

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

U 392 + U 392/A
BREVET D'INVENTION

P.V. n° 917.326

N° 1.345.819

Classification internationale

C 08 /



Procédé de préparation de copolymères d'oléfines. (Invention : GIULIO NATTA, Alberto VALVASSORI, Guido SARTORI et Umberto GIANNINI.)

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

Demandé le 3 décembre 1962, à 14^h 29^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 4 novembre 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 50 de 1963.)

(2 demandes déposées en Italie au nom de la demanderesse : brevet, le 5 décembre 1961, sous le n° 21.887/61; brevet additionnel, le 20 février 1962, sous le n° 3.355/62.)

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de copolymères d'un ou plusieurs monomères choisis parmi l'éthylène et les α -oléfines supérieures, avec une dioléfine conjuguée.

La demanderesse a déjà décrit la préparation de copolymères d' α -oléfines avec des dioléfines par l'utilisation de catalyseurs préparés à partir de composés d'un métal de transition et de composés alcoylmétal, plus particulièrement de composés alcoylaluminium.

Les produits que l'on obtient ainsi consistent en copolymères et non pas en mélanges mécaniques d'homopolymères, mais cependant par vulcanisation ils donnent des élastomères ayant des propriétés qui ne sont pas toujours satisfaisantes pour les divers usages industriels, plus particulièrement lorsque l'on exige de faibles valeurs de déformation permanente après rupture et de module d'élasticité.

Les produits ainsi obtenus présentent en général un allongement permanent après rupture supérieur à 50 % et un module relativement élevé à 300 % d'allongement.

Ces propriétés non satisfaisantes des produits vulcanisés étant dues sans doute à une mauvaise distribution des insaturations le long des macromolécules du copolymère.

On peut en effet supposer que certaines macromolécules formant les copolymères obtenus par les procédés mentionnés sont particulièrement riches en insaturations par rapport à la composition moyenne du produit brut obtenu, tandis que d'autres macromolécules ont une teneur très faible en doubles liaisons.

Or, on a trouvé suivant la présente invention que si l'on utilise des systèmes catalyseurs consistant dans le produit de réaction entre des composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures et certains

composés organiques d'aluminium dans la polymérisation des dioléfines avec l'éthylène et/ou avec au moins une α -oléfine supérieure, il est possible d'obtenir des copolymères qui, par vulcanisation, donnent des élastomères ayant des propriétés mécaniques améliorées.

Les produits de copolymérisation obtenus par le procédé suivant l'invention peuvent être définis comme des copolymères ayant une composition homogène.

Ceci veut dire qu'ils présentent une distribution homogène des insaturations le long des chaînes polymères, sans les concentrations ou raréfactions qui apparaissent dans les polymères semblables obtenus suivant la technique antérieure.

Une confirmation de l'homogénéité du copolymère est donnée par la facilité d'obtenir des produits bien vulcanisés, caractérisés en particulier par de très faibles valeurs d'allongement permanent à la rupture et de module d'élasticité.

En pratique, on a constaté qu'en vulcanisant par exemple des copolymères butadiène-éthylène-propylène obtenus par le procédé suivant la présente invention, on obtient des élastomères ayant un allongement permanent à la rupture après le premier cycle (déterminé suivant la norme ASTM D 412/51 T) inférieur à 30 % et un module à 300 % inférieur à 30 kg/cm².

Ces résultats aussi surprenants qu'intéressants sont obtenus suivant l'invention par l'utilisation dans la copolymérisation d'un système catalytique constitué par le produit de réaction entre des composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures et des composés organiques d'aluminium dans lesquels toutes ou au moins une partie des valences du métal sont saturées par des groupes organiques contenant une insaturation.

On obtient des résultats particulièrement avantageux lorsque les groupes non saturés contiennent de 2 à 10 atomes de carbone.

Le groupe des composés organométalliques d'aluminium mentionné ci-dessus comprend par exemple : le trivinylaluminium, le triallylaluminium, le tributénylaluminium, le dialcoylmonovinylaluminium, le dialcoyl-(4-méthyl-pentényl)-aluminium, le dialcoylbuténylaluminium, le dialcoylocténylaluminium, le dialcoyl- β -phénylvinyaluminium, le dialcoylhexénylaluminium. A cette classe de composés appartiennent en particulier les dérivés organométalliques d'aluminium suivants : diéthylmonovinylaluminium, diisobutyl-(4-méthyl-pentényl)-aluminium, diéthylbuténylaluminium, dihexylocténylaluminium, diisobutyl- β -phénylvinyaluminium, diéthylhexénylaluminium, diisobutylhexénylaluminium.

