

T.G.I. PARIS 19 avril 1977
Aff. ZIEGLER et GOODRICH c. MICHELIN

Brevets n° 1.253.303 et 1.309.418

P.I.B.D. n° 194 15.6.1977

DOSSIERS BREVETS 1977 - III - n° 2

GUIDE DE LECTURE

- PORTÉE DU BREVET : MOYEN GÉNÉRAL **
- PORTÉE DU BREVET : CONTENU DE LA DESCRIPTION **

Cette décision très intéressante est à rapprocher de l'arrêt rendu par la Cour d'Appel de PARIS le 26 novembre 1969 (A. 1969 n°3, p. 93 et s. note J.J. BURST), concernant les mêmes brevets ZIEGLER et GOODRICH ainsi que l'arrêt rendu par la Cour de Cassation le 14 avril 1972 sur pourvoi contre l'arrêt de la Cour de PARIS précité.

I - LES FAITS

- 17 novembre 1954 : ZIEGLER dépose le brevet n. 1.235.303 concernant la polymérisation de l'éthylène.
- 1er décembre 1955 : GOODRICH dépose le brevet n. 1.139.418, concernant la polymérisation du butadiène.
- : MICHELIN fabrique du polybutadiène considéré par ZIEGLER et GOODRICH comme contrefaisant.
- avril 1973 : ZIEGLER et GOODRICH effectuent des saisies-contrefaçons dans les usines MICHELIN de BORDEAUX et de JOUE-les-TOURS.
- 16 avril 1973 : ZIEGLER et GOODRICH assignent MICHELIN en contrefaçon des brevets n. 1.235.303 et 1.139.418.



MICHELIN réplique par voie de : - demande en annulation des deux brevets,
- défense au fond contestant la portée des deux brevets.
- 19 avril 1977 : TGI PARIS rejette la demande de ZIEGLER et GOODRICH.

II - LE DROIT

* 1er PROBLEME : (PORTEE DU BREVET ZIEGLER)

La Société MICHELIN avait tout d'abord contesté la validité du brevet ZIEGLER mais le tribunal avait écarté toutes les antériorités au motif qu'aucune de celles-ci n'était totale, suffisante et certaine.

A - LE PROBLEME

1/ Prétentions des parties

a) Les demandeurs en contrefaçon (ZIEGLER et GOODRICH)

prétendent que la fonction de coordination présentée par ZIEGLER est nouvelle et que le brevet ZIEGLER protège à titre de moyen général la fonction de coordination (même appliquée au butadiène) remplie par ce catalyseur.

b) Le défendeur en contrefaçon (MICHELIN)

prétend que la fonction de coordination présentée par ZIEGLER n'est pas nouvelle et que le brevet ZIEGLER doit être limité au moyen particulier décrit, à savoir un catalyseur servant à polymériser l'éthylène.

2/ Enoncé du problème

La fonction de coordination est-elle nouvelle ? et, dans l'affirmative élargit-elle la portée du brevet ?

B - LA SOLUTION

1/ Enoncé de la solution

«Attendu que la fonction de coordination existait avant le brevet ZIEGLER et qu'elle ne saurait dès lors être invoquée comme nouvelle ; qu'il s'ensuit que le moyen revendiqué par celles-ci ne peut être considéré comme un moyen général et ne peut dès lors être protégé que dans son application à la polymérisation de l'éthylène pour former des polyéthylènes de haut poids moléculaire dans les conditions indiquées au brevet ».

2/ Commentaire de la solution

-. Remarquons tout d'abord que le Tribunal semble admettre le principe de la brevetabilité du moyen général comme l'a admise l'arrêt de la Cour de PARIS (arrêt du 26 novembre 1969 précité). Il faut dire qu'à la suite de cet arrêt, une partie de la Doctrine (J.J. BURST, note sous l'arrêt précité, P. MATHELY «Le droit français des brevets d'invention», p. 88) se prononce en faveur de la protection du moyen général. Pour une autre partie de la Doctrine, il semble difficile de prendre une position de principe favorable ou hostile à la brevetabilité du moyen général (voir CHAVANNE et AZEMA, RTD Com. 1973, p. 531). Cette seconde position nous semble tenir meilleur compte de la jurisprudence car l'arrêt de la Cour de PARIS précité voit son impact très réduit par l'arrêt de cassation (arrêt du 14 avril 1972 précité) qui refuse d'approuver l'arrêt d'appel en ce qu'il a reconnu la brevetabilité du moyen général.

Il peut être intéressant, à cet égard, de noter l'observation du Pr. J. FOYER dans l'exposé des motifs de sa proposition de loi du 18 mai 1977, prescrivant l'alignement de l'article 28 proposé sur l'article 69 de la Convention de Munich tel qu'éclairé par le Protocole interprétatif il écrit :

«Il y a lieu d'en retenir une conclusion certaine : la condamnation de la théorie dite du moyen général, c'est-à-dire la protection d'une fonction, dans des applications non revendiquées» (p.13).

En l'occurrence, le problème soumis au Tribunal était différent puisque la société poursuivie en contrefaçon opposait une antériorité au moyen général.

