymère qui, à l'examen aux rayons X à température ambiante, présente une cristallinité partielle due au polybutadiène trans-1,4. Le point de fusion (déterminé au microscope polarisant) est d'environ 72 °C.

Exemple 6. — On dissout dans 50 cm³ de benzène, 0,15 cm³ d'Al(C₂H₅)₂Cl, 8 g de butadiène, 0,5 g de pentadiène et 0,04 g de triacétylacétonate de vanadium.

Après polymérisation à 0 °C pendant 2 heures, on obtient 3,5 g de copolymère contenant environ 9 % de pentadiène en moles et présentant à l'exa-

men aux rayons X la cristallinité caractéristique du polybutadiène trans-1,4. Point de fusion : 106 °C.

Exemple 7. — On effectue trois opérations de polymérisation comme à l'exemple 3, mais en utilisant, respectivement pour chacune au lieu de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, les composés suivants : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ et $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$; on obtient encore un copolymère ayant les caractéristiques de celui qui a été obtenu selon l'exemple 1.

Exemple 8. — On effectue une série de polymérisations comme à l'exemple 2, mais en utilisant, au lieu du triacétylacétonate de vanadium l'un des composés de vanadium suivants : $\text{VO}(\text{OR})_3$, dans lequel R est un groupe éthyle, propyle, butyle; $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$, dans lequel $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ est le tétrahydrofurane; $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{VBr}_3 \cdot 3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$; diacétylacétonate de vanadyle, tristéarate de vanadium, tribenzoate de vanadium.

On obtient des copolymères ayant les mêmes caractéristiques que le polymère obtenu à l'exemple 2.

Exemple 9. — Dans un tube d'essai pourvu d'une queue et de 100 cm³ de capacité, on introduit successivement, sous atmosphère d'azote pur :

- Toluène anhydre, 65 cm³;
- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, 0,3 cm³;
- Butadiène, 16 g;
- 1,3-hexadiène (96 % trans), 0,7 g;
- Diacétylacétonate de vanadyle (en solution dans le toluène), 0,012 g.

On effectue la copolymérisation à — 20 °C et on l'interrompt au bout de 5 heures avec du méthanol.

On obtient 8 g de copolymère qui se révèle cristallin à l'examen aux rayons X et qui, à l'examen à l'infrarouge, révèle une teneur molaire d'hexadiène de 8 %.

Point de fusion : 105 °C (déterminé au microscope polarisant).

Exemple 10. — Avec le même mode opératoire qu'à l'exemple 9, on utilise les ingrédients suivants :

- Toluène anhydre, 250 cm³;
- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, 1,5 cm³;
- Butadiène, 50 g;
- 1,3-hexadiène (94 % trans), 4,8 g;
- Triacétylacétonate de vanadium, 0,040 g.

On effectue la polymérisation pendant 1 h 20 mn à 0 °C et on fait coaguler le copolymère obtenu d'abord avec de l'acétone, ensuite avec du méthanol. On obtient 10,5 g de copolymère qui, au spectre Geiger, montre une faible cristallinité due au polybutadiène trans 1,4, dont la teneur molaire en hexadiène est de 14 % et qui a une viscosité intrinsèque, déterminée dans le toluène à 30 °C, de $2,5 \times 100$ cm³/g.

On vulcanise le copolymère à 150 °C pendant

40 minutes avec les ingrédients énumérés ci-dessous pour 100 parties en poids de copolymère :

- Phényl-β-naphtylamine, 1 partie en poids;
- Acide laurique, 2 parties en poids;
- Oxyde de zinc, 5 parties en poids;
- N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide, 1 partie en poids;
- Disulfure de morpholine, 1 partie en poids.

Ce copolymère cristallise par allongement et présente les caractéristiques suivantes :

- Résistance à la traction, 210 kg/cm²;
- Allongement à la rupture, 1050 %;
- Module à 300 %, 10 Kg/cm²;
- Elasticité de rebondissement, 70 %;
- Dureté, 52 GID (degré international de dureté).

On a procédé également à l'examen du produit chargé obtenu par vulcanisation à 150 °C pendant 40 minutes du copolymère avec le mélange suivant pour 100 parties en poids de copolymère :

- Phényl-β-naphtylamine, 1 partie en poids;
- Acide laurique, 2 parties en poids;
- Oxyde de zinc, 5 parties en poids;
- Noir HAF, 50 parties en poids;
- N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide, 1,6 partie en poids;
- Bisulfure de morpholine, 2,2 parties en poids.

