

297

U. 404/E

ROYAUME DE BELGIQUE

N° 638.490



Classification Internationale :
C 03 f
Brevet mis en lecture le :
- 3-2-1964

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES  
ET DE L'ÉNERGIE

**BREVET DE PERFECTIONNEMENT**

Le Ministre des Affaires Economiques et de l'Energie,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;*

*Et la Convention à l'un post de l'Union de la Propriété Industrielle;*

*Vu le procès-verbal dressé le 10 octobre 1963 à 15 h. 45*

au greffe du Gouvernement provincial du Brabant;

**ARRÊTE:**

Article 1. — Il est délivré à la société: **MONTECATINI Società Generale**  
 par l'**Industria Mineraria e Chimica**,  
 1-2, Largo Guido Donegani, Milan (Italie),  
 repr. par l'Office Parete (Fred. Maes) à Bruxelles,

un brevet de perfectionnement pour : Copolymères oléfiniques élastomères  
 et procédé pour leur préparation,  
 (Inv. MM. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori et G. Sartori),  
 brevetés en sa faveur le 16 octobre 1962 sous le n° 623.698;  
 perfectionnement qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une  
 demande de brevet déposée en Italie le 11 octobre 1962.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
 périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit  
 de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurent joint un des doubles de la spécification de l'invention  
 (mémoire descriptif) et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
 de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 octobre 1963.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :  
Le Directeur Général,

J. HAMELS.

1962 - Belg. E. Myrmanet & Pils

638496

"U.404/e"

MEMOIRE DESCRIPTIF

à l'appui d'une demande de

BREVET DE 3<sup>me</sup> PERFECTIONNEMENT

au Brevet Principal N° 623.698, du 16 octobre 1962

pour

"Copolymères oléfiniques élastomères

et procédé pour leur préparation"

par

la Société: MONTECATINI Società Generale per l'Industria  
Mineraria e Chimica, 1-2, Largo Guido Donegani, MILAN, Italie

----

Priorité d'une demande de brevet déposée en ITALIE

le 11 octobre 1962, sous N° 20006/62

--

Inventeurs

Giulio Natta, Giorgio Mazzanti

Alberto Valvassori, Guido Sartori

-

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de copolymères linéaires, amorphes et à poids moléculaire élevé d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures avec des monomères hydrocarbonés, contenant deux ou plusieurs insaturations.

Dans le brevet principal n° 623.698, on a décrit la préparation de copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfines supérieures avec des polyènes monocycliques non-conjugués ou des alcoyl-polyènes.

Ces copolymères étaient obtenus avec des catalyseurs agissant par un mécanisme coordonné anionique et préparés à partir de composés métalliques de transition, en particulier des composés de vanadium et des composés organo-métalliques de métaux des groupes I, II et III ou des composés organo-métalliques complexes de métaux des groupes I et III du tableau périodique, dans lesquels les valences du métal étaient saturées par des groupes organiques, des atomes d'halogène ou aussi des atomes d'oxygène fixés à un groupe organique.

Suivant la présente invention, on a trouvé que l'on peut également obtenir les copolymères précités lorsque, pour la préparation du catalyseur, on emploie des hydrures des métaux des groupes I, II et III ou des hydrures complexes des métaux des groupes I et III du tableau périodique au lieu des composés organo-métalliques précités.

Parmi ces composés, il y a, par exemple: l'hydrure de lithium, les hydrures d'alcoyl-aluminium, les halohydrures d'aluminium, les hydrures d'alcoyl-lithium-aluminium, l'hydrure de lithium-aluminium, l'hydrure de zinc et l'hydrure de calcium.

Comme exemples de ces composés, on peut citer les suivants: le nonhydrure de diéthylaluminium, le monohydrure de diisobutylaluminium, le dihydrure de monoéthylaluminium, le

dihydrure de diisobutyl-lithium-aluminium, le chlorhydrure d'aluminium.

Ensemble avec ces composés, on utilise, de préférence, des composés de vanadium pour la préparation du catalyseur.

Afin d'obtenir des copolymères ayant une composition fortement homogène, il est recommandable d'employer, pour la préparation du catalyseur, des composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures.

C'est pourquoi on emploie des halogénures et des oxyhalogénures de vanadium (comme par exemple  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ ,  $VBr_4$ ), de même que des composés où au moins une des valences du métal est saturée par un hétéro-atome (en particulier l'oxygène ou l'azote), lié à un groupe organique, comme par exemple le triacétyl-acétonate et le tribenzyl-acétonate de vanadium, le vanadyl-diacétyl-acétonate, l'acéto-acétyl-acétonate, les triacétoates et les halo-alcooates, les tétrahydrofurates, les éthers, les aminates, les pyridinates et les quinolates de tri- et tétrachlorure de vanadium ainsi que de trichlorure de vanadyle.