-. Il faut également souligner un attendu du Tribunal qui rappelle que dans l'antériorité opposée à une invention de moyen «il importe peu que la fonction d'un moyen ne soit pas explicitée, dès lors qu'elle existe».

**** 2ème PROBLEME : (PORTEE DU BREVET GOODRICH)**

A - LE PROBLEME

1/ Prétentions des parties

a) Le demandeur en contrefaçon (GOODRICH)

revendique - en premier un procédé d'application à la polymérisation du butadiène du catalyseur ZIEGLER sous une forme préférée, selon laquelle le sel de titane est un halogénure de titane pour obtenir un polybutadiène qui a la structure tout 1,4 et qui est cis ou trans suivant le rapport Ti/Al ;

- en second à titre de produit industriel nouveau un polybutadiène caoutchouteux à haut poids moléculaire ayant une structure exclusivement 1, 4 avec des configurations cis dominantes.

b) Le défendeur en contrefaçon (MICHELIN)

prétend que les revendications formulées par la Société GOODRICH, tant en ce qui concerne le procédé qu'en ce qui concerne le produit, ne seraient pas couvertes par ce brevet.

2/ Enoncé du problème

Il s'agit là encore d'un problème de fait : L'homme de l'art à la lumière de la description du brevet GOODRICH pouvait-il fabriquer du polybutadiène 1, 4 avec des configurations cis dominantes ?

B - LA SOLUTION

1/ Enoncé de la solution

« Attendu qu'il n'est donné dans le brevet GOODRICH aucune règle ni aucune indication suffisante pour permettre à l'homme de métier d'obtenir un polymère tout cis de butadiène.

Qu'ainsi la portée du brevet doit être limitée, en ce qui concerne le butadiène, au procédé permettant de fabriquer du polybutadiène tout trans stéréogulier ou du polybutadiène 1,4 mélangé à 50% de cis et de trans; donc non stéréorégulier.

Qu'ainsi la portée du brevet doit être limitée, en ce qui concerne le butadiène, au procédé permettant de fabriquer du polybutadiène tout trans stéréorégulier ou du polybutadiène 1, 4 mélangé à 50% de cis et de trans, donc non stéréorégulier.

Que cette portée ne permet donc pas à la Société GOODRICH de poursuivre la Société MICHELIN en contrefaçon de procédé, cette dernière employant un catalyseur différent à trois constituants (aluminium triisobutyle - tétrachlorure de titane et iodure de diéthyle aluminium) et non couvert par le brevet GOODRICH pour obtenir un polybutadiène 1, 4 tout cis».

2/ Commentaire de la solution

-. Le grand intérêt de cette décision, sur ce point vient de ce que le Tribunal a pris une position diamétralement opposée à celle prise par la Cour d'Appel de PARIS dans l'arrêt du 26 novembre 1969 précité. La Cour de Cassation dans l'arrêt du 14 avril 1972 n'avait pas censuré l'arrêt de la Cour de PARIS en relevant que «la Cour d'Appel n'a fait qu'user de son droit d'interpréter certains passages qui manquaient de précision». Dans la décision analysée, le Tribunal semble considérer que ce manque de précision conduisait à une insuffisance de description. En relevant qu'il n'est nullement démontré que tous les halogénures cités soient efficaces pour obtenir le résultat recherché, le Tribunal a indiqué que le cas d'espèce ne pouvait se rapprocher de l'affaire des tétracyclines (TGI PARIS 6 juin 1973 DS 1974, p. 179, note J. AZEMA) dans laquelle l'homme de l'art n'avait qu'à éliminer quelques produits inefficaces dans une famille de produits en grande majorité efficaces.

Le cas était également différent de celui de la vitamine B12 (PARIS 20 juin 1969 et Cassation 5 mai 1971 A 1971, p. 85, note X.L...) puisque l'homme de métier ne trouvait pas dans le brevet d'indications lui permettant de sélectionner le procédé conduisant au résultat.

La décision semble donc justifiée mais il sera sans aucun doute très intéressant de lire la décision que sera appelée à rendre la Cour d'Appel de PARIS au cas probable où un appel serait formé (voir sur le problème posé et sa solution la thèse de M. PETRANKER, parue en 1976 «Droit français et droit allemand en matière de brevets concernant la protection de différentes inventions dans le domaine de la chimie» paragraphe 268).

-. Nous relevons également que le Tribunal a fait une application très exacte du principe de l'antériorité plus complexe et ne retenant pas comme antériorité le brevet français HERCULES POURLER qui prévoyait d'ajouter au catalyseur ZIEGLER une quantité supplémentaire de trialcayle et qui décrivait en l'occurrence un catalyseur différent du catalyseur ZIEGLER.

