

REPUBLIQUE FRANÇAISE

1^{RE} ADDITION

U 404/A + U 404/B

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

AU BREVET D'INVENTION

SERVICE

N° 1.342.372

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

P.V. n° 912.530

Classification internationale :



Copolymères oléfiniques élastomères et procédé pour leur préparation. (Invention : Giulio NATTA, Giorgio MAZZANTI, Alberto VALVASSORI, Gino DALL'ASTA, Guido SARTORI et Nazareno CAMELI.)

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

(Brevet principal pris le 16 octobre 1962.)

Demandée le 17 octobre 1962, à 14^h 54^m, à Paris.

Délivrée par arrêté du 27 janvier 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 10 de 1964.)

(2 demandes de brevets additionnels déposées en Italie les 30 avril 1962, sous le n° 8.594/62, et 24 mai 1962, sous le n° 10.340/62, au nom de la demanderesse.)

La présente invention a pour objet des copolymères linéaires non saturés à poids moléculaire élevé formés par des polyènes ou alcoylpolyènes cycliques non conjugués avec l'éthylène ou une α -oléfine supérieure.

Dans le brevet principal, on décrit une classe nouvelle de copolymères non saturés que l'on obtient en polymérisant l'éthylène avec une ou plusieurs α -oléfines et avec un polyène ou alcoylpolyène cyclique non conjugué.

On décrit aussi, dans le brevet principal, un procédé de préparation de ces copolymères dans lequel on utilise des catalyseurs particuliers agissant par un mécanisme anionique du type coordonné, particulièrement des catalyseurs que l'on obtient à partir de composés du vanadium et de composés organométalliques ou hydrures de métaux des groupes I, II et III de la Classification périodique.

La demanderesse a trouvé maintenant, suivant la présente invention, qu'en utilisant le même système catalytique que dans le brevet principal, il est possible d'obtenir des copolymères d'éthylène ou d'une α -oléfine et d'un polyène ou alcoylpolyène cyclique non conjugué.

Comme on le sait, les polyènes et alcoylpolyènes cycliques non conjugués ne présentent aucune tendance à l'homopolymérisation en présence de catalyseurs agissant par un mécanisme anionique coordonné. Toutefois, ils ont une grande capacité de copolymérisation avec l'éthylène ou une α -oléfine en présence des mêmes systèmes catalytiques, ainsi qu'on l'a prouvé suivant l'invention.

De cette incapacité prouvée d'homopolymérisation de ces polyènes cycliques, il découle comme

conséquence directe que dans les copolymères qui les contiennent, deux unités monomères de polyène ne peuvent jamais être reliées directement. Elles se dispersent donc le long des chaînes polymères. En fait, on a observé de toute évidence que, si faibles que soient les rapports molaire entre oléfine et polyène cyclique dans la phase liquide où se déroule la polymérisation, on n'a jamais obtenu de copolymères contenant plus de 50 moles % d'unités monomères de polyène.

Dans le cas où le copolymère contient 50 moles % d'unités de polyène et 50 moles % d'unités d'oléfine, on a nécessairement une chaîne polymère formée par une succession régulière d'unités individuelles d'oléfine alternant avec des unités individuelles du polyène utilisé dans la copolymérisation.

Chacune des unités monomères provenant de la polymérisation du diène ou polyène cyclique contient encore une ou plusieurs insaturations libres.

Cela signifie que les doubles liaisons présentes dans le diène (ou le polyène) se comportent d'une façon différente, ou mieux, que lorsque l'une des doubles liaisons est utilisée dans le processus de propagation, l'autre devient inerte vis-à-vis de la polymérisation, de sorte que la croissance de la macromolécule n'intéresse plus ensuite cette double liaison libre.

Ainsi, les macromolécules obtenues sont essentiellement linéaires et contiennent des groupes cycliques non saturés.