Les monohalogénures des alcénylaluminiums mentionnés ci-dessus peuvent également être utilisés, comme par exemple le monochlorure de diallylaluminium, le monochlorure d'alcyl-(4-méthyl-pentényl)-aluminium, le monochlorure d'alcylbuténylaluminium. Plus particulièrement, on peut utiliser le monochlorure d'isobutyl-(4-méthyl-pentényl)-aluminium et le monochlorure d'éthylbuténylaluminium.

Dans la préparation du catalyseur destiné à servir dans le procédé suivant l'invention, on utilise des composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures, de préférence des halogénures et des oxyhalogénures de vanadium, comme par exemple le tétrachlorure de vanadium, le trichlorure de vanadyle et le tétrabromure de vanadium.

On peut également utiliser les alcyl-orthovanadates, les acylacétonates de vanadium et de vanadyle, comme par exemple les orthovanadates d'éthyle, de propyle, de butyle, de tertio-butyle ou de 2-éthylhexyle, le triacétylacétonate de vanadium et le diacétylacétonate de vanadyle.

Si l'on utilise des composés de ce dernier type dans la préparation du catalyseur, l'alcénylaluminium doit contenir un halogène.

On peut également utiliser les halogénures d'alcxyvanadyle et les halogénures des acylacétonates de vanadyle pour la préparation du catalyseur.

Dans ce cas, on peut utiliser pour la préparation du catalyseur tout composé organométallique d'aluminium, aussi bien halogéné que non, appartenant à la classe mentionnée ci-dessus.

Le rapport molaire du composé d'aluminium au composé de vanadium peut varier entre 3:1 et 30:1, de préférence entre 4:1 et 20:1 si l'on utilise un composé de vanadium ne contenant pas d'halogène. Si, au contraire, on utilise des composés halogénés de vanadium, le rapport Al/V est compris entre 1:1 et 10:1, de préférence entre 2:1 et 5:1.

Les oléfines que l'on peut copolymériser avec les

dioléfines suivant la présente invention sont choisies parmi celles qui répondent à la formule générale $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Les dioléfines à utiliser dans la copolymérisation sont de préférence choisies dans le groupe qui consiste en butadiène, isoprène, pentadiène-1,3 et hexadiène-1,3. On obtient des résultats particulièrement avantageux dans la préparation de copolymères de l'éthylène avec le propylène et/ou le butène-1 et avec le butadiène.

Le procédé de copolymérisation qui fait l'objet de l'invention peut être effectué à des températures comprises entre -80° et $+125^\circ\text{C}$.

Les meilleurs résultats du point de vue des propriétés du copolymère obtenu sont atteints lorsque la copolymérisation se fait à des températures au-dessous de la température ambiante, de préférence comprises entre 0 et -50°C .

On peut procéder à la copolymérisation suivant l'invention, en présence d'un solvant hydrocarboné aliphatique ou aromatique, par exemple de butane, pentane, heptane-n, toluène ou xylène ou de mélanges de ceux-ci. On peut également utiliser des hydrocarbures halogénés comme solvants de polymérisation, par exemple le chloroforme, le trifluoréthylène, le tétrachloréthylène, le chlorobenzène, etc.

On parvient à des productions particulièrement élevées de copolymère si l'on procède à la copolymérisation et l'absence de solvants inertes, en utilisant les monomères à l'état liquide, c'est-à-dire dans le cas de la préparation de terpolymères en présence d'une solution d'éthylène dans un mélange d' α -oléfine et de dioléfines conjuguées à polymériser, maintenu à l'état liquide.

Pour obtenir des copolymères ayant une grande homogénéité de composition, il faut veiller à ce que le rapport entre la concentration des monomères à copolymériser présents dans la phase liquide en réaction soit maintenu convenablement constant ou aussi constant que possible durant la copolymérisation.