TRIBUNAL DE GRANDE INSTANCE

19 AVRIL 1977

Le 17 novembre 1954 Karl ZIEGLER déposait une demande de brevet, sous le bénéfice de la priorité de trois demandes déposées en Allemagne les 17 novembre, 15 et 23 décembre 1953, pour un procédé de préparation de polyéthylène à poids moléculaire élevé utilisable comme matière synthétique ;

- Que le brevet lui était délivré le 30 mai 1960 sous le n° 1.235.303

Karl ZIEGLER était également devenu propriétaire suivant acte du 23.10.69 du brevet d'invention français n° 1.197.613, ayant pour titre "procédé de polymérisation de diènes présentant une insaturation éthylénique terminale" demandé le 8 août 1955 sous le bénéfice de priorités américaines et délivré le 8 juin 1959 ; -----

De son côté la Société THE B.F. GOODRICH COMPANY est propriétaire du brevet français n° 1.139.418 demandé le 1er décembre 1955 sous le bénéfice de la priorité de trois demandes déposées aux Etats Unis d'Amérique, la première le 2 décembre 1954, la deuxième et la troisième le 21 avril 1955 ; ce brevet a pour titre "perfectionnements apportés à la production de polymères et de copolymères d'hydrocarbures polydéfinies conjugués" ; -----

Agissant en vertu d'une ordonnance sur requête du Président du Tribunal de Grande Instance de BORDEAUX en date du 28 mars 1973, Karl ZIEGLER et la Société GOODRICH COMPANY faisaient dresser le 3 avril 1973 par Maître MORRIER, huissier à BORDEAUX, un procès-verbal de saisie-contrefaçon dans l'usine de BASSENS (Gironde) de la société MICHELIN, où étaient saisis des échantillons de caoutchouc synthétique ; -----

Karl ZIEGLER et la Société GOODRICH COMPAGNY faisaient également procéder, en vertu d'une ordonnance du Président du Tribunal de Grande Instance de TOURS du 30 mars 1973, et par Maître CAVAROC, huissier à TOURS, à une seconde saisie-contrefaçon dans l'usine de la société MICHELIN à JOUE-LES-TOURS, au cours de laquelle il était procédé à la saisie d'échantillons de gommes synthétiques prélevés dans les containers portant l'inscription : "emballage à retourner MICHELIN U.C. BASSENS " ; -----

A la suite de ces saisies contrefaçons Karl ZIEGLER et la société GOODRICH COMPAGNY faisant grief à la société MICHELIN de fabriquer, de détenir et d'utiliser des polybutadiènes caoutchouteux qui seraient obtenus par des procédés brevetés par eux et reproduiraient les caractéristiques du produit breveté, faisaient assigner le 16 avril 1973 la société MICHELIN en contrefaçon des trois brevets susvisés 1.235.303, 1.197.613 et 1.139.418, en interdiction sous astreinte de fabriquer, détenir ou utiliser des produits couverts par les brevets invoqués et obtenus par des procédés couverts par ces brevets, en paiement d'une indemnité à fixer à dire d'expert et par provision de la somme de 5 000 000 de francs, et en publication du jugement à intervenir dans dix journaux ou périodiques ; -----

ZIEGLER étant décédé le 11 août 1973 en laissant sa veuve pour héritière, celle-ci cédait la propriété des brevets 1.235.303 et 1.197.613 à la société STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE ; -----

Par conclusions du 22 février 1974 cette dernière société reprenait l'instance au nom de ZIEGLER ; -----

Le 4 octobre 1975 la société MICHELIN et CIE concluait au débouté de la société STUDIEN-GESELLSCHAFT KOHLE et de la société GOODRICH COMPANY de toutes leurs demandes et se portait reconventionnellement demanderesse en paiement de la somme de 1 000 000 de francs à titre de dommages-intérêts pour procédure téméraire, vexatoire, et abusive ; -----

A l'appui de ses prétentions la société MICHELIN contestait notamment la portée et la validité du brevet ZIEGLER 1.235.303 et du brevet GOODRICH 1.139.418, ainsi que la portée du brevet 1.197.613 ; elle soutenait par ailleurs que le catalyseur employé par elle et argué de contrefaçon était différent du catalyseur ZIEGLER-GOODRICH ; -----

Le 23 octobre 1973 la société STUDIEN-GESELLSCHAFT KOHLE et la société GOODRICH concluaient au rejet de la demande reconventionnelle de la société MICHELIN, à l'adjudication du bénéfice de leur demande, et y ajoutant, à ce que les condamnations prononcées portent sur tous les faits de contre façon, jusqu'à l'expiration des brevets invoqués ; -----

Attendu qu'en cet état de la procédure il convient d'examiner tout d'abord et successivement la portée et la validité des brevets 1.235.303 et 1.139.418, étant précisé que le brevet 1.197.613 n'est plus invoqué par les sociétés demanderesses à l'appui de leur action en contrefaçon ; -----

SUR LE BREVET ZIEGLER (1.235.303)

Attendu que ce brevet a pour objet en premier un procédé de polymérisation de l'éthylène permettant d'obtenir des polyéthylènes d'un poids moléculaire supérieur à 50 000 et qui, au point de vue chimique présentent une structure entièrement linéaire et ne possédant pratiquement pas de ramifications ; que ce procédé consiste à mettre l'éthylène gazeux en présence de catalyseurs constitués par des mélanges de trialcoylures d'aluminium et de composés des sous groupes 4 à 6 de système périodique, y compris le thorium, l'uranium, en particulier, le titane, le zirconium et le chrome ; que le brevet précise notamment qu'on travaille à basse pression, de préférence à pression normale et en dessous et que s'il est avantageux de travailler à température assez élevée et en particulier au dessus de 50 °, sans toutefois que la température soit supérieure à 250°, les nouveaux catalyseurs de polumérisation sont actifs même à la température ordinaire et en dessous ; -----