Les polyènes ou alcoylpolyènes cycliques non

conjugués qui peuvent servir avec les oléfines dans le procédé de copolymérisation suivant l'invention sont, par exemple :

Le cycloheptadiène-1,4, le cyclooctadiène-1,5;

Le cyclooctadiène-1,4, le cyclodécadiène-1,6;

Le cyclododécadiène-1,7, le cyclododécatriène-1,5,9;

Le 1-méthylcyclooctadiène-1,5, le 3-méthylcyclooctadiène-1,5;

Le 3,4-diméthylcyclooctadiène-1,5.

L'oléfine que l'on peut copolymériser suivant l'invention est de préférence choisie parmi celles qui répondent à la formule générale :



dans laquelle R est un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle contenant 1 à 6 atomes de carbone et de préférence l'éthylène, le propylène ou le butène-1.

Les copolymères suivant l'invention peuvent être amorphes ou cristallins, suivant la proportion molaire d'éthylène que contient la chaîne polymère.

Ils présentent une cristallinité du type polyéthylénique lorsque la teneur en éthylène est supérieure ou au moins égale à 70 moles %, environ, tandis que pour les moindres pourcentages molaires d'unités d'éthylène, ils sont entièrement amorphes aux rayons X; en outre, ces copolymères sont entièrement solubles dans l'heptane bouillant.

Les copolymères amorphes sont particulièrement intéressants étant donné qu'ils peuvent donner, par vulcanisation au moyen de mélanges contenant du soufre, des élastomères doués de bonnes propriétés mécaniques.

Ces copolymères montrent clairement, à l'examen à l'infra-rouge, des bandes d'absorption à 6 microns environ dues à la présence d'insaturations.

Pour la préparation des copolymères suivant l'invention, on utilise le même système catalytique et les mêmes conditions de travail que selon le brevet principal.

Ainsi, les systèmes catalytiques sont à base du produit donné par la réaction entre des composés du vanadium d'une part, des composés organométalliques ou des hydrures de métaux des groupes I, II ou III ou des composés organométalliques complexes ou des hydrures complexes de métaux du groupe I ou III d'autre part.

Plus précisément, dans la préparation du catalyseur, en même temps que les composés du vanadium, on peut utiliser des composés trialkylaluminium, des monohalogénures de dialcylaluminium, des dihalogénures de monoalkylaluminium, des composés alcénylaluminium, alcylène-aluminium, cycloalkylaluminium, cycloalkyl-alcylaluminium, arylaluminium, alcylarylaluminium, hydrures d'alcylaluminium, des complexes formés par les com-

posés organo-aluminium ci-dessus avec des bases faibles de Lewis, des composés alcoyllithium, des hydrures de lithium, des tétraalkylaluminates de lithium, des hydrures d'alcylaluminates de lithium, des hydrures d'aluminates de lithium, des composés dialcylbéryllium, des halogénures d'alcylbéryllium, des composés diarylbéryllium, dialcylzinc, des halogénures d'alcylzinc, des hydrures de zinc, des hydrures de calcium, des composés dialcylcadmium, diarylcadmium, des composés organométalliques dans lesquels le métal peut être relié par des valences principales non seulement à des atomes de carbone et d'halogène mais aussi à des atomes d'oxygène rattachés à un groupe organique, par exemple des alcoxydes de dialcylaluminium et des halogénures-alcoxydes d'alcylaluminium.

Parmi les composés du vanadium, on choisit de préférence pour la préparation du catalyseur ceux qui sont solubles dans les hydrocarbures utilisés comme milieu de copolymérisation.