A cette fin, il peut être opportun d'effectuer la copolymérisation de façon continue, en faisant arriver de façon continue et en prélevant de façon continue le mélange des monomères avec une composition constante et en opérant à des débits élevés.

Les composants du catalyseur ou le catalyseur déjà formé au préalable peuvent être introduits de façon continue durant la polymérisation.

On peut préparer le système catalytique en l'absence des monomères, ou bien, si l'on opère de façon continue, en la présence de tous les monomères.

Au contraire, si l'on procède à la polymérisation par charges successives et si l'on prépare le cata-

lyseur en présence des monomères, il faut exclure les dioléfines de ceux-ci, autrement dit il faut préparer le catalyseur en présence des seuls monomères d'oléfines.

En faisant varier la composition du mélange de monomères, on peut faire varier la composition des copolymères dans de très larges limites. Lorsque l'on obtient des terpolymères, il convient d'introduire dans les chaînes polymères des quantités de diène inférieures à 20 % en moles.

Lorsqu'on désire des copolymères amorphes d'une dioléfine avec l'éthylène et le propylène, il faut maintenir entre les concentrations molaires de l'éthylène et du propylène un rapport inférieur ou au plus égal à 1:4 dans la phase liquide en réaction; si au contraire on utilise le butène au lieu du propylène, le rapport éthylène/butène doit être inférieur ou au plus égal à 1 : 20.

Les copolymères obtenus dans ces conditions apparaissent complètement amorphes à l'examen aux rayons X. A l'examen infra-rouge, dans le cas de copolymères avec le butadiène, ils présentent une grande absorption à 10,35 microns qui est due à l'enchaînement trans-1,4 du butadiène. De petites quantités d'insaturation du type vinylique et d'insaturation dues à un enchaînement cis-1,4 des unités monomères de butadiène sont également présentes.

Quand on prépare les copolymères éthylène-dioléfine, il est nécessaire, pour obtenir des produits amorphes, que la teneur en éthylène dans la macromolécule soit inférieure à 70 % en moles. Si la teneur en éthylène dépasse 70 % en moles, une cristallinité de type polyéthylénique peut apparaître à l'examen aux rayons X.

Les copolymères bruts obtenus par le procédé suivant la présente invention peuvent être vulcanisés par des méthodes que l'on utilise normalement pour les caoutchoucs non saturés et ils conservent les propriétés d'une forte résistance au vieillissement et à l'oxydation qui sont particulières aux élastomères consistant en copolymères essentiellement saturés.

En utilisant le procédé objet de l'invention, il est donc possible de produire de nouveaux copolymères bruts ayant des propriétés élastomères très intéressantes et que l'on peut vulcaniser par les méthodes normalement utilisées dans l'industrie du caoutchouc.

Les élastomères obtenus par vulcanisation des copolymères suivant l'invention peuvent être utilisés avec avantage, en raison de leurs propriétés mécaniques, pour la préparation de divers articles tels que des articles façonnés, des tuyaux, etc.

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

Exemple 1. — L'appareil de réaction consiste en un cylindre de verre de 750 cm³ ayant un diamètre

de 5,5 cm, pourvu d'un agitateur et de tubes d'entrée et de sortie pour les gaz. Le tube d'entrée de gaz atteint le fond du cylindre et se termine par un diagramme poreux. L'échappement du gaz se fait à travers un serpentin de refroidissement refroidi à -35 °C au moyen d'un mélange de méthanol et de CO₂.

On maintient l'appareil à -20 °C et l'on introduit 350 cm³ d'heptane-n anhydre et 0,175 mole (15 cm³) de butadiène-1,3. On sature le solvant en introduisant un mélange gazeux propylène-éthylène (rapport molaire 3:1) à un débit de 100 litres normaux par heure.

On forme le catalyseur préalablement à -20 °C en ajoutant 12 millimoles de diisobutyl-(4-méthylpentène-1-yl)-aluminium à une solution contenant 4 millimoles de tétrachlorure de vanadium dans 30 cm³ d'heptane-n anhydre.

On siphonne le catalyseur ainsi préparé dans le réacteur sous pression d'azote. Le mélange gazeux est alors introduit de façon continue au débit de 100 litres normaux par heure.

Dix minutes après l'addition du catalyseur, on arrête la réaction en ajoutant 20 cm³ de méthanol contenant 0,2 g d'antioxydant (phényl-β-naphthylamine).