Les caractéristiques mécaniques observées sont les suivantes :

- Résistance à la traction, 250 kg/cm²;
- Allongement à la rupture, 620 %;
- Module à 300 %, 64 kg/cm²;
- Elasticité de rebondissement, 63 %;
- Dureté, 75 GID.

Exemple 11. — En utilisant les mêmes réactifs qu'à l'exemple 10 et en opérant dans les mêmes conditions, sauf que l'on utilisait 5,4 g de 1,3-hexadiène (94 % d'isomère trans), on a obtenu, après 2 heures, 12,1 g de copolymère amorphe à l'examen aux rayons X et ayant (à l'analyse à l'infrarouge) une teneur molaire en hexadiène de 19,5 %.

On a vulcanisé ce produit dans des conditions semblables à celles qui ont été décrites à l'exemple 10.

En utilisant le même mélange que ci-dessus, on a obtenu un produit vulcanisé présentant les caractéristiques suivantes :

- Résistance à la traction, 210 kg/cm²;
- Allongement à la rupture, 650 %;
- Module à 300 %, 50 kg/cm²;
- Elasticité de rebondissement, 61 %;
- Dureté, 65,5 GID.

Exemple 12. — En opérant de la même manière qu'aux exemples précédents, on a dissous successivement dans 60 cm³ de toluène les ingrédients suivants :

- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, 0,3 cm³;
- 1,3-heptadiène, 2,1 g;
- Butadiène, 14 g;

[1.312.728]

— 6 —

Complexe de VCl_3 -tétrahydrofurane $VCl_3 \cdot 3(C_4H_8O)$, 0,008 g.

Après copolymérisation à 0 °C pendant environ 8 heures, on a obtenu 2 g de copolymère sec, amorphe à l'examen aux rayons X et révélant à l'examen à l'infrarouge une teneur en heptadiène d'environ 27 % en moles. La viscosité intrinsèque déterminée dans le toluène à 30 °C est $1,20 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Exemple 13. — Dans l'appareil simple habituel, on a introduit à -15 °C :

Heptane anhydre, 60 cm^3 ;

$Al(C_2H_5)_2Cl$, 0,2 cm^3 ;

Butadiène, 16 g;

1,3-octadiène, 1,6 g;

Triacétylacétone de vanadium, 0,012 g.

Après copolymérisation à -15 °C pendant 10 heures, on a obtenu 4 g de copolymère, très peu cristallin à l'examen aux rayons X et ayant une teneur en heptadiène de 17 % en moles à l'analyse à l'infrarouge.

La viscosité intrinsèque, dans le toluène à 30 °C est $1,23 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Exemple 14. — On a copolymérisé du butadiène, de l'hexadiène et du 5-phényl-1,3-pentadiène dans les conditions habituelles. Les ingrédients étaient les suivants :

Toluène, 80 cm^3 ;

$Al(C_2H_5)_2Cl$, 0,5 cm^3 ;

Butadiène, 15 g;

1,3-hexadiène, 0,8 g;

5-phényl-1,3-pentadiène, 1,2 g;

Triacétylacétone de vanadium, 0,015 g.

Après copolymérisation à -15 °C pendant 2 heures, on l'a interrompue au méthanol et l'on a fait coaguler le produit obtenu (3,5 g) en utilisant le même solvant.

Le copolymère montre aux rayons X une faible cristallinité due au polybutadiène trans, et à l'analyse à l'infrarouge il révèle des teneurs en butadiène, hexadiène et 5-phényl-1,3-pentadiène qui sont respectivement de 75 %, 15 % et 10 %.

Exemple 15. — On a utilisé un isomère cis de 1,3-hexadiène (pureté 94 %) dans le même mode opératoire qu'à l'exemple 10.

Au bout de 60 minutes de polymérisation à 0 °C, on a fait coaguler au méthanol le polymère insoluble obtenu. Les analyses aux rayons X et à l'infrarouge ont montré que le polymère consiste uniquement en trans-1,4 polybutadiène cristallin.

Exemple 16. — On a dissous dans 35 cm^3 de toluène anhydre successivement 0,2 cm^3 d' $Al(C_2H_5)_2Cl$, 7 g de butadiène, 0,8 g de 6-méthyl-1,3-heptadiène et finalement, à -15 °C, 0,5 cm^3 d'une solution à 1 % dans le toluène du complexe VCl_3 -tétrahydrofurane.

On a maintenu le mélange à ladite température de -15 °C pendant 10 heures; en ajoutant du

méthanol à la solution très visqueuse qui s'est formée, on a obtenu 2,3 g de copolymère que l'on a séché.