Attendu que le brevet indique que les constituants du catalyseur réagissent entre eux pour donner un précipité noir difficilement soluble, dont la nature n'est pas clairement connue, et qui contient de l'aluminium et du titane ;

Attendu que le brevet constate par ailleurs une réaction due à l'action du catalyseur, réaction dont il n'a pas défini la nature, mais au sujet de laquelle il émet l'hypothèse que très vraisemblablement les métaux dans la préparation sont réduits en des degrés de valence inférieurs, et que l'action polymérisante peut provenir aussi bien du composé de titane à valence inférieure que de sa combinaison avec le trialcoylure d'aluminium ; -----

Attendu que l'invention a pour objet en second à titre de produits industriels nouveaux des polyéthylènes d'un poids moléculaire supérieur à 50 000 contenant moins de trois groupes méthyle pour 100 groupes méthylène ; -----

Attendu que les sociétés demanderesse ne revendiquent pas dans la présente instance ces produits en tant que tels, mais le composé chimique obtenu par le mélange et la réaction d'un trihalocyclure d'aluminium et d'un sel de titane, ainsi que l'application de ce composé comme catalyseur pour la polymérisation de l'éthylène ; -----

Attendu que dans cette application les sociétés demanderesse prétendent que le catalyseur revendiqué remplirait une fonction de coordination, c'est-à-dire qu'il ouvrirait non seulement la double liaison mais encore orienterait l'unité monomère réalisant ainsi la régularité de la polymérisation ; -----

Que selon elles, cette fonction conduirait à un double résultat industriel : 1°) permettre d'opérer la polymérisation dans des conditions douces, alors qu'auparavant la polymérisation n'aurait pu être réalisée que sous de fortes pressions et à une chaleur très élevée ; -----

2°) Obtenir un polymère ayant un très haut poids moléculaire, parfaitement linéaire, sans ramifications et présentant une cristallinité ; -----

Qu'elles soutiennent que la fonction de coordination qui serait couverte par le brevet ZIEGLER serait nouvelle et comme telle protégeable en soi ;

Attendu que la société MICHELIN allègue tout d'abord que le produit breveté par ZIEGLER aurait été divulgué et invoque à cet égard à titre d'antériorité le brevet allemand FISCHER 374.215 demandé le 8 juillet 1949 et délivré le 28 avril 1953 ; -----

Attendu que ce brevet a pour objet un procédé de polymérisation de l'éthylène, en utilisant un catalyseur formé de trois composants, du chlorure d'aluminium, du tétrachlorure de titane et de la poudre d'aluminium et agissant sur l'éthylène sous pression et à température élevée ; que le brevet indique qu'au cours de la polymérisation, il se forme une masse d'une couleur jaune brunâtre, qui après épuration, forme une poudre presque blanche, laissant en tant que sous produits des polymérisants ressemblant à l'essence ou à l'huile minérale ; -----

Qu'il apparaît ainsi que le catalyseur décrit par FISCHER est différent de celui du brevet ZIEGLER ; -----

Que certes MICHELIN verse aux débats tout d'abord un article datant de 1937 de HALL et NASH qui, ayant étudié la réaction qui se produit entre le chlorure d'aluminium de l'aluminium et de l'éthylène, a considéré qu'il était possible de trouver dans la fraction originale brute une trace de triéthylaluminium ; -----

Que dans un article de GAYLARD et MARK de 1959, produit par la société défenderesse les auteurs ont émis l'avis que le procédé FISCHER impliquait la formation de triéthylaluminium ; -----

Que la société MICHELIN met enfin aux débats un rapport de Monsieur BALINT, qui ayant réalisé en 1970 une étude de la polymérisation de l'éthylène en appliquant le brevet FISCHER, a constaté la formation de triéthylaluminium, constatation reprise dans un article signé par ce même Monsieur BALINT et par le professeur HOPFF, et selon lequel les expériences réalisées par eux

montreraient que les catalyseurs dits de ZIEGLER s'étaient déjà formés dans les expériences de FISCHER, bien qu'on ne les ait pas reconnus comme tel ; ----

Or, attendu que les sociétés demanderesse produisent un mémoire et un rapport du professeur WILKE qui met en doute les constatations de Monsieur BALINT, et ayant reproduit l'expérience réalisée par ce dernier, n'a pu isoler une fraction de triéthylaluminium ; -----

Attendu qu'une antériorité doit être prise telle qu'elle est, doit être totale suffisante et certaine ; -----

Attendu qu'il n'apparaît pas que l'antériorité opposée, si l'on se réfère au texte du brevet, permettrait à l'homme de l'art de réaliser le catalyseur ZIEGLER ce brevet mettant en oeuvre un catalyseur composé différemment, appliqué dans d'autres conditions, pour obtenir des polymères sensiblement différents.

