

U 405 + U 405/A

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 917.494

N° 1.344.617

Classification internationale :

C 08 f

**Copolymères d'oléfines et procédé pour les préparer.** (Invention : Giulio NATTA, Alberto VALYASSORI, Guido SARTORI et Umberto GIANNINI.)

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

Demandé le 4 décembre 1962, à 15<sup>h</sup> 22<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 21 octobre 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 48 de 1963.)

(2 demandes déposées en Italie au nom de la demanderesse : brevet, le 5 décembre 1961, sous le n° 21.886/61; brevet additionnel, le 20 février 1962, sous le n° 3.356/62.)

La présente invention a pour objet un procédé pour préparer des copolymères de poids moléculaire élevé, essentiellement à chaîne droite, par polymérisation d'une dioléfine conjuguée et de un ou plusieurs monomères choisis parmi l'éthylène et les  $\alpha$ -oléfines supérieures.

La demanderesse a déjà décrit la préparation de copolymères d' $\alpha$ -oléfines avec des dioléfines par l'utilisation de certains catalyseurs préparés à partir de composés de métal de transition et de composés alcoylmétal, en particulier des composés alcloyaluminium. Les produits obtenus ainsi consistent en des copolymères et non pas en des mélanges mécaniques d'homopolymères et cependant ils donnent par vulcanisation des élastomères dont les propriétés ne sont pas toujours satisfaisantes pour les usages industriels divers, en particulier quand on exige de faibles valeurs d'allongement permanent à la rupture et de module d'élasticité. En effet, les produits obtenus ont un allongement permanent à la rupture supérieure à 50 % et un module relativement élevé pour un allongement de 300 %.

Ces propriétés non satisfaisantes des produits vulcanisés étaient dues sans doute à une mauvaise distribution des insaturations le long des macromolécules des copolymères. On peut admettre en effet que certaines macromolécules des copolymères obtenus par les procédés mentionnés précédemment sont particulièrement riches en insaturations par rapport à la composition moyenne du produit brut obtenu, tandis que d'autres macromolécules ont une très faible teneur en doubles liaisons.

Suivant l'invention, on a découvert que si l'on utilise dans la polymérisation de dioléfines avec un ou plusieurs monomères choisis parmi l'éthylène et les  $\alpha$ -oléfines supérieures des systèmes consistant dans le produit de réaction entre des composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures et certains

composés organiques d'aluminium particuliers, on peut obtenir ces copolymères qui, après vulcanisation, donnent des élastomères de propriétés mécaniques améliorées.

Les produits de la copolymérisation obtenus par le procédé suivant l'invention présentent une distribution plus homogène (comparée à celle du copolymère semblable obtenu selon la technique antérieure) des insaturations dans les chaînes polymères et on peut dire par conséquent qu'ils ont une composition plus homogène.

Ceci veut dire qu'en contraste de ce qui se produisait jusqu'ici, il n'y a pas de concentrations ou de raréfactions des insaturations dans les chaînes polymères, ces insaturations étant distribuées uniformément et de façon homogène.

Une confirmation de l'homogénéité des copolymères est donnée par le fait que l'on obtient des produits bien vulcanisés qui se caractérisent en particulier par des valeurs très basses de l'allongement permanent à la rupture et du module d'élasticité.

Ainsi, par exemple, on a trouvé qu'en vulcanisant des copolymères butadiène-éthylène-propylène obtenus par le procédé suivant l'invention, on obtient des élastomères ayant un allongement permanent à la rupture après le premier cycle (déterminé conformément à la norme ASTM D 412/51T) inférieur à 30 % et un module d'élasticité à 300 % inférieur à 30 kg/cm<sup>2</sup>. Ces résultats surprenants sont obtenus suivant l'invention par utilisation dans la copolymérisation de systèmes catalytiques consistant dans le produit de réaction entre des composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures et des composés organiques d'aluminium dans lesquels au moins une valence de l'aluminium est saturée par un groupe organique ayant un fort empêchement stérique, au moins une valence

du vanadium et/ou des valences restantes de l'aluminium étant saturée par un atome d'halogène.

Suivant la présente invention, on utilise pour la préparation du catalyseur des dérivés organo-métalliques de l'aluminium dans lesquels les groupes organiques directement liés à l'aluminium consistent en des groupes alcoyle ramifiés, cycloalcoyle, alcoyl-cycloalcoyle, aryle, alcoylaryle ou des alcoylènes, de préférence ramifiés, ayant une liaison en pont avec un autre atome d'aluminium.

On utilise de préférence pour préparer le catalyseur :

a. Des composés trialcoylaluminium ramifiés contenant de préférence 1 à 8 atomes de carbone dans chaque chaîne latérale, comme par exemple le tris(méthyl-3butyl) aluminium, le tris(méthyl-4pentyl)aluminium;

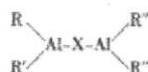
b. Des composés tris(cycloalcoyl)aluminium et tris(cycloalcoyl-alcoyl)aluminium contenant de préférence 5 à 12 atomes de carbone dans chaque groupe lié à l'aluminium, par exemple le tris(cyclopentylméthyl)aluminium, le tris(diméthylcyclopentylméthyl)aluminium;

c. Des composés triarylaluminium et tris(alcoylaryl)aluminium, ces derniers contenant de préférence de 1 à 8 atomes de carbone dans la chaîne latérale, comme par exemple, le triphénylaluminium, le tritolylaluminium, le tris(phényl-2éthyl)aluminium, le tris(phényl-2 propyl n)aluminium;

d. Des composés organiques d'aluminium contenant un pont de préférence ramifié d'atomes de carbone entre deux atomes d'aluminium, ce pont contenant de préférence 4 à 20 atomes de carbone.