L'examen aux rayons X de ce copolymère révèle un degré élevé de cristallinité dû au polybutadiène 1,4-trans, tandis que la teneur en octadiène, déterminée par examen à l'infrarouge, est de 8 % en moles.

Viscosité intrinsèque : $3,0 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ (déterminée dans le toluène à 30 °C). Point de fusion : 108 °C.

Exemple 17. — On a procédé à une série de polymérisation en opérant de la même manière qu'à l'exemple 10.

Pour chacune de ces polymérisations, on a remplacé respectivement le triacétylacétone de vanadium par du tribenzoate de vanadium, par du tristéarate de vanadium et par du tripropylate de vanadium. Les deux premiers composés sont pratiquement insolubles, même dans des solvants aromatiques; ils peuvent néanmoins réagir même en suspension, avec le $Al(C_2H_5)_2Cl$, ajouté en l'absence ou en présence du monomère et forment alors une solution brune qui a une activité catalytique.

Les polymères que l'on obtient ainsi ont des propriétés semblables à celles que l'on a décrites à l'exemple 10.

Exemple 18. — On a utilisé le complexe $Al(C_2H_5)_2Cl$ -thiophène rapport molaire 1:1) au lieu de $Al(C_2H_5)_2Cl$.

A une solution obtenue avec 70 cm^3 de benzène anhydre dans lesquels on a dissous 0,74 g de $Al(C_2H_5)_2Cl_2$ et 0,48 g de thiophène, on ajoute :

Butadiène, 19 g;

1,3-hexadiène, 1,4 g;

Triacétylacétone de vanadium 0,008 g.

On maintient le mélange à 0 °C. On interrompt la polymérisation au bout de 40 minutes et l'on obtient 2,2 g de copolymère présentant les caractéristiques suivantes :

Amorphe à l'examen aux rayons X;

Teneur en hexadiène : 15,8 % (à l'analyse à l'infrarouge);

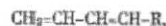
Viscosité intrinsèque : $2,7 \times 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ (dans le toluène à 30 °C).

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Des copolymères de poids moléculaire élevé, linéaires, vulcanisables, qui sont remarquables par les points suivants :

a. Ce sont des copolymères de butadiène et de une ou plusieurs dioléfinés de formule générale :



dans laquelle R est un groupe alcoyle, aryle ou alcoylaryle;

b. Le butadiène est principalement un élément de structure trans-1,4 et les autres dioléfines copolymérisées ont en partie la structure trans-1,4 et en partie la structure 1,2;

c. La dioléfine est choisie dans le groupe consistant dans les composés suivants : 1,3-pentadiène, 1,3-hexadiène, 1,3-heptadiène, 1,3-octadiène, 5-phényl-1,3-pentadiène, 6-méthyl-1,3-heptadiène;

d. Le copolymère contient de 65 à 90 % en moles de butadiène et a un point de fusion compris entre 0 et 30 °C.

2° Les élastomères obtenus par vulcanisation des copolymères suivant 1°, cristallisant par allongement à température ambiante ou à une température plus élevée.

3° Un procédé pour l'obtention des copolymères suivant 1° qui est remarquable par les points suivants :

a. On met en contact le mélange des monomères avec un catalyseur homogène obtenu par réaction d'un composé de vanadium et d'un halogénure d'aluminium alcoylé de formule générale :



dans laquelle R' et R'' sont formées par le même groupe ou par des groupes différents alcoyle, aryle ou alicyclique, et X est un halogène;

b. Le composé de vanadium est un composé

hydrocarboné soluble de valence égale à 2 ou supérieure;

c. Le composé de vanadium est un composé hydrocarboné insoluble;

d. Le catalyseur est obtenu par réaction d'un composé de vanadium et d'un halogénure d'aluminium alcoylé de formule générale $\text{AlR}'\text{X}_2$, dans laquelle R est un groupe alcoyle, aryle ou alicyclique, et X est un halogène;

e. L'halogénure d'aluminium alcoylé est complexé par un composé donneur d'électrons;

f. On procède à la polymérisation à une température comprise entre -80 et +50 °C;

g. On effectue la polymérisation en présence d'un solvant hydrocarboné;

h. On utilise comme solvant des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques ou des mélanges de ceux-ci;

i. On utilise comme solvant les monomères à l'état liquide.

4° Les produits manufacturés comprenant des copolymères suivant 1° ou des élastomères suivant 2°.

Société dite : MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA
E CHIMICA

Par procuration :

KRASA, MANTRELET & C^o