Qu'il ressort d'ailleurs d'une communication du professeur HOPFF que celui-ci reconnaît lui même que les premiers essais réalisés avec Monsieur BALINT avec le procédé FISCHER n'avaient rien donné qui puisse être utilisé pour prouver la formation des catalyseurs dits de ZIEGLER ; -----

Que l'antériorité opposée par la société MICHELIN n'est donc ni suffisante, ni certaine et doit donc être écartée ; -----

Attendu en second lieu que la société MICHELIN ne conteste pas que la fonction du catalyseur, selon le brevet ZIEGLER, et en tant que moyen est de provoquer des forces d'attraction électroniques propres à rompre la double liaison des molécules d'éthylène pour en permettre la polymérisation avec formation de chaîne linéaire de polyéthylène, mais allègue que cette fonction de coordination n'est pas nouvelle et soutient en conséquence que ce moyen n'est protégé que pour la fonction qu'il remplit et dans l'application qui lui est donnée ; --

Attendu que les sociétés demanderesse, si elles ne contestent pas que l'ouverture de la double liaison de l'éthylène par catalyse anionique était précédemment connue, et que le catalyseur ZIEGLER entre dans la catégorie des catalyseurs à action anionique, prétendent que les polymérisations avec des composés de métaux alcalins ou alcalino-ferreux mettent en jeu des mécanismes différents, car ces métaux ne sont pas des métaux de transition et ne possèdent donc pas la même configuration électronique ; -----

Mais attendu qu'il ne paraît pas exact que ces mécanismes soient différents ; -----

Que notamment l'ouvrage d'ODIAN sur le stereo chemistry of polymerisation précise que des catalyseurs dits de coordination, autres que ceux de ZIEGLER-NATTA, et qui n'ont pas la même identité chimique, provoquent la polymérisation stereo spécifique grâce à un mécanisme commun ; -----

Qu'il ressort par ailleurs de l'ouvrage sur la chimie de polymérisation des diènes de Mas ROHA, chercheur travaillant pour le compte de la société GOODRICH, que le caractère coordonné des catalyseurs de trialkyl aluminium tétra chlorure de titane est semblable à celui des alkyl lithiums en ce qui concerne leur pouvoir de coordination avec les diènes et que le mécanisme est identique dans le cas du lithium (métal alcalin) et dans le cas du titane (métal de transition) ; -----

Que ces indications se retrouvent également dans l'ouvrage de GAYLORD et MARK ; -----

Que le brevet anglais DUPONT-DE-NEMOURS 682.420 antérieur au brevet ZIEGLER décrit un procédé de polymérisation de l'éthylène qui utilise notamment le lithium ou le titane dans le catalyseur employé et obtient un polyéthylène haute densité dont le point de fusion (128°) est sensiblement le même que celui du brevet ZIEGLER, impliquant que la fonction du catalyseur du procédé DUPONT DE NEMOURS est une fonction de coordination analogue à celle du catalyseur couvert par ce dernier brevet ; -----

Qu'il apparaît, aussi, et les documents produits en réplique n'étant pas probants à cet égard que la fonction de coordination n'est pas propre aux métaux de transition utilisés par ZIEGLER et qu'elle était remplie de la même façon avec d'autres métaux même alcalins tels que le lithium ; -----

Attendu certes que les brevets antérieurs mis aux débats n'expliquent pas le mécanisme de la catalyse opérée par les métaux employés et ne parlent par de "fonction de coordination", mais il convient de noter que ZIEGLER n'en parle pas davantage dans son brevet ; -----

Qu'il a été admis par la jurisprudence qu'il importe peu que la fonction d'un moyen ne soit pas explicitée, dès lors qu'elle existe ; -----

Que la fonction de coordination existait avant le brevet ZIEGLER et qu'elle ne saurait dès lors être invoquée comme nouvelle par les sociétés demanderesse ; -----

Qu'il s'ensuit que le moyen revendiqué par celles-ci ne peut être considéré comme un moyen général et ne peut dès lors être protégé que dans son application à la polymérisation de l'éthylène pour former des polyéthylènes de haut poids moléculaire dans les conditions indiquées au brevet ; -----

Qu'il y a lieu en conséquence de dire que la société MICHELIN ne peut être considérée comme ayant contrefait le brevet ZIEGLER ; -----

SUR LE BREVET GOODRICH (1.139.418)

Attendu qu'après avoir indiqué que les méthodes connues pour la polymérisation de l'isoprène et du butadiène ne permettaient d'obtenir que des polymères de structure contenant à la fois des unités 1, 2 et des unités 1, 4 ces dernières pouvant exister à la fois sous des configurations cis et trans, le brevet GOODRICH précise que le but de l'invention est la production de polymères d'hydrocarbures polyoléfinés de structure dite 1, 4 ; -----

Attendu que le brevet préconise pour obtenir de tels polymères, l'emploi de catalyseurs constitués par des composés comprenant des atomes de métal reliés à des radicaux hydrocarbures, plus particulièrement les radicaux alcoyles et des atomes de carbone, au moins un des atomes étant un atome d'un métal lourd plus particulièrement le titane, et de préférence un catalyseur composé de deux constituants un aluminium trialkyle, et du titane, de préférence du tétra chlorure de titane, c'est-à-dire le catalyseur ZIEGLER ; -----