Ces composés sont obtenus par exemple par une réaction d'addition entre le monohydride de dialcoylaluminium [ou de dicycloalcoyl, bis(alcoyl-cycloalcoyl), diaryl, bis(alcoylaryl), bis(arylalcoyl) aluminium] et d'une dioléfine (par exemple isoprène, phényl-2 butadiène-1-3, diméthyl-2-3 butadiène-1-3, butadiène-1-3, pentadiène-1-3) comme par exemple le bis(diisobutylaluminium)1-4 butane, le diméthyl-2-3 bis(diisobutylaluminium)butane, le méthyl-2 bis(diphényl-2 propylaluminium)1-4 butane ou des composés organiques d'aluminium obtenus par addition de ces dioléfines aux monohydrides des composés précédemment mentionnés.

Ces composés répondent à la formule générale :



dans laquelle X représente de préférence un groupe alcoylène ramifié contenant 4 à 20 atomes de carbone et R, R', R'' et R''' représentent des groupes égaux ou différents alcoyle linéaire, alcoyle ramifié, cycloalcoyle, alcoylcyclo-alcoyle, aryle, alcoylaryle,

ou de préférence un groupe alcoylène ramifié lié à un autre atome de l'aluminium.

Dans la préparation du catalyseur, on peut également utiliser les monohalogénures des composés organiques d'aluminium susmentionnés, comme par exemple les monochlorures de bis(méthyl-3 butyl) aluminium, de bis(cyclopentyl-méthyl)aluminium de diphénylaluminium, etc.

Les composés organiques d'aluminium dans lesquels certaines valences de l'aluminium sont saturées par des groupes alcoyle non ramifiés et certains autres par un groupe ayant un fort empêchement stérique au sens indiqué précédemment peuvent également être utilisés.

Dans la préparation de catalyseurs appliqués dans le procédé suivant l'invention, on utilise des composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures, de préférence les halogénures ou oxyhalogénures de vanadium tels que le tétrachlorure de vanadium, le trichlorure de vanadyle ou le tétra bromure de vanadium.

On peut également employer pour la préparation du catalyseur des orthovanadates d'alcoyle et des acylacétonates de vanadium ou de vanadyle, tels que les orthovanadates d'éthyle, de propyle, de butyle, de tertibutyle et d'éthyl-2 hexyle, le triacétylacétonate de vanadium et le diacétylacétonate de vanadyle.

Si l'on utilise pour la préparation de catalyseur des composés de ce dernier type, le composé organique d'aluminium doit contenir un halogène. On peut également utiliser, pour préparer le catalyseur, des alcoxydes halogénés de vanadyle ou des acylacétonates halogénés de vanadyle.

Dans ce cas, on peut utiliser un composé organo-métallique halogéné ou non halogéné.

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 en cas d'utilisation d'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  $\alpha$ -oléfines que l'on peut utiliser à côté de l'éthylène dans le procédé de copolymérisation objet de la présente invention répondent à la formule générale :



dans laquelle R représente un groupe alcoyle contenant 1 à 6 atomes de carbone.

On obtient des résultats particulièrement avantageux en utilisant le propylène ou le butène-1.

Les dioléfines utilisées dans la copolymérisation seront choisies de préférence dans le groupe qui consiste en butadiène, isoprène, pentadiène-1-3 ou hexadiène-1-3, heptadiène-1-3, etc. On obtient

des résultats particulièrement avantageux dans la préparation de copolymères de l'éthylène avec le propylène (ou le butène-1) et le butadiène.

Le procédé de copolymérisation, objet de la présente invention, peut être effectué à des températures comprises entre  $-80^{\circ}$  et  $+125^{\circ}$  C.

Les résultats les meilleurs du point de vue des propriétés du copolymère sont toutefois obtenus lorsqu'on procède à la copolymérisation à des températures inférieures à la température ambiante, de préférence comprises entre  $0^{\circ}$  C et  $-50^{\circ}$  C.

On peut effectuer la copolymérisation en présence d'un solvant hydrocarboné aliphatique, aromatique ou cyclo-aliphatique tel que le butane, le pentane, l'heptane *n*, le cyclohexane, le toluène ou des mélanges de ceux-ci.

On peut obtenir une production particulièrement forte de copolymères si l'on procède à la copolymérisation en l'absence de solvants inertes, à savoir en cas qu'on veuille préparer des terpolymères, en présence d'une solution d'éthylène dans le mélange d' $\alpha$ -oléfines et de dioléfines conjuguées à copolymériser, maintenu à l'état liquide.

Afin d'obtenir des copolymères ayant une composition très homogène, il convient de maintenir entre les concentrations des monomères à copolymériser, présents dans la phase liquide, un rapport constant ou aussi constant que possible durant la copolymérisation.

A cette fin, il peut convenir d'opérer la copolymérisation d'une manière continue en faisant arriver et en extrayant de façon continue le mélange de monomères à composition constante et en opérant à de grandes vitesses d'écoulement. Les composants du catalyseur ou le catalyseur préalablement formé peuvent être introduits de façon continue au cours de la copolymérisation.

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.

Si, au contraire, on procède par charges successives et si l'on prépare le catalyseur en présence de monomères, il faut en exclure les dioléfines, autrement dit il faut préparer le catalyseur en la présence des seuls monomères d'oléfines.

En faisant varier la composition du mélange de monomères, il est possible de faire varier la composition des copolymères dans un intervalle très étendu.

Lorsqu'on obtient des copolymères d'éthylène et d'une ou plusieurs  $\alpha$ -oléfines et de diènes conjugués, il convient en général d'introduire dans les chaînes du polymère des quantités de diène inférieures à 20 % en moles.

Si l'on désire obtenir des copolymères amorphes d'une dioléfine avec l'éthylène et le propylène, il convient de maintenir le rapport entre les concentrations molaires de l'éthylène et du propylène

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 de l'éthylène au butène doit être inférieur ou au plus égal à 1 : 25.

Les copolymères obtenus dans ces conditions apparaissent entièrement amorphes à l'examen aux rayons X.