On peut également employer des composés de vanadium insolubles dans les hydrocarbures et choisis parmi les sels organiques, comme par exemple le tribenzoate de vanadium et le tristéarate de vanadium.

Dans la pratique, on a observé que l'on obtenait les meilleurs résultats en utilisant des catalyseurs contenant un halogène.

C'est pourquoi on emploie des catalyseurs constitués par le produit de réaction entre un composé de vanadium et un hydrure, dans lequel au moins une des valences du vanadium et/ou au moins une des valences du métal du composé d'hydrure est saturée par un atome d'halogène.

B

On peut effectuer la copolymérisation en présence d'un solvant inerte constitué d'hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques. De même, on peut éventuellement employer, comme solvants, des composés hydrocarbonés contenant un halogène.

On peut effectuer le procédé de copolymérisation suivant la présente invention à des températures comprises entre -80 et 125°C. On peut obtenir des vitesses de copolymérisation particulièrement élevées lorsqu'on effectue la polymérisation en l'absence d'un solvant inerte, en utilisant les monomères eux-mêmes à l'état liquide, c'est-à-dire par exemple, en présence d'une solution d'éthylène dans le mélange des alpha-oléfinés et du diène ou du polyène à copolymériser, ce mélange étant maintenu à l'état liquide.

Pour obtenir des copolymères ayant une composition fortement homogène, il est conseillé de travailler dans des conditions permettant de maintenir, au cours de la copolymérisation, un rapport constant ou du moins aussi constant que possible entre les concentrations des monomères à polymériser et présents dans la phase réactionnelle liquide.

A cet effet, il peut être souhaitable d'effectuer la copolymérisation d'une manière continue en chargeant et en déchargeant continuellement un mélange des monomères ayant une composition constante et en travaillant à des vitesses spatiales élevées.

Les oléfinés pouvant être utilisés suivant la présente invention avec de l'éthylène pour la préparation des copolymères, sont choisis parmi celles répondant à la formule générale  $R-CH=CH_2$ , où R représente de l'hydrogène ou un groupe alcoyle contenant 1 à 6 atomes de carbone.

Les diènes ou les polyènes pouvant être utilisés pour la préparation des copolymères, sont choisis parmi les alcoyl.

polyènes ou les polyènes monocycliques non-conjugués, comme par exemple le 1,4-cyclo-heptadiène, le 1,5-cyclo-octadiène, le 1,4-cyclo-octadiène, le 1,6-cyclo-déca-diène, le 1,5-cyclo-déca-diène, le 1,7-cyclo-dodéca-diène, le 1,5,9-cyclo-dodéca-trié-ne, le 1-méthyl-1,5-cyclo-octadiène, le 3-méthyl-1,5-cyclo-octadiène, le 3,4-diméthyl-1,5-cyclo-octadiène, le 3,7-diméthyl-1,5-cyclo-octadiène.

En variant la composition du mélange des monomères, on peut faire varier la composition des copolymères dans de larges limites.

Si l'on désire des copolymères amorphes d'un diène ou d'un polyène avec de l'éthylène et du propylène, il est souhaitable de maintenir dans la phase liquide réactionnelle, un rapport molaire éthylène/propylène inférieur ou tout au plus égal à 1:4, ce qui correspond à un rapport molaire éthylène/propylène, dans la phase gazeuse, inférieur ou tout au plus égal à 1:1 dans des conditions normales. Des rapports molaires compris entre 1:200 et 1:4 dans la phase liquide sont généralement satisfaisants.

Si l'on emploie du butène-1 au lieu de propylène, le rapport molaire entre l'éthylène et le butène doit être inférieur ou tout au plus égal à 1:20, la composition de la phase gazeuse correspondante dans des conditions normales étant inférieure ou tout au plus égale à 1:1,5. Des rapports molaires dans la phase liquide, compris entre 1:1000 et 1:20 sont généralement satisfaisants.

En travaillant dans ces conditions, on obtient des terpolymères amorphes contenant moins de 75 moles % d'éthylène. A des teneurs plus élevées en éthylène, le terpolymère a une cristallinité du type polyéthylénique.

La limite inférieure de l'éthylène n'est pas critique, bien que les terpolymères contiennent généralement, de préfé-

6

ronce, au moins 5 moles % d'éthylène. La teneur en alpha-oléfinés du terpolymère amorphe peut être comprise entre un minimum de 5 moles % et une valeur maximum de 95 moles %.

En règle générale, et plus particulièrement pour des raisons économiques, il convient d'introduire, dans le terpolymère, une quantité totale de diène ou de polyène inférieure à 20 moles %. Habituellement, il est préférable d'employer des quantités de diène ou de polyène comprises entre 0,1 et 20 %.

Les copolymères obtenus suivant la présente invention possèdent les propriétés des élastomères non vulcanisés, car ils ont de faibles modules initiaux d'élasticité et de très hauts allongements à la rupture.