Que le brevet précise que l'usage de ce catalyseur dirige la polymérisation des hydrocarbures polyoléfines vers les polymères 1, 4, mais rend également possible dans de nombreux cas et par un réglage approprié du rapport du titane à l'aluminium, la production de polymères 1, 4 qui sont tous cis ou tous trans ; -----

Que plus loin le brevet indique encore que comme composés de métal lourd on préfère plus spécialement les halogénures (chlorure, bromure, iodure et fluorure) et les acétyl acétonates de titane ; -----

Attendu que le brevet GOODRICH décrit ensuite les polymères obtenus par l'emploi du catalyseur préféré ; que ceux-ci peuvent être résineux ou caoutchouteux présentant une structure en substance linéaire, avec un poids moléculaire élevé et une structure presque exclusivement 1, 4 ; -----

Que le brevet indique, en ce qui concerne la polymérisation du butadiène par un catalyseur à base de titane et d'aluminium, qu'il est possible d'obtenir des genres différents de polybutadiène, par exemple quand le rapport moléculaire Ti/Al est compris entre 0, 5 : 1 et 1, 5 : 1, le produit est un polybutadiène caoutchouteux 1,4, dans lequel les configurations cis et trans sont mélangées et que par contre, quand le rapport moléculaire Ti/Al est de 1, 5 : 1 à 3 : 1 le produit est un polybutadiène 1, 4 tout trans et correspond à un produit résineux cristallisé ; -----

Attendu que dans la présente instance la société GOODRICH revendique en premier un procédé d'application à la polymérisation du butadiène du catalyseur ZIEGLER sous une forme préférée, selon laquelle le sel de titane est un halogénure de titane et la découverte des propriétés stereo spécifiques de catalyseurs dans cette application, pour obtenir un polybutadiène qui a la structure tout 1, 4 et qui est cis ou trans suivant le rapport Ti/Al ; -----

Que la société GOODRICH revendique en second, à titre de produit industriel nouveau, un polybutadiène caoutchouteux à haut poids moléculaire, ayant une structure exclusivement 1, 4 avec des configurations cis dominantes ;

Attendu que la société MICHELIN conteste la portée du brevet GOODRICH, en prétendant que les revendications formulées par la société GOODRICH, tant en ce qui concerne le procédé qu'en ce qui concerne le produit ne seraient pas couvertes par ce brevet ; -----

Attendu, tout d'abord, en ce qui concerne le procédé, la société MICHELIN soutient que ce procédé ne serait pas nouveau, le catalyseur employé étant celui du brevet ZIEGLER, et son application à la polymérisation du butadiène serait antériorisée par le brevet français HERCULES POWDER 1.154.075 ; --

Attendu que ce brevet a pour objet un procédé de polymérisation des oléfines ; qu'il utilise le catalyseur ZIEGLER, mais ajoute au précipité solide extrait de ce catalyseur une quantité supplémentaire de trialcoyle aluminium qui modifie le rapport aluminium titane tel qu'il est prévu au brevet GOODRICH ; -----

Que ce catalyseur est donc différent du catalyseur ZIEGLER utilisé dans le procédé de polymérisation décrit par ce dernier brevet ; -----

Que, par ailleurs le brevet HERCULES POWDER n'enseigne pas l'obtention par son catalyseur d'un polybutadiène tout 1, 4 ; -----

Que l'antériorité opposée ne saurait donc être retenue ; -----

Attendu en ce qui concerne la portée du brevet qu'il n'apparaît pas que le brevet GOODRICH décrive le moyen de réaliser un polybutadiène tout cis 1, 4 ; -----

Attendu en effet que si dans ce brevet on trouve les indications qui permettent à l'homme de métier d'obtenir des polymères stereo réguliers, les polyisoprènes tout cis et tout trans, le polybutadiène tout trans, on n'y trouve aucune indication nécessaire à l'homme de métier pour réaliser du polybutadiène tout cis 1, 4 ; -----

Que certes le brevet GOODRICH cite parmi les constituants possibles du catalyseur tous les halogénures de titane (chlorures, bromures, iodures et fluorures) ; -----

Mais attendu que le tétraiodure de titane, dont il est constant que contrairement à d'autres halogénures de titane, il permet d'obtenir des polybutadiènes comportant 92% d'unités cis, est ainsi simplement mentionné au brevet, comme un halogénure parmi d'autres sans que sa fonction, qui est différente de celle des autres, soit décrite dans le brevet ; -----

Qu'il n'est nullement démontré que toutes les halogénures cités soient efficaces pour obtenir le résultat recherché ; -----

Que certes le brevet déclare encore que "l'usage des catalyseurs rend également possible, dans de nombreux cas et par un réglage approprié du titane à l'aluminium, la production de polymères 1, 4 qui sont tout trans ou tout cis comme décrits ci-après" ; -----