Comme exemples non limitatifs des composés organo-métalliques ou des hydrures utilisés dans la préparation du catalyseur, on citera les suivants : le triéthylaluminium, le triisobutylaluminium, le trihexylaluminium, le monochlorure de diéthylaluminium, le monofluorure de diéthylaluminium, le monochlorure de diisobutylaluminium, le dichlorure de monoéthylaluminium, le butényl-diéthylaluminium, l'isohexényl-diéthylaluminium, le 2-méthyl-1,4-bis-(diisobutylaluminium)-butane, le monochlorure de diisobutylaluminium complexé avec l'anisol, le tris-(cyclopentylméthyl)-aluminium, le tris-(diméthylcyclopentylméthyl)-aluminium, le triphénylaluminium, le tritolylaluminium, le monochlorure de dicyclopentylaluminium, le monochlorure de diphenylaluminium, le monohydrure de diéthylaluminium, le monohydrure de diisobutylaluminium, le dihydrure de monoéthylaluminium, le butyllithium, le tétrabutylaluminat de lithium, le tétrahexylaluminat de lithium, le tétraoctylaluminat de lithium, le dihydrure de diisobutylaluminat de lithium, le diméthylbéryllium, le chlorure de méthylbéryllium, le diéthylbéryllium, le dipropyl(n)-béryllium, le diisopropylbéryllium, le dibutyl(n)-béryllium, le ditiobutylbéryllium, le diphenylbéryllium, le diméthylzinc, le diisobutylcadmium, le diphenylcadmium, le monochlorure-monoéthoxyde de monoéthylaluminium, le propoxyde de diéthylaluminium, les amyloxydes de diéthylaluminium, le monochlorure-monopropoxyde de monopropylaluminium, le monochlorure-monométhoxyde de monopropylaluminium.

Les composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures et que l'on utilise dans la préparation du catalyseur sont les halogénures et les oxyhalogénures (par exemple VCl_4 , $VOCl_3$, VBu_4) et les composés dans lesquels au moins une des

valences du métal est saturée par un hétéroatome (oxygène ou azote en particulier) relié à un groupe organique, par exemple le tris-acétylacétonate ou le tris-benzoylacétonate de vanadium, le bis-acétylacétonate et les halogéno-acétylacétonates de vanadyle; les trialcóolates et halogénoalcóolates de vanadyle; les complexes formés par le trichlorure de vanadium, le tétrachlorure de vanadium et le trichlorure de vanadyle avec le tétrahydrofurane, les éthers, les amines et la pyridine.

On peut aussi utiliser des composés de vanadium insolubles dans les hydrocarbures et choisis parmi les sels organiques, par exemple le triacétate, le tribenzoate et le tristéarate de vanadium.

Pour la préparation du catalyseur, on peut utiliser tous les composés organométalliques ou les hydrures mentionnés ci-dessus lorsqu'on utilise les halogénures et oxyhalogénures de vanadium.

Les composés de vanadium dans lesquels au moins une valence du métal est saturée par un atome d'oxygène ou d'azote relié à un groupe organique donnent des résultats meilleurs quand on utilise pour la préparation du catalyseur des composés organométalliques contenant des halogènes.

On peut exécuter le procédé de copolymérisation de l'invention à des températures comprises entre -80° et 125°C . Si l'on utilise des catalyseurs préparés à partir du trisacétylacétonate de vanadium, du bis-acétylacétonate de vanadyle et des halogéno-acétylacétonates de vanadyle, ou en général à partir d'un composé de vanadium en présence de mono-halogénures de dialcôylaluminium, il est avantageux, pour obtenir un rendement élevé de copolymère par unité de poids de catalyseur utilisé, d'effectuer aussi bien la préparation du catalyseur que la copolymérisation à des températures comprises entre 0° et -80°C , de préférence entre -10° et -50°C .

Quand on travaille dans ces conditions, les catalyseurs présentent une activité très supérieure à celle de systèmes catalytiques préparés à des températures supérieures. En outre, quand on travaille dans la gamme de basses températures indiquée, l'activité du catalyseur reste pratiquement inaltérée avec le temps.

Si l'on utilise des catalyseurs préparés à partir d'halogénures d'alcoylaluminium et du tris-acétylacétonate de vanadium, de trialcóolates de vanadyle ou d'halogénoalcóolates de vanadyle, à des températures comprises entre 0° et 125°C , il est avantageux d'opérer en présence de complexants particuliers, choisis parmi les éthers, les thioéthers, les amines tertiaires et les phosphines tertiaires contenant au moins un groupe alcoyle ramifié ou un groupe aromatique, pour obtenir un rendement élevé de copolymère.

La quantité de complexant doit de préférence être de 0,05 à 1 mole par mole d'halogénure d'alcoylaluminium.

L'activité des catalyseurs utilisés dans le procédé ici décrit varie suivant le rapport molaire entre les composés dans la préparation du catalyseur.