On purifie le produit dans un entonnoir séparateur sous atmosphère d'azote par des traitements répétés à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau et finalement, on le fait coaguler dans de l'acétone en excès.

Après séchage sous vide, on obtient 5 g de produit solide qui est amorphe à l'examen aux rayons X et a l'aspect d'un élastomère non vulcanisé.

Dans le spectre infra-rouge du produit se trouvent les bandes dues à la présence des doubles liaisons internes attribuables aux unités monomères de butadiène polymérisées avec un enchaînement 1,4. De petites quantités d'insaturation du type vinylique (bande à 11 microns) sont également présentes.

On mélange dans un mélangeur de laboratoire à cylindres 100 parties en poids de copolymère éthylène-propylène-butadiène avec 1 partie de phényl-β-naphthylamine, 2 parties d'acide laurique, 5 parties d'oxyde de zinc, 2 parties de soufre, 1 partie de bisulfure de tétraméthylthiurame et 0,5 partie de mercaptobenzothiazole.

Le mélange ainsi obtenu est alors vulcanisé à la presse à 150 °C pendant 30 minutes et donne une feuille vulcanisée ayant les propriétés suivantes :

Résistance à la traction : 60 kg/cm²;

Allongement à la rupture : 800 %;

Module à 300 % : 17 kg/cm²;

Allongement permanent à la rupture : 20 %.

Dans cet exemple, comme dans les exemples suivants, les caractéristiques du copolymère vulca-

nisé ont été déterminées conformément à la norme ASTM D 412/51 T à 25 °C.

Exemple 2. — On procède à la polymérisation comme dans l'exemple 1, mais on utilise 12 millimoles de diéthyl-butène-1-yl-aluminium comme alcénylaluminium.

Après polymérisation pendant dix minutes, on obtient 3,9 g de produit solide amorphe à l'examen aux rayons X et d'aspect semblable à un élastomère non vulcanisé.

L'analyse à l'infra-rouge révèle la présence d'unités butadiène à enchaînement trans-1,4.

On effectue la vulcanisation du produit comme à l'exemple 1.

Le produit vulcanisé a les propriétés suivantes :
Résistance à la traction : 51 kg/cm²;
Allongement à la rupture : 750 %;
Module à 300 % : 13 kg/cm²;
Allongement permanent à la rupture : 24 %.

Exemple 3. — On procède à la polymérisation comme à l'exemple 1, mais en utilisant 12 millimoles de bis(n-hexyl-n-octène-1-yl)-aluminium comme alcoylaluminium à la place du diisobutyl-(4-méthyl-pentène-1-yl)-aluminium.

On effectue la polymérisation pendant onze minutes. On obtient 4,5 g de produit solide qui est amorphe à l'examen aux rayons X et qui a l'aspect d'un élastomère non vulcanisé. L'analyse à l'infra-rouge révèle la présence d'unités butadiène à enchaînement trans-1,4.

On effectue la vulcanisation comme on l'a décrit à l'exemple 1.

Le produit vulcanisé a les propriétés suivantes :
Résistance à la traction : 47 kg/cm²;
Allongement à la rupture : 820 %;
Module à 300 % : 11 kg/cm²;
Allongement permanent à la rupture : 26 %.

Exemple 4. — On procède à la polymérisation en opérant dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, mais en utilisant le diisobutyl-hexène-3-yl-aluminium à la place de diisobutyl-(4-méthyl-pentène-1-yl)-aluminium dans la préparation du catalyseur.

On introduit 0,175 mole (15 cm³) de butadiène-1,3 dans l'appareil de réaction contenant 350 cm³ d'heptane-n saturé à -20 °C avec un mélange propylène-éthylène dans le rapport molaire 3:1.

On prépare le catalyseur à -20 °C en mélangeant une solution de 4 millimoles d'oxychlorure de vanadium dans 30 cm³ d'heptane-n avec 12 millimoles de diisobutyl-hexène-3-yl-aluminium.

On introduit le catalyseur dans l'appareil de réaction à peu près une minute après l'avoir préparé.

On fait arriver le mélange éthylène-propylène avec un débit de 100 litres normaux par heure.