La présence d'insaturations dans les macromolécules formant ces copolymères permet leur vulcanisation, comme indiqué ci-dessus, en employant les procédés généralement connus pour les caoutchoucs non-saturés, en particulier ceux ayant une faible insaturation. Les produits vulcanisés possèdent de très hauts allongements élastiques réversibles et, en particulier, lorsqu'on emploie, dans le mélange, des charges de renforcement, comme par exemple le noir de carbone, ils ont également une très haute résistance à la traction.

Les élastomères obtenus par vulcanisation des copolymères de la présente invention peuvent être avantageusement utilisés, grâce à leurs hautes caractéristiques mécaniques, dans tous les domaines d'application des caoutchoucs naturels et synthétiques, comme par exemple dans la préparation de différents articles tels que les articles façonnés, les tubes, les fils élastiques, les pneumatiques, etc.

Les exemples suivants illustrent mieux la présente invention, mais ne la limitent nullement.

4

Exemple 1

L'appareil réactionnel consiste en un cylindre en verre de 700 cm<sup>3</sup>, ayant un diamètre de 5,5 cm et muni d'un agitateur, ainsi que de tubes d'admission et de sortie pour le gaz. Dans cet appareil, maintenu à -20°C, on introduit 200 cm<sup>3</sup> de n-heptane anhydre et 20 cm<sup>3</sup> de cyclo-octadiène-1,5. Par le tube d'admission de gaz, on introduit un mélange gazeux de propylène-éthylène ayant un rapport molaire de 2:1 et on le fait circuler à une vitesse de 200 litres N/h. Le catalyseur est préparé dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup> à -20°C, on faisant réagir, sous une atmosphère d'azote et dans 300 cm<sup>3</sup> de n-heptane anhydre, 1 millimole de VCl<sub>4</sub> et 5 millimoles de monohydrure de diéthyl-aluminium. Le catalyseur ainsi préparé est siphonné dans le réacteur au moyen d'une pression d'azote.

On charge et on décharge continuellement le mélange gazeux d'éthylène et de propylène à une vitesse de 400 litres N/h.

5 minutes après le début de la réaction, on arrête cette dernière par addition de 20 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,1 g de phényl-bêta-naphtylamine. On purifie le copolymère dans un entonnoir de séparation sous une atmosphère d'azote, par de nombreux traitements avec de l'acide chlorhydrique dilué à l'eau, puis on le coagule avec de l'acétone.

Après séchage sous vide, on obtient 9 g d'un produit solide, qui est amorphe à l'examen aux rayons X et qui a l'aspect d'un élastomère non-vulcanisé complètement soluble dans du n-heptane en ébullition.

On mélange 100 parties en poids du copolymère dans un mélangeur de laboratoire à rouleaux avec une partie de phényl-bêta-naphtylamine, 2 parties de soufre, 5 parties d'oxyde de zinc, 1 partie de disulfure de tétraméthyl-thiourame et 0,5 partie de mercapto-benzothiazole.

On vulcanise le mélange ainsi obtenu dans une presse pendant 30 minutes à 150°C. On obtient une plaque vulcanisée ayant les propriétés suivantes:

Résistance finale à la traction	:	25 kg/cm <sup>2</sup>
Allongement à la rupture	:	460 %
Module à 300 %	:	10 kg/cm <sup>2</sup>
Déformation permanente à la rupture	:	6 %

Exemple 2

Dans le même appareil qu'à l'exemple 1, maintenu à -20°C, on introduit 200 cm<sup>3</sup> de n-heptane anhydre et 30 cm<sup>3</sup> de cyclo-octadiène-1,5. Par le tube d'admission du gaz, on introduit un mélange gazeux de propylène-éthylène ayant un rapport molaire de 2:1 et on le fait circuler à une vitesse de 200 litres N/heure.

On préforme le catalyseur dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup> à -20°C, sous une atmosphère d'azote, on faisant réagir, dans 50 cm<sup>3</sup> de toluène anhydre, 2 millimoles de tétrachlorure de vanadium et 5 millimoles de dihydruure de diisobutyl-lithium-aluminium. Le catalyseur ainsi préformé est siphonné dans le réacteur au moyen d'une pression d'azote. Le mélange gazeux de propylène-éthylène est chargé et déchargé continuellement à une vitesse de 200 litres N/h.

Une heure après le début de la réaction, on interrompt cette dernière par addition de 200 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,1 g de phényl-bêta-naphtylamine.

On purifie le copolymère et on le sépare comme décrit à l'exemple 1.

Après séchage sous vide, on obtient 3 g d'un produit solide, amorphe aux rayons X, ayant l'aspect d'un élastomère non vulcanisé et complètement soluble dans du n-heptane en ébullition.