Quand il s'agit de copolymères avec du butadiène, l'examen à l'infrarouge montre une bande d'absorption aux environs de  $10,35 \mu$  due à un enchaînement trans 1-4 du butadiène. De petites quantités d'insaturation du type vinylique et d'insaturation due à un enchaînement cis 1-4 des unités monomères de butadiène sont également présentes. Suivant la présente invention, on peut obtenir aussi des copolymères d'éthylène ou d'une  $\alpha$ -oléfine supérieure avec une dioléfine conjuguée. Ces copolymères présentent eux aussi une structure très homogène au sens que les unités monomères se suivent avec régularité et uniformité dans la chaîne macromoléculaire et, par conséquent, des insaturations provenant des unités de dioléfines présentes dans la chaîne apparaissent distribuées de manière homogène.

Parmi les copolymères obtenus à partir de monomères appartenant au groupe précédemment mentionné, qui sont particulièrement intéressants, il faut mentionner les copolymères éthylène-butadiène. Ces copolymères peuvent être amorphes ou cristallins, suivant leur teneur en unités monomères d'éthylène.

Ils ne présentent pas la cristallinité de type polyéthylénique jusqu'à une teneur en éthylène de 70 % en moles, tandis que les copolymères qui ont une teneur en unités d'éthylène plus élevée sont cristallins.

Les copolymères amorphes sont particulièrement intéressants, puisque par vulcanisation ils fournissent des élastomères ayant de bonnes propriétés mécaniques.

L'analyse à l'infrarouge des copolymères éthylène-butadiène obtenus par le procédé suivant l'invention révèle la présence de doubles liaisons internes dues à l'enchaînement 1-4 des unités de butadiène et elle révèle en même temps la présence de successions méthyléniques (bandes comprises entre  $13,0$  et  $13,8 \mu$ ). De petites quantités d'insaturation du type vinylique sont également présentes.

Les copolymères obtenus par le procédé suivant l'invention sont essentiellement linéaires en ce sens qu'ils ont un comportement viscosimétrique semblable à celui d'autres copolymères linéaires connus. Ils ont un grand poids moléculaire déterminé par viscosimétrie, qui dépasse 20 000, ce qui correspond à une viscosité intrinsèque supérieure à 0,5 déterminée dans le tétrahydronaphtalène à  $135^{\circ}$  C ou dans le toluène à  $30^{\circ}$  C. Les copolymères bruts obtenus peuvent être vulcanisés par les procédés normalement utilisés pour les caoutchoucs non

saturés et ils conservent des caractéristiques de résistance élevée au vieillissement et à l'oxydation qui sont particulières aux élastomères consistant en copolymères essentiellement saturés.

Par la mise en œuvre du procédé suivant l'invention, il est par conséquent possible de produire de nouveaux copolymères bruts ayant des propriétés élastomères extrêmement intéressantes et vulcanisables par les moyens habituels de l'industrie du caoutchouc. Ces copolymères peuvent également être utilisés pour la préparation de mélanges avec du caoutchouc naturel ou du caoutchouc synthétique. Les élastomères obtenus par vulcanisation des copolymères suivant l'invention peuvent être utilisés avec avantage, en raison de leurs très bonnes propriétés mécaniques, pour la préparation d'articles divers tels que feuilles, tuyaux, etc.

*Exemple 1.* — L'appareil de réaction consiste en un tube d'essai en verre de 750 cm<sup>3</sup>, d'un diamètre de 5,5 cm, pourvu d'un tube pour l'introduction des gaz, d'un agitateur mécanique et d'une enveloppe à thermomètre. L'échappement se fait par un serpentin de refroidissement refroidi à — 35 °C au moyen d'un mélange méthanol-CO<sub>2</sub>. Le tube d'introduction de gaz atteint le fond du récipient et se termine par un diaphragme poreux (diamètre 3,5 cm).

L'appareil étant maintenu — 20 °C, on introduit 350 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* anhydre; ensuite on sature ce solvant à — 20 °C en y faisant passer un mélange contenant du propylène et de l'éthylène dans le rapport molaire de 4 : 1 avec un débit de 100 litres normaux par heure.

En même temps, par un autre tube d'entrée, on fait circuler du butadiène avec un débit de 100 litres normaux par heure.

Entre temps, on prépare le catalyseur à la température de — 20 °C en mélangeant une solution de 4 millimoles de VCl<sub>4</sub> dans 30 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* avec 10 millimoles de méthyl-2 bis(diisobutylaluminium) 1-4 butane.

On introduit ensuite le catalyseur dans l'appareil de réaction, environ une minute après l'avoir préparé. On fait arriver le mélange éthylène-propylène de manière continue avec un débit de 100 litres normaux par heure et du butadiène avec un débit de 10 litres normaux par heure.

On arrête la réaction quarante-cinq minutes après l'introduction du catalyseur en ajoutant 20 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,4 g d'antioxydant (phényl β naphthylamine).

On purifie le produit par des traitements répétés en atmosphère d'azote par l'acide chlorhydrique étendu d'eau et par l'eau.

Ensuite on fait coaguler complètement le produit avec un mélange acétone-méthanol en excès.

Le produit séché sous vide consiste en 10 g d'un solide blanc ayant un aspect caoutchouteux et

apparaissant complètement amorphe à l'examen aux rayons X.

Dans le spectre infra-rouge de ce produit, on trouve une bande due à la présence de doubles liaisons internes attribuables aux unités monomères de butadiène polymérisées avec un enchaînement 1-4. De petites quantités d'insaturation de type vinylique (bandes à 11 μ) sont également présentes.

On mélange dans un mélangeur à cylindres de laboratoire 100 parties en poids du terpolymère 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 tétraméthylthiuram et 0,5 partie de mercaptobenzothiazole.

Le mélange ainsi obtenu est vulcanisé à la presse pendant trente minutes à 150 °C et l'on obtient une feuille vulcanisée ayant les propriétés suivantes (déterminées conformément à la norme ASTM D 412/51T) :

Résistance à la traction : 58 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement à la rupture : 900 %;

Module à 300 % d'allongement : 10 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement permanent à la rupture : 28 %.