Suivant l'invention, on a trouvé que lorsqu'on utilise les composés trialcôylaluminium et les halogénures ou oxyhalogénures de vanadium, il est avantageux d'utiliser des catalyseurs dans lesquels le rapport molaire entre composé trialcôylaluminium et composé de vanadium est compris entre 1 : 1 et 5 : 1, de préférence entre 2 : 1 et 4 : 1. Au contraire, lorsqu'on utilise le monochlorure de diéthylaluminium $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$ et le tris-acétylacétonate de vanadium (désigné ci-après par VAc_3), on obtient de meilleurs résultats quand le rapport molaire $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} : \text{VAc}_3$ est compris entre 2 : 1 et 20 : 1, de préférence entre 4 : 1 et 10 : 1.

La copolymérisation suivant l'invention peut être effectuée en présence d'un solvant du type hydrocarbure, par exemple le butane, le pentane, l'heptane-n, le toluène, le xylène ou leurs mélanges.

Comme solvants, on peut aussi utiliser des hydrocarbures halogénés qui sont inertes vis-à-vis du catalyseur dans les conditions de la polymérisation, comme le chloroforme, le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, les chlorobenzènes, etc.

On peut aussi effectuer la copolymérisation en l'absence d'un solvant inerte, en utilisant des monomères à l'état liquide, c'est-à-dire en présence d'une solution d'éthylène dans le polyène cyclique à copolymériser, maintenu à l'état liquide.

Pour obtenir des copolymères présentant une grande homogénéité de composition, il est avantageux de maintenir aussi constant que possible, pendant la copolymérisation, le rapport entre les concentrations des monomères à copolymériser présents dans la phase réactionnelle liquide.

On peut préparer le système catalytique à utiliser en l'absence des monomères, ou bien on peut mélanger ensemble les constituants de catalyseur en présence des monomères à copolymériser.

On peut introduire les constituants de catalyseur de façon continue pendant la polymérisation.

Les copolymères suivant l'invention, lorsqu'ils sont amorphes, par exemple lorsqu'ils contiennent moins de 70 moles % d'éthylène s'il s'agit de copolymères éthylène/polyène, présentent les propriétés d'élastomères non vulcanisés. En effet, ils présentent un faible module d'élasticité initial et un très grand allongement à la rupture.

La présence d'insaturations dans les macromolécules qui forment ces copolymères permet de les vulcaniser par les méthodes et avec les mélanges généralement employés pour les caoutchoucs non saturés, particulièrement ceux qui ont une faible proportion d'insaturation.

Un copolymère éthylène/polyène contenant 70 à 80 moles % d'éthylène présente une légère cristallinité du type polyéthylénique. Mais le degré de cris-

tallinité est si faible qu'il disparaît après la vulcanisation. Toutefois, cette cristallinité peut réapparaître sous étirage, ce qui produit une grande résistance à la traction et de très bonnes propriétés dynamiques.

Les exemples suivants illustrent l'invention, sans limiter sa portée.

Exemple 1. — Le réacteur est formé d'un ballon piriforme à trois tubulures muni d'un agitateur et de tubes d'entrée et de sortie de gaz, plongé dans un bain thermostatique à -20°C et maintenu sous azote.

On introduit dans le réacteur 50 cm³ de cyclooctadiène-1,5. On introduit par le tube d'entrée de gaz un mélange contenant de l'éthylène radioactif et de l'azote en un rapport de 1 : 85 et on le fait circuler à raison de 30 litres normaux par heure.

Dans un ballon de 50 cm³, on prépare le catalyseur en travaillant à -20°C sous atmosphère d'azote et en faisant réagir 2 millimoles de tétrachlorure de vanadium et 10 millimoles de monochlorure de diéthylaluminium dans 10 cm³ d'heptane-n anhydre.

On introduit dans le réacteur le catalyseur ainsi préparé, au moyen d'une pression d'azote. On introduit et on évacue de façon continue le mélange d'éthylène et d'azote à raison de 30 litres normaux par heure. Au bout de six heures, on arrête la réaction en ajoutant 10 cm³ de méthanol contenant 0,1 g de phényl- β -naphthylamine.