On vulcanise le copolymère en utilisant les mêmes réactifs et les mêmes conditions que celles décrites à l'exemple 1.

On obtient une plaque vulcanisée ayant les propriétés suivantes:

résistance finale à la traction:	48 kg/cm <sup>2</sup>
allongement à la rupture :	620 %
module à 300 % :	16 kg/cm <sup>2</sup>

Exemple 3

Dans l'appareil décrit à l'exemple 1 et maintenu à -20°C, on introduit 200 cm<sup>3</sup> de n-heptane anhydre et 15 cm<sup>3</sup> de cyclo-octadiène-1,5.

Par le tube d'admission de gaz, on introduit un mélange de propylène-éthylène dans le rapport molaire de 3:1 et on le fait circuler à une vitesse d'écoulement de 400 litres N/h.

On préforme le catalyseur dans un ballon de 100 cm<sup>3</sup> à -20°C, sous une atmosphère d'azote, en faisant réagir 1 millimole d'oxytrichlorure de vanadium avec 5 millimoles de mono-hydrure de diisobutyl-aluminium dans 30 cm<sup>3</sup> de n-heptane anhydre.

Le catalyseur ainsi préparé est siphonné dans le réacteur au moyen d'une pression d'azote.

On charge et décharge continuellement le mélange d'éthylène et de propylène à une vitesse d'écoulement de 400 litres N/h.

Après 7 minutes, on arrête la réaction par addition de 20 cm<sup>3</sup> de méthanol contenant 0,1 g de phényl- $\beta$ -naphthylamine.

On purifie le produit et on l'isole comme décrit à l'exemple 1. Après séchage sous vide, on obtient 9 g d'un produit solide, amorphe à l'examen aux rayons X, ayant l'aspect d'un élastomère non-vulcanisé et complètement soluble dans le n-heptane.

34

L'examen spectrographique à l'infrarouge montre la présence de doubles liaisons (bande à environ 6 microns), de groupes méthyles (bande à 7,25 microns) et de séquences méthyléniques de longueurs différentes (zone entre 13,3 et 13,8 microns).

La viscosité intrinsèque, déterminée à 30°C dans du toluène, est de 2,3 dl/g. On vulcanise le terpolymère avec le même mélange et dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1.

De la sorte, on obtient une feuille vulcanisée ayant les propriétés suivantes:

résistance à la traction :	32 kg/cm <sup>2</sup>
allongement à la rupture :	490 %
module à 300 % :	14 kg/cm <sup>2</sup>

27

REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation de copolymères linéaires non-saturés d'éthylène et d'alpha-oléfines aliphatiques répondant à la formule générale  $R-CH=CH_2$ , où R est un groupe alcoyle contenant 1 à 6 atomes de carbone, avec des alcoyl-polyènes ou des polyènes monocycliques non-conjugués, caractérisé en ce qu'on polymérise le mélange des monomères en présence d'un catalyseur constitué par le produit de réaction entre:

- a - des composés de métaux de transition, en particulier des composés de vanadium -
- b - des hydrures de métaux des groupes I, II et III ou des hydrures complexes de métaux des groupes I et III du tableau périodique.

2) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on obtient le catalyseur à partir d'un composé choisi parmi les hydrures de lithium, les hydrures d'alcoyl-aluminium, les halohydrures d'aluminium, les hydrures d'alcoyl-lithium-aluminium, les hydrures de lithium-aluminium, les hydrures de zinc et les hydrures de calcium.

3) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on obtient le catalyseur à partir de composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures.

4) Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur est obtenu à partir de composés de vanadium solubles dans les hydrocarbures et choisis parmi les halogénures, les oxyhalogénures et les composés dans lesquels au moins une des valences du métal est saturée par un hétéro-atome, en particulier l'oxygène et l'azote, lié à un groupe organique.

5) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur est obtenu à partir de composés de vanadium

insolubles dans les hydrocarbures et choisis parmi les sels organiques et, de préférence, parmi le groupe comprenant le triacétate, le tribenzoate et le tristéarate de vanadium.

6) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur contient des halogènes et est constitué par le produit de réaction entre:

a - des composés de vanadium -

b - des hydrures des métaux des groupes I, II et III ou des hydrures complexes des métaux des groupes I et III du tableau périodique, au moins une des valences du vanadium et/ou au moins une des valences des métaux des composés d'hydrures étant saturée par des atomes d'halogène.

7) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la polymérisation à des températures comprises entre -80 et 125°C.

8) Copolymères linéaires, amorphes, vulcanisables et à poids moléculaire élevé, obtenus par le procédé suivant les revendications précédentes.

9) Elastomères obtenus en vulcanisant les copolymères suivant la revendication précédente.

Bruxelles, le 10 octobre 1963,  
P.Pon. Société : MONTECATINI Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica,  
Pr. Office PARETTE (Fred. Maes)