*Exemple 2.* On procède à l'opération dans les mêmes conditions de l'exemple 1. On introduit 0,175 moles (15 cm<sup>3</sup>) de butadiène dans l'appareil de réaction, contenant 350 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* saturé à la température de — 20 °C avec un mélange gazeux propylène-éthylène dans le rapport de 4 : 1.

On prépare le catalyseur comme on l'a décrit à l'exemple 1. Quatorze minutes après le commencement de la polymérisation, on ajoute une quantité de catalyseur égale à la quantité initialement introduite.

Au bout de cinquante minutes, on arrête la réaction en ajoutant 20 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,4 g d'antioxydant (phényl β naphthylamine). Le produit, purifié et isolé comme on l'a décrit à l'exemple 1, représente 11 g d'un produit blanc caoutchouteux qui est amorphe à l'examen aux rayons X.

Il a une viscosité intrinsèque, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C, de 1,8 et est complètement extractible à l'hexane *n* bouillant.

Dans le spectre infra-rouge de ce produit se trouve une bande d'insaturation à 10,35 μ due à l'enchaînement trans 1,4 des unités de butadiène.

En se fondant sur l'examen du spectre infra-rouge, on peut conclure que ce terpolymère contient environ 4 % en poids de butadiène polymérisé avec un enchaînement trans 1-4.

Le rapport molaire propylène/méthylène est d'environ 1,5 : 1. On mélange dans un mélangeur à cylindres de laboratoire 100 parties en poids du terpolymère 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 tétraméthylthiuram et 0,5 partie de mercaptobenzothiazole.

Ce mélange est ensuite vulcanisé à la presse à 150 °C pendant trente minutes; à l'aide de la feuille vulcanisée on prépare des échantillons pour procéder aux essais conformes à la norme ASTM D 412/51T; on obtient les valeurs suivantes, déterminées à 25 °C :

Résistance à la traction : 48,6 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement à la rupture : 580 %;

Module à 300 % d'allongement : 17 kg/cm;

Allongement permanent à la rupture : 20 %.

*Exemple 3.* — On procède à l'essai dans les conditions de l'exemple 1, mais on utilise pour la phase caoutchouteuse en circulation un rapport molaire propylène-éthylène de 3 : 1.

On introduit 0,2 mole (17 cm<sup>3</sup>) de butadiène dans l'appareil de réaction contenant 350 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* saturé à la température de — 20 °C avec un mélange gazeux propylène-éthylène dans le rapport 3 : 1.

On prépare le catalyseur comme on l'a décrit à l'exemple 1. Dix-huit minutes après le commencement de la polymérisation, on ajoute une quantité de catalyseur égale à celle qui a été initialement introduite.

Au bout de quarante-cinq minutes, on arrête la réaction en ajoutant 20 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,4 g d'antioxydant (phényl β naphthylamine).

Le produit, purifié et isolé comme on l'a décrit à l'exemple 1, consiste en 13 g d'un produit blanc caoutchouteux qui est amorphe à l'examen aux rayons X.

Dans le spectre infra-rouge de ce produit se trouve une bande d'insaturation à 10,35 μ. En se fondant sur l'examen du spectre infra-rouge, on peut conclure que ce terpolymère contient environ 3,5 % en poids de butadiène polymérisé avec un enchaînement trans 1-4. Le rapport molaire propylène/éthylène est d'environ 1 : 1.

On mélange dans un mélangeur à cylindres de laboratoire 100 parties en poids du terpolymère 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 tétraméthylthiuram et 0,5 partie de mercaptobenzothiazole.

Le mélange obtenu est vulcanisé à la presse à 150 °C pendant trente minutes et l'on obtient une feuille vulcanisée ayant les propriétés suivantes :

Résistance à la traction : 57,5 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement à la rupture : 560 %;

Module à 300 % d'allongement : 20,5 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement permanent à la rupture : 24 %.

*Exemple 4.* — On opère l'essai dans les conditions de l'exemple 3. On introduit 0,175 mole (15 cm<sup>3</sup>) de butadiène dans l'appareil de réaction contenant 350 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* saturé à la température de

— 20 °C avec un mélange gazeux propylène-éthylène dans le rapport molaire 3 : 1.

On prépare le catalyseur comme on l'a décrit à l'exemple 1. Treize minutes après l'introduction du catalyseur, on ajoute à nouveau 0,058 mole (5 cm<sup>3</sup>) de butadiène. Au bout de quinze minutes, on introduit une quantité de catalyseur égale à la quantité initiale. Au bout de trente-cinq minutes, on ajoute encore 0,058 mole (5 cm<sup>3</sup>) de butadiène.

On arrête la réaction quarante-cinq minutes après son commencement, en introduisant 20 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,4 g de phényl β naphthylamine.

Le produit, purifié et isolé comme on l'a décrit à l'exemple 1, consiste en 14 g d'un produit blanc caoutchouteux qui est amorphe à l'examen aux rayons X.

Dans le spectre infra-rouge de ce produit, une bande d'insaturation est présente à 10,35 μ.

On mélange dans un mélangeur à cylindres de laboratoire 100 parties en poids du terpolymère 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 tétraméthylthiuram et 0,5 partie de mercaptobenzothiazole.

Le mélange est ensuite vulcanisé à la presse à 150 °C pendant trente minutes.

La feuille vulcanisée a les propriétés suivantes, déterminées comme dans les exemples précédents :

Résistance à la traction : 41,6 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement à la rupture : 600 %;

Module à 300 % d'allongement : 16,4 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement permanent à la rupture : 20 %.

*Exemple 5.* — On introduit 350 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* anhydre et 15 cm<sup>3</sup> de butadiène liquide dans l'appareil de réaction décrit à l'exemple 1, maintenu à — 20 °C, et on y fait ensuite circuler un mélange propylène-éthylène dans le rapport molaire de 3 : 1, à un débit de 100 litres normaux par heure.