On purifie le produit dans un entonnoir à décantation en le traitant à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique dilué, puis par l'eau, et on le coagule dans l'acétone.

Après séchage sous vide, on obtient 1,1 g de produit solide complètement soluble dans l'heptane-n bouillant.

L'analyse radiochimique révèle la présence d'une quantité d'éthylène égale à 24 %, en poids, soit 55 moles %. L'examen par spectrographie à l'infrarouge indique la présence d'insaturations (bande à 6 microns). L'examen aux rayons X montre que le produit est amorphe et que la pointe de diffraction correspond à un angle différent de celui que l'on attribue à un polyéthylène amorphe. Cela prouve que le produit est effectivement un copolymère cyclooctadiène/éthylène.

Exemple 2. — Dans le réacteur décrit à l'exemple 1, maintenu thermostatiquement à -20°C , on introduit 50 cm³ de cyclooctadiène-1,5.

Par le tube d'entrée de gaz, on introduit un mélange contenant de l'éthylène radioactif et de l'azote en un rapport molaire de 1 : 50 et on le fait circuler à raison de 30 litres normaux par heure.

Dans un ballon de 50 cm³, on prépare le catalyseur en opérant à -20°C sous atmosphère d'azote et en faisant réagir 2 millimoles de tétrachlorure de vanadium et 5 millimoles de trihexylaluminium dans

10 cm³ d'heptane-n anhydre. On introduit dans le réacteur le catalyseur ainsi obtenu, sous l'effet d'une pression d'azote.

On introduit et on évacue de façon continue le mélange gazeux d'éthylène et d'azote à raison d'environ 30 litres normaux par heure. Au bout de sept heures, on arrête la réaction en ajoutant 10 cm³ de méthanol contenant 0,1 g de phényl- β -naphthylamine. On purifie le produit et on le sépare comme dans l'exemple 1. Après séchage sous vide, on obtient 1,2 g de produit solide, amorphe aux rayons X et complètement soluble dans l'heptane-n bouillant.

L'analyse radiochimique indique la présence d'une quantité d'éthylène égale à 20 % en poids (soit 60 moles %).

L'examen par spectrographie à l'infrarouge montre la présence d'insaturations (bande à 6 microns).

Exemple 3. — L'appareil de copolymérisation est constitué par un réacteur cylindrique en verre d'une capacité de 200 cm³ muni d'un tube latéral à robinet pour l'introduction d'éthylène. On plonge le réacteur dans un bain thermostatique refroidi à -30°C et on le place sous atmosphère d'azote.

On le maintient agité au moyen d'un agitateur alternatif (50 courses par minute). Dans l'appareil, on place 10 g (0,083 mole) de cyclooctadiène-1,5 préalablement séché sur du sulfate de sodium et rectifié dans une colonne. On ajoute un mélange catalytique formé de 37 cm³ d'heptane-n anhydre, 3,6 millimoles de tétrachlorure de vanadium et 9,0 millimoles de trihexyl(n)-aluminium.

On a préparé cette solution au préalable en mélangeant les réactifs ci-dessus avec agitation, dans l'ordre indiqué, dans un ballon refroidi à -30°C sous atmosphère d'azote.

Dans le récipient de copolymérisation, on établit alors au moyen d'azote une pression absolue de 750 mm de Hg. Après avoir mis en route l'agitation de l'appareil de copolymérisation, on relie celui-ci à un récipient contenant de l'éthylène radioactif d'une activité spécifique connue, en appliquant, au moyen d'un barboteur rempli de phthalate de butyle, une pression partielle d'éthylène de 50 mm de Hg.

La pression absolue totale dans l'appareil de copolymérisation est ainsi élevée à 800 mm de Hg. On maintient alors en agitation l'appareil de copolymérisation pendant sept heures dans les mêmes conditions. Au bout de ce temps, on verse le produit réactionnel dans un excès de méthanol (500 cm³) contenant 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Au bout de quelques heures, on filtre le copolymère précipité, on le lave avec du méthanol bouillant et on le sèche sous pression réduite, à 100°C .