Douze minutes après l'introduction du catalyseur, on arrête la réaction en ajoutant 20 cm³ de

méthanol contenant 0,4 g d'antioxydant (phényl-β-naphtylamine).

Le produit, isolé et purifié comme on l'a décrit à l'exemple 1, consiste en 5,5 g d'un solide blanc ayant une apparence caoutchouteuse, qui est amorphe à l'examen aux rayons X.

Sa viscosité intrinsèque, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C est de 2,1 et il est complètement extractible à l'hexane-n bouillant.

Dans le spectre à l'infra-rouge de ce produit, une bande d'insaturation est présente à 10,35 microns; elle est due à l'enchaînement trans-1,4 des unités de butadiène.

On mélange dans un mélangeur de laboratoire à cylindres 100 parties en poids du terpolymère éthylène-propylène-butadiène avec 1 partie de phényl-β-naphtylamine, 2 parties d'acide laurique, 5 parties d'oxyde de zinc, 2 parties de soufre, 1 partie de bisulfure de tétraméthylthiurame et 0,5 partie de mercapto-benzothiazole.

Le mélange est ensuite vulcanisé à la presse à 150 °C pendant trente minutes; à partir de la feuille vulcanisée, on prépare deux échantillons pour l'essai suivant la norme ASTM D 412-51 T et l'on obtient les valeurs suivantes, déterminées à 25 °C :

Résistance à la traction : 45 kg/cm²;
Allongement à la rupture : 550 %;
Module à 300 % d'allongement : 12,5 kg/cm²;
Allongement permanent à la rupture : 16 %.

Exemple 5. — L'appareil de réaction consiste en un cylindre de verre de 750 cm³ ayant un diamètre de 5,5 cm, pourvu d'un tube d'entrée pour les gaz, d'un agitateur mécanique et d'une enveloppe pour thermomètre.

L'échappement du gaz se fait à travers un serpentin de refroidissement refroidi à -35 °C au moyen d'un mélange méthanol-CO₂.

Le tube d'entrée de gaz atteint le fond du cylindre et se termine par un diaphragme poreux.

L'appareil est maintenu à -20 °C et l'on introduit 140 cm³ d'heptane-n anhydre et 90 cm³ de butadiène-1,3 liquide.

Par le tube d'introduction de gaz, on fait entrer un courant lent d'un mélange gazeux équimoléculaire d'éthylène radioactif et d'azote et on le fait circuler avec un débit d'environ 30 litres normaux par heure.

Le catalyseur est formé préalablement à -20 °C par mélange d'une solution contenant 2 millimoles de tétrachlorure de vanadium dans 30 cm³ d'heptane-n avec 5 millimoles de diisobutyl-(4-méthyl-pentène-1-yl)-aluminium.

Le catalyseur ainsi préparé est introduit dans le réacteur sensiblement une minute après sa préparation. Le mélange gazeux éthylène-azote est alors introduit de façon continue au débit d'environ 30 litres normaux par heure.

Quarante minutes après l'addition du catalyseur, on arrête la réaction en ajoutant 20 cm³ de méthanol contenant 0,2 g d'antioxydant (phényl-β-naphtylamine). On purifie le produit par des traitements répétés à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau et finalement on le fait coaguler dans un mélange acétone-méthanol en excès. Après séchage sous vide, on obtient 11 g d'un produit blanc solide qui est amorphe à l'examen aux rayons X et a un aspect caoutchouteux.

L'analyse radiochimique révèle une teneur en éthylène de 40 % en moles.

Dans le spectre d'infra-rouge du produit, des bandes sont présentes qui sont dues à la présence des doubles liaisons internes attribuables aux unités monomères de butadiène polymérisées avec un enchaînement 1,4 et des bandes comprises entre 13,0 et 13,8 microns dues à la présence de successions méthyléniques. De petites quantités d'insaturations vinyliques (bandes à 11 microns) sont également présentes.

On mélange dans un mélangeur de laboratoire à cylindre 100 parties en poids du copolymère éthylène-butadiène avec 1 partie de phényl-β-naphtylamine, 2 parties d'acide laurique, 5 parties d'oxyde de zinc, 2 parties de soufre, 1 partie de bisulfure de tétraméthylthiurame et 0,5 partie de mercapto-benzothiazole.