On prépare le catalyseur à la température de — 20 °C par mélange d'une solution de 4 millimoles de VCl<sub>4</sub> dans 30 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* avec 12 millimoles de tris(méthyl-3 butyl) aluminium. On introduit le catalyseur dans l'appareil de réaction environ une minute après sa préparation. On fait arriver de façon continue le mélange éthylène-propylène à un débit de 100 litres normaux par heure.

Vingt-et-une minutes après l'addition du catalyseur, on arrête la réaction en ajoutant 30 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,2 g de phényl β naphthylamine. Le produit est purifié et isolé comme décrit à l'exemple 1.

On obtient 5,5 g d'un 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 de ce produit se trouvent des bandes dues à la présence d'unités

de butadiène ayant un enchaînement trans 1-4.

En se fondant sur le spectre infra-rouge, on peut conclure que ce terpolymère contient environ 10 % en poids de butadiène polymérisé avec un enchaînement trans 1-4.

Le rapport molaire propylène-éthylène est d'environ 1,3 : 1.

On vulcanise le terpolymère à l'aide du même mélange et dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1. Le produit vulcanisé possède les propriétés suivantes :

Résistance à la traction : 42 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement à la rupture : 590 %;

Module à 300 % d'allongement : 13 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement permanent à la rupture : 27 %.

*Exemple 6.* — On procède à l'essai comme dans l'exemple 5, mais au lieu de tris(méthyl-3 butyl) aluminium on utilise 10 millimoles de diisobutyl monocyclopentyl méthyl aluminium pour la préparation du catalyseur.

Après polymérisation pendant quarante-trois minutes, on procède à la purification et à l'isolement comme on l'a décrit à l'exemple 1 et l'on obtient 5,6 g de terpolymère éthylène-propylène-butadiène qui est amorphe à l'examen aux rayons X.

A l'examen infra-rouge, il présente environ 4 % en poids de butadiène avec un enchaînement trans 1-4, le rapport molaire propylène/éthylène est d'environ 1,2 : 1.

Le produit, vulcanisé comme on l'a décrit à l'exemple 1, donne une feuille vulcanisée ayant les propriétés suivantes :

Résistance à la traction : 37,5 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement à la rupture : 380 %;

Module à 300 % d'allongement : 15 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement permanent à la rupture : 22 %.

*Exemple 7.* — On effectue l'essai en opérant comme à l'exemple 5, mais en utilisant 10 millimoles de tris(diméthyl-1-2 cyclopentylméthyl) aluminium au lieu de tris(méthyl-3 butyl) aluminium.

Après polymérisation pendant onze minutes, on obtient 6 g de produit amorphe solide ayant l'aspect d'un élastomère non vulcanisé.

On le vulcanise comme on l'a décrit à l'exemple 1 et l'on obtient une feuille vulcanisée ayant les propriétés suivantes :

Résistance à la traction : 50 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement à la rupture : 520 %;

Module à 300 % d'allongement : 14 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement permanent à la rupture : 20 %.

*Exemple 8.* — On introduit 350 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* anhydre et 25 cm<sup>3</sup> de butadiène dans l'appareil de réaction décrit à l'exemple 1, maintenu à — 20 °C.

On forme le catalyseur d'avance à — 20 °C et l'on utilise pour cela 8 millimoles de tétrachlorure de vanadium et 24 millimoles de tris (phényl-2 propyl) aluminium.

Après polymérisation pendant quarante-cinq minutes, on obtient 3,35 g d'un produit solide, amorphe à l'examen aux rayons X, ayant une viscosité intrinsèque, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C, de 2,3.

L'examen à l'infra-rouge montre que le copolymère contient 3 % en poids de butadiène avec un enchaînement trans 1-4 et que le rapport molaire propylène/éthylène est d'environ 1,2 : 1.

On le vulcanise avec le même mélange que celui décrit à l'exemple 1. Le produit vulcanisé présente les propriétés suivantes :

Résistance à la traction : 50,5 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement à la rupture : 600 %;

Module à 300 % d'allongement : 13,5 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement permanent à la rupture : 18 %.

*Exemple 9.* — On procède à l'essai en opérant comme à l'exemple 5, mais en utilisant 10 millimoles de bis(isobutylaluminium)1-4 butane au lieu de tris(méthyl-3 butyl) aluminium pour la préparation du catalyseur. La polymérisation se fait en quarante minutes et à la fin on obtient 4,6 g d'un produit amorphe solide ayant une viscosité intrinsèque de 2,1.

L'examen à l'infra-rouge montre que le terpolymère contient 2 % en poids d'unités de butadiène ayant un enchaînement trans 1-4.

Le rapport molaire propylène/éthylène dans le terpolymère est d'environ 1,3 : 1.

On vulcanise le terpolymère à l'aide du même mélange qu'à l'exemple 1, ce qui donne une feuille ayant les propriétés suivantes :

Résistance à la traction : 37 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement à la rupture : 580 %;

Module à 300 % d'allongement : 10 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement permanent à la rupture : 20 %.

*Exemple 10.* — On effectue l'essai en opérant comme à l'exemple 5, mais en utilisant 10 millimoles de diméthyl-2-3 bis (diisobutylaluminium)1-4 butane au lieu de tris(méthyl-3 butyl) aluminium pour la préparation du catalyseur.

La polymérisation se poursuit pendant douze minutes et l'on obtient 4 g d'un produit solide, amorphe à l'examen aux rayons X. L'examen à l'infra-rouge révèle la présence de 5 % en poids d'unités de butadiène à enchaînement trans 1-4.

Le rapport molaire propylène/éthylène dans le ter-polymère est d'environ 1,5 : 1. On procède à la vulcanisation à l'aide du mélange et selon les modalités décrits à l'exemple 1.

Le produit vulcanisé présente les propriétés suivantes :

Résistance à la traction : 50 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement à la rupture : 600 %;

Module à 300 % d'allongement : 10 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement permanent à la rupture : 17 %.