Mais attendu que les exemples nombreux du brevet, concrétisant les recherches de la société GOODRICH, décrivent seulement des procédés utilisant le tétrachlorure de titane et non le tétraiodure de titane pour conduire, avec l'isoprène à du polyisoprène, tout cis ou à du polysoprène tout trans, et avec le butadiène soit à du polybutadiène tout trans, soit du polybutadiène ayant à la fois des motifs cis ou trans dans la proportion d'environ 50 % pour chacun d'eux ; -----

Qu'il n'est donc donné dans le brevet GOODRICH aucune règle ni aucune indication suffisante pour permettre à l'homme de métier d'obtenir un polymère tout cis de butadiène ; -----

Qu'il n'est d'ailleurs pas sans intérêt de noter que dans une lettre versée aux débats du mandataire de la société GOODRICH et relative à l'examen aux Etats Unis de la demande de brevet concernant le polybutadiène cis-trans, et qui constitue la seconde priorité du brevet français GOODRICH, que ce mandataire a écrit que certaines polyoléfinés, par exemple le butadiène ne peuvent pas être polymérisées en une structure tout cis 1, 4 et que la demande était limitée à la préparation du polybutadiène tout trans 1, 4 ; ce qui implique que dans l'esprit de la société GOODRICH l'obtention de polybutadiène tout cis par le procédé préconisé était loin d'être évidente et à la portée de l'homme de métier ; -----

Qu'ainsi la portée du brevet doit être limitée, en ce qui concerne le butadiène, au procédé permettant de fabriquer du polybutadiène tout trans stereo-régulier ou du polybutadiène 1, 4 mélangé à 50 % de cis et de trans, donc non stereo-régulier ; -----

Que cette portée ne permet donc pas à la société GOODRICH de poursuivre la société MICHELIN en contrefaçon de procédé, cette dernière employant un catalyseur différent à trois constituants (aluminium tri-isobutyle-tétrachlorure de titane et iodure de diathyle aluminium) et non couvert par le brevet GOODRICH pour obtenir un polybutadiène 1, 4, tout cis ; -----

Attendu en ce qui concerne le produit revendiqué qui est protégé en soi indépendamment du procédé pour l'obtenir, que la société MICHELIN, soutient que le brevet GOODRICH couvre un polybutadiène mélangé cis et trans et non pas un polybutadiène stereo-régulier tout cis ; -----

Attendu que la société GOODRICH réplique que son brevet décrit, par les moyens de l'obtenir, des polymères caoutchouteux à structure tout cis et à haut poids moléculaire ; -----

Mais attendu ainsi qu'il a été démontré plus haut que le brevet GOODRICH ne décrit pas le moyen d'obtenir de tels polymères ; qu'à juste titre la société MICHELIN soutient qu'en dehors du polybutadiène 1, 4 tout trans, le brevet GOODRICH ne couvre qu'un polybutadiène composé d'unités 1, 4 ayant 50 % d'unités cis et 50 % d'unités trans et qui ne peut dès lors être considéré comme stereo-régulier ; -----

Que si effectivement le brevet Philips 1.259.291 invoqué par la Société GOODRICH a admis qu'avec le catalyseur au chlorure de titane on pouvait obtenir du polybutadiène 1, 4 à 67 %, l'obtention d'un tel polybutadiène ne se trouve pas dans le brevet GOODRICH et il n'est pas en tout cas contesté que le produit que la société MICHELIN fabrique et utilise, est un polybutadiène comportant 92 % d'unités 1, 4 cis en utilisant un catalyseur différent, c'est-à-dire un produit stereo-régulier ; -----

Que dans un tel polybutadiène la quasi totalité des motifs monomériques ont le même ordonnancement dans l'espace ; -----

Que ce polybutadiène présente donc une constitution et une architecture différentes du polybutadiène mélangé de cis et de trans couvert par le brevet GOODRICH ; -----

Attendu que par ailleurs la société MICHELIN fait valoir que seuls les polymères stereo-réguliers peuvent cristalliser, notamment, sous tension, à partir de 85 % d'unités 1, 4 cis, ce qui leur confère des propriétés différentes de celles des polymères non stereo-réguliers ; -----

la société GOODRICH ne constate pas que
Attendu à cet égard que/la cristallinité vient de la régularité du polymère et augmente avec cette régularité, mais soutient qu'il n'existe pas de seuil à partir duquel apparaîtrait la cristallinité et dès lors une propriété nouvelle venant de la modification de la constitution matérielle ; -----

Or, attendu qu'il ressort de l'ouvrage Encyclopédie of Polymère Science que seul le polymère stereo-régulier peut se cristalliser pour donner un matériau présentant de bonnes propriétés mécaniques offrant notamment une forte résistance aux forces de traction extérieures ; que cet ouvrage précise encore que les changements dans les propriétés du polybutadiène se produisent à partir de 80 % d'unités 1, 4 cis ; -----

Que ces indications sont confirmées par un rapport du professeur HORN
versé aux débats ; -----

Que certes la société GOODRICH produit un affidavit de MACY, selon lequel
celui-ci aurait aperçu de la cristallinité à partir de 74 % d'unités cis ; -----