On obtient ainsi 0,630 g d'un copolymère pulvérulent blanc.

Le copolymère obtenu est soluble dans certains hydrocarbures bouillants (par exemple le m-xylène ou le tétrahydronaphtalène) mais insoluble par exemple dans le méthanol, l'acétone et la méthyl-éthyl-cétone. L'éther éthylique bouillant dissout environ 20 % du copolymère total.

La teneur du copolymère en éthylène, déterminée par voie radiochimique, est de 68 % en poids (89 moles %). L'examen du spectre d'absorption d'infra-rouge indique la présence de doubles liaisons. La quantité de ces doubles liaisons correspond à 30-35 % d'unités provenant du cyclooctadiène. Ceci confirme que l'une des deux doubles liaisons contenues dans le cyclooctadiène a servi à la copolymérisation de ce monomère, tandis que l'autre se retrouve dans le copolymère.

L'examen du copolymère aux rayons X indique la présence de bandes de cristallinité, caractéristiques d'enchaînements du type polyéthylénique. Le fait que la position de forte absorption normalement due au polyéthylène amorphe est déplacée vers des angles inférieurs (2 θ pour les radiations CuK α à environ 16-18°) ainsi que l'apparition d'une deuxième pointe forte d'absorption due à une phase amorphe, indiquent aussi la présence d'un copolymère amorphe.

La viscosité intrinsèque du copolymère, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C, est de 2,8.

Exemple 4. — On utilise le même procédé que dans l'exemple 3 et les mêmes réactifs, dans les mêmes conditions, mais on exécute tout le procédé de copolymérisation à — 50 °C au lieu de — 30 °C. On obtient ainsi 0,560 g d'un copolymère pulvérulent blanc. Sa teneur en unités dérivées de l'éthylène, déterminée par voie radiochimique, est de 72 % en poids (91 moles %). Le reste est formé d'unités dérivées du cyclooctadiène, dans lesquelles chaque unité monomère a gardé dans le copolymère une double liaison, ainsi que le montre l'examen du spectre d'absorption d'infra-rouge. Le copolymère présente, aux rayons X, d'une part une phase amorphe due aux segments amorphes de copolymère, d'autre part des bandes de cristallinité caractéristiques d'enchaînements du type polyéthylénique.

Sa viscosité intrinsèque, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C, est de 3,6. Ses propriétés sont analogues à celles de l'échantillon de l'exemple 3.

Exemple 5. — On utilise le même procédé que dans l'exemple 3, mais comme mélange catalytique préparé d'avance, on utilise le produit donné par la réaction de 30 cm³ de toluène, 2,8 millimoles de triacétylacétate de vanadium et 14 millimoles de monochlorure de diéthylaluminium. On prépare ce mélange catalytique de la façon décrite à l'exemple 3.

On effectue la copolymérisation et la purification

du copolymère obtenu, exactement de la façon décrite à l'exemple 3.

On isole ainsi 0,490 g d'un copolymère plastique blanc. L'analyse quantitative de sa composition, effectuée comme dans l'exemple 3, montre que le copolymère est formé de 60 % en poids (85 moles %) d'unités dérivées de l'éthylène et 40 % en poids d'unités dérivées du cyclooctadiène.

Chaque unité monomère de cyclooctadiène a conservé une double liaison dans le copolymère.

L'examen du copolymère aux rayons X indique, outre une faible bande de diffraction caractéristique d'enchaînements du type polyéthylénique, une forte absorption due à la phase amorphe. La position de cette forte absorption est dans la gamme de 2 θ (radiations CuK α de 16-17°).

Le copolymère présente une viscosité intrinsèque de 2,2, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C.

La solubilité de ce copolymère dans les solvants organiques est plus grande que dans le cas des exemples 3 et 4. Ainsi, environ 48 % du copolymère total sont solubles dans l'éther diéthylique bouillant.

Exemple 6. — On utilise le même procédé que dans l'exemple 3 avec les mêmes réactifs et les mêmes conditions, si ce n'est que l'on utilise 10 g (0,062 mole) de cyclododécatriène-1,5,9 au lieu de 10 g de cyclooctadiène comme comonomère de l'éthylène.