*Exemple 11.* — On procède comme à l'exemple 5, mais à la place de tris(méthyl-3 butyl) aluminium

on utilise 12 millimoles du produit que l'on obtient en faisant réagir l'isoprène avec un composé obtenu par chauffage de méthyl-2 bis(diisobutyl-aluminium) 1-4 butane à 100 °C sous vide (chauffage qui détermine le développement d'une mole d'isobutène par atome-gramme d'aluminium).

On poursuit la polymérisation pendant vingt-quatre minutes.

On obtient 2,9 g d'un produit solide, amorphe, ayant une viscosité intrinsèque, déterminée dans le tétrahydronaphtalène à 135 °C, de 2,2. Le produit vulcanisé présente les propriétés suivantes :

- Résistance à la traction : 47,2 kg/cm<sup>2</sup>;
- Allongement à la rupture : 405 %;
- Module à 300 % d'allongement : 15 kg/cm<sup>2</sup>;
- Allongement permanent à la rupture : 18 %.

*Exemple 12.* — On procède comme à l'exemple 5, mais à la place de tris (méthyl-3 butyl) aluminium on utilise 12 millimoles du produit que l'on obtient en faisant réagir du diméthyl-2-3 butadiène avec le composé obtenu par chauffage de diméthyl-2-3 bis (diisobutylaluminium) 1-4 butane à 100 °C sous vide (chauffage qui détermine le développement d'une mole d'isobutène par atome-gramme d'aluminium).

On effectue la polymérisation pendant onze minutes.

On obtient 5 g d'un produit solide qui est amorphe à l'examen aux rayons X et à l'aspect d'un élastomère non vulcanisé. L'examen à l'infrarouge révèle la présence de 6 % en poids d'unités de butadiène polymérisées avec un enchaînement trans 1-4. Le rapport propylène/éthylène est d'environ 1 : 1.

On effectue la vulcanisation comme on l'a décrit à l'exemple 1. Le produit vulcanisé présente les propriétés suivantes :

- Résistance à la traction : 31 kg/cm<sup>2</sup>;
- Allongement à la rupture : 520 %;
- Module à 300 % d'allongement : 14 kg/cm<sup>2</sup>;
- Allongement permanent à la rupture : 23 %.

*Exemple 13.* — On introduit 350<sup>3</sup> d'heptane *n* anhydre dans l'appareil de réaction décrit à l'exemple 1, maintenu à — 20 °C, puis on les sature en faisant circuler un mélange gazeux propylène-éthylène dans le rapport molaire de 3 : 1 avec un débit de 100 litres normaux par heure.

On introduit ensuite environ 15 cm<sup>3</sup> de butadiène liquide.

On prépare le catalyseur à la température de — 20 °C en atmosphère d'azote, en mélangeant une solution de 4 millimoles de trichlorure de vanadyle dans 20 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* avec une solution de 10 millimoles de méthyl-2 bis (diisobutylaluminium) 1-4 butane dans 20 cm<sup>3</sup> d'heptane *n*.

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

On fait entrer et on prélève de façon continue le mélange gazeux propylène/éthylène au débit de 100 litres normaux par heure.

Seize minutes après l'addition du catalyseur, on arrête la réaction en ajoutant 20 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,2 g de phényl-β-naphtylamine. On purifie le produit et on l'isole comme on l'a décrit à l'exemple 1. Après dessiccation sous vide, on obtient 4,5 g de produit solide, amorphe à l'examen aux rayons X, ayant l'aspect d'un élastomère non vulcanisé.

Dans le spectre infra-rouge de ce produit on trouve des bandes dues à la présence d'unités de butadiène ayant un enchaînement trans 1-4.

En se fondant sur le spectre infra-rouge, on peut conclure que ce terpolymère contient environ 5,5 % en poids de butadiène polymérisé avec un enchaînement trans 1-4.

Le rapport molaire propylène/éthylène est d'environ 1 : 1.

On mélange dans un mélangeur à cylindres de laboratoire 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 tétraméthylthiuram et 0,5 partie de mercaptobenzothiazole.

Le mélange obtenu est vulcanisé à la presse à 150 °C pendant trente minutes, ce qui fournit une feuille vulcanisée ayant les propriétés suivantes :

- Résistance à la traction : 50 kg/cm<sup>2</sup>;
- Allongement à la rupture : 860 %;
- Module à 300 % d'allongement : 13 kg/cm<sup>2</sup>;
- Allongement permanent à la rupture : 26 %.

*Exemple 14.* — On introduit 95 g de butadiène dans un autoclave de 600 cm<sup>3</sup> préalablement désaéré et on élève la pression à 8 atm. au moyen d'éthylène.

On forme le catalyseur d'avance dans un flacon de 100 cm<sup>3</sup> en atmosphère d'azote, par mélange d'une solution de 4 millimoles de tétrachlorure de vanadium dans 20 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* anhydre avec une solution de 10 millimoles de méthyl-2 bis (diisobutylaluminium) 1-4 butane dans 20 cm<sup>3</sup> 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 contrepression d'azote. La pression dans l'autoclave atteint une valeur de 13 atm. et la température commence à s'élever lentement à partir de la valeur ambiante.

On laisse diminuer la pression jusqu'à 12 atm. et on la maintient à cette valeur en introduisant de l'éthylène.

La température recommence à monter et lorsqu'elle atteint 65 °C, on arrête la réaction par addition de 20 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,2 g de phényl-β-naphtylamine.

On ventile l'autoclave et on l'ouvre, puis on purifie le produit par des traitements successifs en atmosphère

phère d'azote par l'acide chlorhydrique étendu d'eau et par l'eau.

On obtient 15 g d'un produit blanc solide qui est amorphe à l'examen aux rayons X. L'examen à l'infra-rouge montre qu'il existe des bandes dues à la présence de doubles liaisons internes attribuables aux unités de butadiène polymérisées avec un enchaînement 1-4 et des bandes situées entre 13,4 et 13,8  $\mu$  dues à la présence de successions méthyléniques.