Le mélange ainsi obtenu est vulcanisé à la presse à 150 °C pendant trente minutes et donne une feuille vulcanisée ayant les propriétés suivantes (déterminées conformément à la norme ASTM D 412/51 T) :

Résistance à la traction : 46 kg/cm²;

Allongement à la rupture : 410 %;

Module à 300 % d'allongement : 13 kg/cm²;

Allongement permanent à la rupture : 16 %.

Exemple 6. — Dans l'appareil décrit à l'exemple 5 et maintenu à — 20 °C, on introduit 140 cm³ d'heptane-n anhydre et 90 cm³ de butadiène liquide.

Par le tube d'introduction de gaz, on fait passer un courant d'éthylène radioactif circulant avec un débit d'environ 60 litres normaux par heure.

Le catalyseur est préparé séparément en atmosphère d'azote à la température de — 20 °C par mélange d'une solution de 2 millimoles de VCl₄ dans 30 cm³ d'heptane-n avec 5 millimoles de diéthyl-butène-1-yl-aluminium. On introduit le catalyseur dans l'appareil de réaction une minute environ après sa préparation. On fait arriver l'éthylène de façon continue à un débit d'environ 60 litres par heure. Trente minutes après l'introduction du catalyseur, on arrête la réaction en ajoutant 20 cm³ de méthanol contenant 0,2 g d'antioxydant (phényl-β-naphtylamine).

Le produit est purifié et isolé comme on l'a décrit à l'exemple 5. Après dessiccation sous vide, il consiste en 18 g d'un solide blanc.

L'analyse radiochimique révèle une teneur en éthylène de 84 % en moles.

L'examen aux rayons X montre la présence de bandes de cristallinité dues aux successions méthyléniques. Dans le spectre à l'infra-rouge, on constate la présence des bandes dues aux doubles liaisons internes attribuables aux unités monomères de butadiène polymérisées avec un enchaînement 1,4 et des bandes comprises entre 13,0 et 13,8 microns dues à la présence de successions méthyléniques. De petites insaturations du type vinylique (bande à 11 microns) sont également présentes.

Exemple 7. — On introduit 80 g de butadiène dans un autoclave de 600 cm³ désaéré au préalable et on porte la pression à 8 atmosphères avec de l'éthylène.

On prépare le catalyseur en atmosphère d'azote dans un flacon de 100 cm³ en mélangeant une solution de 4 millimoles de tétrachlorure de vanadium dans 20 cm³ d'heptane-n anhydre avec une solution de 10 millimoles de diéthyl-butène-1-yl-aluminium dans 20 cm³ d'heptane-n anhydre.

Le catalyseur ainsi formé d'avance est introduit par succion dans une bouteille à l'aide de laquelle on l'injecte dans l'autoclave par l'effet d'une pression d'azote.

La pression dans l'autoclave atteint 14 atmosphères et la température commence à s'élever lentement. On laisse descendre la pression à 13 atmosphères, puis on la maintient à cette valeur en introduisant de l'éthylène.

La température s'élève lentement et lorsqu'elle atteint 60 °C on arrête la réaction en introduisant 20 cm³ de méthanol contenant 0,2 g de phényl-β-naphtylamine. On laisse échapper les gaz et l'on ouvre l'autoclave; on purifie le polymère dans un entonnoir séparateur sous atmosphère d'azote par traitements répétés à l'acide chlorhydrique dilué à l'eau, puis on le fait coaguler dans de l'acétone en excès.

Après dessiccation sous vide, on obtient 15 g d'un produit solide blanc.

L'examen à infra-rouge révèle des bandes dues à la présence de doubles liaisons internes attribuables aux unités de butadiène polymérisées avec un enchaînement 1,4 et des bandes comprises entre 13,4 et 13,8 microns dues à la présence de successions méthyléniques.

Exemple 8. — Dans l'appareil décrit à l'exemple 1 et maintenu à — 20 °C, on introduit 350 cm³ d'heptane-n anhydre et 40 cm³ d'isoprène. Par le tube d'introduction de gaz, on introduit alors un mélange gazeux propylène-éthylène dans le rapport molaire de 2:1 et on le fait circuler avec un débit de 200 litres normaux par heure. Le catalyseur est formé d'avance dans un flacon de 100 cm³ par mélange à — 20 °C en atmosphère d'azote dans 30 cm³ d'heptane-n anhydre, de 4 millimoles de

tétrachlorure de vanadium et de 12 millimoles de diéthyl-butène-1-yl-aluminium.