On obtient ainsi 0,260 g d'un copolymère pulvérulent blanc. Il comprend 94 % en poids (99 moles %) d'unités dérivées de l'éthylène et 6 % en poids d'unités dérivées du cyclododécatriène. Ces dernières gardent dans le copolymère deux doubles liaisons par unité monomère, ainsi que le montre l'examen du spectre d'absorption d'infra-rouge; l'examen aux rayons X montre d'une part une forte absorption due à une phase amorphe, d'autre part de fortes bandes de cristallinité caractéristiques d'enchaînements du type polyéthylénique.

La viscosité intrinsèque du copolymère, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C, est de 4,6.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Des copolymères non saturés, pratiquement linéaires, à poids moléculaire élevé, caractérisés par les points suivants, considérés séparément ou en combinaison :

a. Ils sont formés par des polyènes ou alcoyl-polyènes cycliques non conjugués avec l'éthylène ou avec une α -oléfine supérieure;

b. Ils sont dépourvus de cristallinité du type polyéthylénique, formés par des polyènes ou alcoyl-polyènes cycliques non conjugués avec l'éthylène et

contiennent moins de 70 moles % d'unités d'éthylène;

c. Ils sont formés par des polyènes ou alcoylpolyènes cycliques non conjugués avec l'éthylène ou avec une α -oléfine et contiennent 50 moles % d'unités d'oléfine; ils sont formés de macromolécules présentant le long des chaînes polymères des successions d'unités individuelles d'oléfine alternant régulièrement avec des unités individuelles de polyènes ou alcoylpolyènes cycliques non conjugués;

d. Ils sont formés par l'éthylène avec le cycloheptadiène-1,4, le cyclooctadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,4, le cyclodécadiène-1,6, le cyclodécadiène-1,7, le cyclodécatriène-1,5,9, le 1-méthylcyclooctadiène-1,5, le 3-méthylcyclooctadiène-1,5, le 3,4-diméthylcyclooctadiène-1,5;

e. Ils sont formés par l'éthylène et le cyclooctadiène-1,5;

f. Ils sont formés par l'éthylène et le cyclodécatriène-1,5,9.

2° Un procédé de préparation de copolymères ci-dessus, caractérisé par les points suivants, considérés séparément ou en combinaison :

a. On polymérise un mélange de monomères en phase liquide en présence d'un catalyseur obtenu à partir de composés de vanadium d'une part, de composés organométalliques ou d'hydrures de métaux des groupes I, II ou III ou de composés organométalliques complexes ou d'hydrures complexes de métaux des groupes I ou III d'autre part;

b. Le catalyseur est obtenu à partir de composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures;

c. Le catalyseur est obtenu à partir de composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures et qui sont choisis parmi les halogénures, les oxyhalogénures et les composés dans lesquels au moins une valence du métal est saturée par un hétéroatome, en particulier d'oxygène ou d'azote, relié à un groupe organique;

d. Les composés de vanadium sont le tétrachlorure ou le tétrabromure de vanadium, le trichlorure de vanadyle, le tris-acétylacétonate de vanadium, le tris-benzoylacétonate de vanadium, le bis-acétylacétonate de vanadyle, les halogéno-acétylacétonates, triacétylates et halogénoalcoolates de vanadyle, les complexes formés par le trichlorure de vanadium, le tétrachlorure de vanadium et le trichlorure de vanadyle avec le tétrahydrofurane, les éthers ou les amines;

e. Le catalyseur est obtenu à partir de composés de vanadium insolubles dans les hydrocarbures;

f. Les composés de vanadium sont choisis parmi les sels organiques, de préférence le triacétate, le tribenzoate ou le tristéarate de vanadium;

g. Le catalyseur est obtenu à partir de composés organométalliques ou d'hydrures choisis parmi les composés trialcoylaluminium, les monohalogénures