*Exemple 15.* — L'appareil de réaction consiste en un cylindre de verre d'une capacité de 750 cm<sup>3</sup> et d'un diamètre de 5,5 cm, pourvu d'un tube d'introduction de gaz, d'un agitateur mécanique et d'une enveloppe à thermomètre. Les gaz sortent à travers un serpentin refroidi à — 35 °C au moyen d'un mélange méthanol-CO<sub>2</sub>. Le tube pour l'introduction des gaz atteint le fond du cylindre et se termine par un diaphragme poreux (diamètre de 3,5 cm).

On maintient l'appareil à — 20 °C et on introduit 140 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* anhydre et 90 cm<sup>3</sup> de butadiène 1-3 liquide.

Par le tube d'introduction des gaz, on fait passer lentement un mélange équimoléculaire gazeux d'éthylène radio-actif et d'azote circulant au débit de 30 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 VCl<sub>4</sub> dans 30 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* et de 5 millimoles de tris (méthyl-3 butyl) aluminium. On introduit le catalyseur dans l'appareil de réaction environ une minute après l'avoir préparé.

On fait arriver de façon continue le mélange éthylène-azote à un débit de 30 litres normaux par heure. Trente minutes après l'introduction du catalyseur, on interrompt la réaction en ajoutant 20 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,2 g d'antioxydant (phényl- $\beta$ -naphthylamine).

On purifie le produit en le traitant plusieurs fois en atmosphère d'azote par l'acide chlorhydrique étendu d'eau et par l'eau.

Enfin, on fait coaguler le produit complètement dans un mélange acétone-méthanol en excès.

Le produit, après dessiccation sous vide, consiste en 10 g d'un solide blanc ayant un aspect caoutchouteux et apparaissant totalement amorphe à l'examen aux rayons X. L'examen radiochimique révèle une teneur en éthylène de 35 % en moles.

Dans le spectre infra-rouge du produit, il y a des bandes dues à la présence de doubles liaisons internes attribuables aux unités monomères polymérisées avec un enchaînement 1-4 et des bandes à 13,4 et 13,8  $\mu$  dues à la présence de successions méthyléniques.

De petites quantités d'insaturations de type vinylique (bande à 11 $\mu$ ) sont également présentes.

On mélange dans un mélangeur à cylindres de

laboratoire 100 parties en poids de copolymère éthylène-butadiène avec 1 partie de phényl- $\beta$ -naphthylamine, 2 parties d'acide laurique, 5 parties d'oxyde de zinc, 2 parties de soufre, 1 partie de bisulfure de tétraméthylthioram et 0,5 partie de mercapto-benzothiazole.

Le mélange obtenu est vulcanisé à la presse à 150 °C pendant trente minutes et l'on obtient une feuille vulcanisée ayant les propriétés suivantes (déterminées selon la norme ASTM D 412/51 T) :

Résistance à la traction : 45 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement à la rupture : 400 %;

Module à 300 % d'allongement : 14 kg/cm<sup>2</sup>;

Allongement permanent à la rupture : 17 %.

*Exemple 16.* — On introduit 140 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* anhydre et 90 cm<sup>3</sup> de butadiène liquide dans l'appareil décrit à l'exemple 15.

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

On prépare le catalyseur séparément en atmosphère d'azote à la température de — 20 °C par mélange d'une solution de 2 millimoles de VCl<sub>4</sub> dans 30 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* et de 5 millimoles de méthyl-2 bis(diisobutylaluminium)-1-4-butane.

On introduit le catalyseur dans l'appareil de réaction à peu près une minute après l'avoir préparé. On fait arriver de façon continue de l'éthylène au débit de 80 litres normaux par heure.

Trente minutes après l'introduction du catalyseur, on arrête la réaction en ajoutant 20 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,2 g d'un antioxydant (phényl- $\beta$ -naphthylamine).

On purifie et on isole le produit comme on l'a décrit à l'exemple 15. Ce produit, une fois desséché sous vide, consiste en 14 g d'un solide blanc.

L'analyse radiochimique révèle une teneur en éthylène de 83 % en moles. L'examen aux rayons X révèle la présence de bandes de cristallinité dues à de longues successions méthyléniques.

Dans le spectre infra-rouge du produit se trouvent des bandes dues à la présence de doubles liaisons internes attribuables aux unités monomères de butadiènes polymérisées avec un enchaînement 1-4 et des bandes situées entre 13,4 et 13,8  $\mu$  dues à la présence de successions méthyléniques.

De petites quantités d'insaturations de type vinylique sont également présentes (bande à 11  $\mu$ ).

*Exemple 17.* — On introduit 360 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* anhydre et 40 cm<sup>3</sup> d'isoprène dans l'appareil décrit à l'exemple 1, maintenu à — 20 °C. Par le tube d'entrée de gaz on introduit un mélange gazeux propylène-éthylène dans le rapport molaire de 2 : 1 et on le fait circuler au débit de 200 litres normaux par heure. On forme le catalyseur d'avance dans un flacon de 100 cm<sup>3</sup> par réaction à — 20 °C en atmosphère d'azote, dans 30 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* anhydre, de 4 millimoles de tétrachlorure de vana-

dium et de 12 millimoles de méthyl-2-bis (diisobutyl-aluminium)-1-4-butane. Le catalyseur ainsi formé d'avance est siphonné dans le réacteur par pression d'azote. Le mélange gazeux éthylène-propylène est alors introduit et prélevé de façon continue au débit de 400 litres normaux par heure. Vingt minutes après le commencement de la réaction, on arrête celle-ci par addition de 20 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,1 g de phényl β naphtylamine.

On purifie et on isole le produit 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 présente 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 μ).

On vulcanise le terpolymère éthylène-propylène-isoprène par le même procédé et la même recette qu'à l'exemple 1.

La feuille vulcanisée obtenue a les propriétés suivantes :

- Résistance à la traction : 37 kg/cm<sup>2</sup>;
- Allongement à la rupture : 900 %;
- Module à 300 % : 0 kg/cm<sup>2</sup>.