Le catalyseur ainsi préparé est siphonné dans le réacteur sous pression d'azote. Le mélange gazeux éthylène-propylène est alors introduit et évacué de façon continue au débit de 400 litres normaux par heure. On arrête la réaction vingt minutes après son début en ajoutant 20 cm³ de méthanol contenant 0,1 g de phényl-β-naphtylamine. Le produit est purifié et isolé comme on l'a décrit à l'exemple 1. Après dessiccation sous vide, on obtient 4,4 g de produit solide qui est amorphe à l'examen aux rayons X, complètement soluble dans l'heptane-n bouillant et à l'aspect d'un élastomère non vulcanisé. L'examen à l'infra-rouge révèle la présence d'environ 1 % d'isoprène polymérisé avec un enchaînement 3,4 (bande à 11,2 microns). Le terpolymère éthylène-propylène-isoprène est vulcanisé d'après le même mode opératoire et avec le même mélange que ceux décrit à l'exemple 1. On obtient une feuille vulcanisée ayant les propriétés suivantes :

Résistance à la traction : 37 kg/cm²;

Allongement à la rupture : 900 %;

Module à 300 % : 8 kg/cm².

Exemple 9. — On introduit dans l'appareil décrit à l'exemple 1 350 cm³ d'heptane-n anhydre et 15 cm³ de butadiène. Par le tube d'entrée de gaz, on introduit un mélange gazeux propylène-éthylène dans le rapport molaire de 4:1 et on le fait circuler avec un débit de 200 litres normaux par heure. Le catalyseur est formé préalablement dans un flacon de 100 cm³, maintenu à — 20 °C, en atmosphère d'azote, par réaction de 30 cm³ de toluène anhydre, 2,8 millimoles de triacétylacétonate de vanadium et 14 millimoles de chlorure d'éthyl-butène-1-yl-aluminium.

Le catalyseur ainsi préparé est siphonné dans le réacteur par pression d'azote. Le mélange gazeux propylène-éthylène est alors introduit et évacué de façon continue au débit de 200 litres normaux par heure. On arrête la réaction une heure après son commencement en ajoutant 10 cm³ de méthanol contenant 0,1 g de phényl-β-naphtylamine. Le produit est purifié et isolé et consiste en 4 g de produit solide qui est amorphe à l'examen aux rayons X, complètement soluble dans l'heptane-n bouillant et à l'aspect d'un élastomère vulcanisé. L'examen à l'infra-rouge révèle la présence de 2 % de butadiène polymérisé avec un enchaînement 1,4. Le rapport molaire éthylène-propylène est d'environ 1 : 1.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé de préparation de copolymères vulcanisables sensiblement linéaires à poids moléculaire élevé d'une dioléfine conjuguée et d'au moins un monomère choisi parmi l'éthylène et les

α-oléfines supérieures, qui est remarquable par les points suivants, considérés séparément ou en combinaison :

a. On polymérise le mélange de monomères en présence d'un système catalytique constitué par le produit de réaction entre un composé de vanadium soluble dans les hydrocarbures et un composé organométallique d'aluminium dans lequel au moins une valence de l'aluminium est saturé par un groupe hydrocarboné contenant une insaturation, au moins une des valences du vanadium et/ou des valences restantes de l'aluminium étant saturée par un atome d'halogène;

b. On utilise pour la préparation du catalyseur des dérivés organométalliques de l'aluminium dans lesquels toutes les valences de l'aluminium sont saturées par des groupes hydrocarbonés contenant une insaturation;

c. Deux des valences de l'aluminium des dérivés organométalliques de l'aluminium sont saturées par des groupes hydrocarbonés contenant une insaturation et la troisième est saturée par un halogène;

d. Au moins une des valences de l'aluminium des dérivés organométalliques d'aluminium est saturée par des groupes hydrocarbonés contenant une insaturation, les autres valences étant saturées par des groupes hydrocarbonés saturés ou par des atomes d'halogène;