de dialcoylaluminium, les dihalogénures de monoalcoylaluminium, les composés alcénylaluminium, alcoylène-aluminium, cycloalcoylaluminium, cycloalcoylalcoylaluminium, arylaluminium, alcoyl-arylaluminium, hydrures d'alcoylaluminium, les complexes formés par lesdits composés organo-aluminium, de préférence avec des bases faibles de Lewis, les hydrures d'alcoyl-aluminates de lithium, les hydrures d'aluminates de lithium, les composés alcoyllithium, les hydrures de lithium, les tétraalcoylaluminates de lithium, les composés dialcoylbéryllium, les halogénures d'alcoylbéryllium, les composés diarylbéryllium, dialcoylzinc, les halogénures d'alcoylzinc, les hydrures de zinc, les hydrures de calcium, les composés dialcoylcadmium ou diarylcadmium, les composés organo-métalliques dans lesquels le métal peut être relié aussi, par ses valences principales, à des atomes d'oxygène rattachés à un groupe organique;

h. Le catalyseur est constitué par le produit de la réaction entre des composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures et dans lesquels au moins une valence du métal est saturée par un atome d'oxygène ou d'azote relié à un groupe organique, d'une part, et des composés organométalliques halogénés, d'autre part;

i. On effectue la polymérisation à des températures comprises entre -80 et 125 °C;

j. On effectue aussi bien la préparation du catalyseur que la polymérisation à des températures comprises entre 0 et -80 °C;

k. On utilise un catalyseur obtenu à partir d'halogénures d'alcoylaluminium et du tris-acétylacétonate de vanadium, de triacétylates de vanadyle, d'halogénoalcoolates de vanadyle, en opérant à des températures comprises entre 0 ° et 125 °C, en présence d'au moins un complexant choisi parmi les éthers, les thioéthers, les amines tertiaires ou les phosphines tertiaires contenant un groupe alcoyle ramifié ou un groupe aromatique;

l. La quantité de complexant est de $0,05$ à 1 mole par mole d'halogénure d'alcoylaluminium;

m. On utilise des catalyseurs obtenus à partir de composés trialcoylaluminium et d'halogénures ou oxyhalogénures de vanadium, le rapport molaire entre trialcoylaluminium et composé de vanadium étant compris entre $1 : 1$ et $5 : 1$, de préférence entre $2 : 1$ et $4 : 1$;

n. On utilise un catalyseur obtenu à partir du monochlorure de diéthylaluminium et du tris-acétylacétonate de vanadium, le rapport molaire entre monochlorure de diéthylaluminium et tris-acétylacétonate de vanadium étant compris entre $2 : 1$ et $20 : 1$, de préférence entre $4 : 1$ et $10 : 1$;

o. La polymérisation se fait en présence de monomères à l'état liquide et en l'absence de solvant inerte;

p. La polymérisation se fait en présence d'un

solvant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques:

g. La polymérisation se fait en présence d'un solvant hydrocarbure inerte qui peut être le butane, le pentane, l'hexane, l'heptane, le cyclohexane, le toluène, le xylène ou leurs mélanges;

r. La polymérisation se fait en présence d'un solvant du type des hydrocarbures halogénés, inerte vis à-vis du catalyseur dans les conditions de la polymérisation;

s. La polymérisation se fait en présence d'un hydrocarbure halogéné qui est le chloroforme, le trichloréthylène, le tétrachloréthylène ou le chlorobenzène;

t. On effectue la polymérisation de façon continue, en ajoutant périodiquement ou de façon continue les constituants de catalyseur au système et en maintenant constant le rapport de concentrations des monomères dans la phase liquide.

3° Les copolymères pratiquement linéaires à poids moléculaire élevé, dérivés de l'éthylène ou d'une α -oléfine et de polyènes ou alcoylpolyènes cycliques non conjugués, obtenus par le procédé ci-dessus.

4° Des copolymères comme ci-dessus, contenant moins de 70 moles % d'éthylène.

5° Les produits fabriqués formés totalement ou partiellement des copolymères ci-dessus;

6° Les élastomères obtenus par vulcanisation des copolymères ci-dessus.

7° Les produits fabriqués formés totalement ou partiellement des élastomères ci-dessus.

Société dite : MONTECATINI,

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

Par procuration :

KRASA, MANTELET & C^{ie}