*Exemple 18.* — On introduit 350 cm<sup>3</sup> d'heptane *n* anhydre et 15 cm<sup>3</sup> de butadiène dans l'appareil décrit à l'exemple 1. Par le tube d'entrée de gaz, on introduit un mélange gazeux propylène-éthylène au rapport molaire de 4 : 1 et on le fait circuler au débit de 20 litres normaux par heure. On forme le catalyseur d'avance dans un flacon de 100 cm<sup>3</sup> maintenu à — 20 °C en atmosphère d'azote par réaction, dans 30 cm<sup>3</sup> de toluène anhydre, de 2,8 millimoles de triacétylacétate de vanadium et de 14 millimoles de méthyl-2-bis-(chlorisobutylaluminium)-1-4-butane.

Le catalyseur ainsi préparé est siphonné dans le réacteur par pression d'azote. Le mélange gazeux éthylène-propylène est ensuite introduit et prélevé de façon continue, au débit de 200 litres normaux par heure. Une heure après son commencement, la réaction est interrompue par addition de 10 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,1 g de phényl-β-naphtylamine. On purifie et on isole le produit comme on l'a décrit à l'exemple 1. Après dessiccation sous vide, on obtient 4 g de produit solide qui est amorphe à l'examen aux rayons X, complètement soluble dans l'heptane *n* bouillant et présente l'aspect d'un élastomère non vulcanisé.

L'examen à l'infra-rouge montre la présence de 2 % de butadiène polymérisé avec un enchaînement trans 1-4. Le rapport molaire éthylène-propylène est d'environ 1 : 1.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé pour préparer des copolymères

vulcanisables, essentiellement linéaires, de poids moléculaire élevé, par polymérisation d'une dioléfine conjuguée avec un ou plusieurs monomères choisis 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 des monomères en présence d'un système catalytique préparé à partir de composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures et de composés organiques d'aluminium dans lesquels au moins une valence de l'aluminium est saturée par un groupe organique ayant un fort empêchement stérique, au moins une valence du vanadium et/ou une des valences restantes de l'aluminium étant saturée par un atome d'halogène;

b. On utilise dans la préparation du catalyseur les dérivés organométalliques de l'aluminium dans lesquels toutes les valences de l'aluminium sont saturées par des groupes organiques présentant un fort empêchement stérique;

c. On utilise dans la préparation du catalyseur des dérivés organométalliques de l'aluminium dans lesquels deux valences de l'aluminium sont saturées par un groupe organique présentant un fort empêchement stérique, la valence restante étant saturée par un atome d'halogène;

d. On utilise dans la préparation du catalyseur des dérivés organométalliques de l'aluminium dans lesquels au moins une des valences de l'aluminium est saturée par un groupe présentant un fort empêchement stérique, les valences restantes étant saturées par des radicaux alcoyle ayant un faible empêchement stérique et/ou par des atomes d'halogène;

e. On choisit les composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures dans la classe qui comprend les halogénures, oxyhalogénures et acétylacétates de vanadium, les acétylacétates, alcoyles halogénés et acétylacétates halogénés de vanadyle et les orthovanadates d'alcoyle;

f. On choisit les composés du vanadium solubles dans les hydrocarbures dans la classe qui comprend les orthovanadates d'éthyle, de propyle, de méthyle, de tertiobutyle et d'éthyl-2-hexyle, le triacétylacétate de vanadium, le diacétylacétate de vanadyle, les acétylacétates halogénés de vanadyle, le tétrachlorure de vanadium, le tétrabromure de vanadium, le trichlorure de vanadyle;

g. Les composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures sont choisis dans la classe qui consiste en orthovanadates d'alcoyle, en acétylacétates de vanadium et en acétylacétates de vanadyle;

h. 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;

i. Les composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures que l'on utilise pour la préparation du catalyseur sont choisis dans la classe qui com-

prend les halogénures de vanadyte et les acylacétonates de vanadyte;

*j.* Le rapport molaire du composé d'aluminium au composé de vanadium varie alors entre 1 : 1 et 10 : 1, de préférence entre 2 : 1 et 5 : 1;

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

*l.* On effectue la copolymérisation en présence de solvants hydrocarbonés choisis dans la classe qui comprend les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques et les mélanges de ceux-ci;

*m.* On effectue la copolymérisation en présence de solvants hydrocarbonés choisis dans la classe qui comprend le butane, le pentane, l'heptane *n.*, le toluène, le xylène et des mélanges de ceux-ci;

*n.* On procède à la polymérisation en l'absence de solvants inertes, en utilisant les monomères à l'état liquide;

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

*p.* On prépare le système catalytique en présence des monomères d'oléfines;

*q.* On procède à la polymérisation de manière continue, en ajoutant périodiquement ou de façon continue les composants du catalyseur au système et en maintenant constant le rapport entre les concen-

trations des monomères dans la phase liquide;

*r.* On polymérise un mélange de monomères consistant en éthylène, propylène et butadiène 1-3;

*s.* Dans ce cas, le rapport entre la concentration en éthylène et la concentration en  $\alpha$ -oléfine dans le liquide en réaction est inférieur ou au plus égal à 1 : 4.

2° Les copolymères amorphes vulcanisables d'une dioléfine conjuguée avec l'éthylène et une  $\alpha$ -oléfine supérieure, les copolymères amorphes vulcanisables de butadiène 1-3 avec l'éthylène et le propylène et tous autres copolymères, en particulier des copolymères contenant moins de 20 % en mols de diène, préparés par le procédé suivant 1°, et les élastomères qui résultent de leur vulcanisation et qui sont remarquables par un allongement permanent à la rupture inférieur à 30 % et un module à 300 % d'allongement inférieur à 30 kg/cm<sup>2</sup>;

3° Les articles semi-ouvrés, les articles finis et, en particulier, les feuilles et les tuyaux formés par des élastomères suivant 2°.

Société dite : MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA  
E CHIMICA

Par procurations :

KRASA, MANTELET & C<sup>ie</sup>