e. On choisit le composé organométallique d'aluminium dans le groupe consistant en trivinylaluminium, triallylaluminium, tributénylaluminium, dialcoylmonovinylaluminium, dialcoyl-(4-méthyl-pentényl)-aluminium, dialcoyl-butényl-aluminium, octénylaluminium, dialcoyl-β-phényl-vinylaluminium, dialcoylhexénylaluminium;

f. Il est choisi dans le groupe qui consiste en diéthylmonovinylaluminium, diisobutyl-(4-méthyl-pentényl)-aluminium, diéthyl-buténylaluminium, dihexylocténylaluminium, diéthyl-hexénylaluminium, diisobutylhexénylaluminium;

g. Il est choisi dans le groupe consistant en monochlorure de diallylaluminium, monochlorure d'alcoyl-(4-méthyl-pentényl)-aluminium, monochlorure d'alcoyl-butényl-aluminium;

h. Il consiste en monochlorure d'isobutyl-(4-méthyl-pentényl)-aluminium ou monochlorure d'éthylbuténylaluminium;

i. Le composé de vanadium est choisi dans le groupe formé par les halogénures ou oxyhalogénures de vanadium, les orthovanadates d'alcoyle, les acétylacétonates de vanadium et de vanadyde, les alcoxydes halogénés de vanadyde et les acétylacétonates halogénés de vanadyde;

j. Le composé de vanadium est choisi dans le groupe formé par le tétrachlorure de vanadium, le tétrabromure de vanadium, le trichlorure de vanadyde, les orthovanadates d'éthyle, de propyle,

de butyle, de tertiobutyle ou d'éthyl-2-hexyle, le triacétylacétate de vanadium, le diacétylacétate de vanadyle, les alcoxydes halogénés de vanadyle, les acétylacétates halogénés de vanadyle;

k. Pour la préparation du catalyseur, on utilise des composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures qui sont choisis dans la classe formée par le orthovanadates d'alcoyle, les acylacétates de vanadium et les acylacétates de vanadyle;

l. Le rapport molaire du composé d'aluminium au composé de vanadium varie entre 3:1 et 30:1, de préférence entre 4:1 et 20:1;

m. On utilise dans la préparation du catalyseur des composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures choisis dans la classe qui consiste en halogénures ou oxyhalogénures de vanadium, alcoxydes halogénés et acylacétates halogénés de vanadyle;

n. Le rapport molaire du composé d'aluminium au composé de vanadium est alors compris entre 1:1 et 10:1, de préférence entre 2:1 et 5:1;

o. On procède à la copolymérisation à des températures comprises entre -80°C et $+125^{\circ}\text{C}$, de préférence entre -50°C et 0°C ;

p. On procède à la copolymérisation en présence de solvants hydrocarbonés choisis dans la classe des hydrocarbures aliphatiques et des hydrocarbures halogénés, seuls ou en mélange;

q. Les solvants hydrocarbonés sont choisis dans la classe formée par le butane, l'heptane-n, le toluène, le xylène, le chloroforme, les chlorobenzènes, le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, seuls ou en mélange;

r. On procède à la copolymérisation en l'absence

de solvant inerte, en utilisant les monomères à l'état liquide;

s. On prépare le système catalytique en l'absence des monomères à polymériser;

t. On le prépare en présence des seuls monomères d'oléfines;

u. On procède à la polymérisation d'une manière continue en ajoutant les composants du catalyseur de façon périodique ou continue et en maintenant constant le rapport molaire entre les concentrations dans la phase liquide;

v. Le mélange de monomères consiste en éthylène, propylène et butadiène-1,3;

w. Le rapport molaire des concentrations en éthylène et en propylène dans la phase liquide en réaction est alors inférieur ou au plus égal à 1:4.

2° Les copolymères amorphes vulcanisables d'une dioléfine conjuguée avec l'éthylène et avec au moins une α -oléfine supérieure, notamment de butadiène-1,3 ou d'isoprène avec l'éthylène et le propylène et les copolymères vulcanisables de butadiène-1,3 et d'éthylène que l'on obtient par le procédé suivant 1°.

3° Les élastomères obtenus par vulcanisation des copolymères suivant 2° ainsi que tous articles façonnés, feuilles, tuyaux, etc., formés de ces élastomères ou en contenant.

Société dite : MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

Par procuration :

KRASA, MANTELET & C^o