Mais que cet affidavit ne fait que confirmer l'apparition de cette
cristallinité à partir d'un seuil, que n'atteint pas le polybutadiène couvert
par le brevet GOODRICH ; -----

Qu'il apparaît ainsi que le polybutadiène fabriqué par la société
MICHELIN et le polybutadiène du brevet GOODRICH qui se différencient par leur
constitution et leur architecture ainsi que par une propriété déterminante,
constituent des produits distincts ; -----

Que le produit fabriqué par MICHELIN ne contrefait donc pas le produit
couvert par le brevet GOODRICH ; -----

Attendu en définitive qu'il y a lieu de débouter les sociétés STUDIEN-
GESELLSCHAFT KOHLE et la société GOODRICH COMPANY de toutes leurs demandes fins
et conclusions ; -----

Attendu sur la demande reconventionnelle de la société MICHELIN, que
les demandeurs ont pu se méprendre de bonne foi sur l'étendue de leurs droits
que l'action principale n'est donc pas abusive ; -----

PAR CES MOTIFS

Déboute la société STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE et la société GOODRICH
COMPANY de toutes leurs demandes, fins et conclusions ; -----

Déboute la société MICHELIN de sa demande reconventionnelle ; -----

Condamne les sociétés demanderesses en tous les dépens, dont distrac-
tion au profit de Maître TOUNY, avocat postulant ; -----

Fait et jugé à PARIS, le dix neuf avril mil neuf cent soixante dix
sept ; -----

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE
DE L'INDUSTRIE ET DU COMMERCE

SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

N° 1.197.613

Classification internationale : C 08 f — C 08 d

Procédé de polymérisation de diènes présentant une insaturation éthylénique terminale.

Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 8 août 1955, à 13^h 22^m, à Paris.

Délivré le 8 juin 1959. — Publié le 2 décembre 1959.

(9 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique : la 1^{re} le 16 août 1954, aux noms de MM. Arthur William ANDERSON, John Mac Millan BRUCE Jr, Nicholas George MERCKLING et William Lawrence TRUETT; la 2^e le 19 août 1954, aux noms de MM. Warren Nesmith BAXTER, Nicholas George MERCKLING, Ivan Maxwell ROBINSON et Gelu Stoeff STAMATOFF; la 3^e le 15 octobre 1954, aux noms de MM. Warren Nesmith BAXTER et Ivan Maxwell ROBINSON; les 4^e, 5^e, 6^e, 7^e, 8^e et 9^e le 22 novembre 1954 : la 4^e au nom de M. William Franklin GRESHAM; la 5^e aux noms de MM. Warren Nesmith BAXTER et Ivan Maxwell ROBINSON; la 6^e au nom de M. Ivan Maxwell ROBINSON; la 7^e aux noms de MM. Ivan Maxwell ROBINSON et Ralph Courtenay SCHREYER; la 8^e aux noms de MM. James Donald BRUTON, William Franklin GRESHAM et James Louis McPHERSON; la 9^e au nom de M. Gelu Stoeff STAMATOFF.)

La présente invention a pour objet un procédé pour préparer des polymères pratiquement linéaires de diènes présentant un groupe méthylène terminal, et plus particulièrement elle a pour objet la préparation d'homopolymères et copolymères de ces composés.

On sait que d'une façon générale, on peut polymériser les diènes en produits possédant des propriétés plastiques ou élastiques, par des méthodes utilisant des catalyseurs au sodium métallique, des catalyseurs à radicaux libres ou des catalyseurs sodium-alkyle, et que l'on peut faire naître dans ces produits des liaisons transversales (réticulations). Mais les procédés de la technique antérieure ne sont pas suffisamment sélectifs pour obtenir que la polymérisation se fasse sur une seule des deux doubles liaisons. Par suite, on n'a obtenu des produits à poids moléculaire élevé que par une réaction de liaison transversale.

Le procédé de la présente invention fournit un moyen pour préparer des polymères à poids moléculaire élevé de diènes à insaturation éthylénique terminale, moyen grâce auquel à peu près toute la polymérisation se fait sur une seule liaison, sans liaisons transversales ou polymérisation appréciable sur l'autre liaison. On réalise le processus en soumettant un diène avec insaturation éthylénique ter-

minale à des conditions de polymérisation en présence d'un catalyseur de coordination.

Une façon préférentielle d'appliquer le procédé de la présente invention consiste à introduire, dans un solvant organique inerte et pratiquement à l'état anhydre, un diène à insaturation éthylénique terminale, en présence ou non d'un monomère à insaturation éthylénique ajouté, et à maintenir des conditions réactionnelles de température et de pression telles que le solvant organique reste liquide, de préférence sous 1 à 200 atmosphères et 0 à 300 °C, en présence d'un catalyseur de coordination formé de préférence par réaction du tétrachlorure de titane et d'un réducteur métal-alkyle qui est présent en quantité suffisante pour réduire, au moins en partie, la valence du titane à moins de 3.

L'expression « catalyseur de coordination » chaque fois qu'elle est utilisée ci-après, désigne par définition un composé de métal polyvalent dans lequel le métal est Ti, Zr, Ce, V, Nb, Ta, Cr, Mo ou W, et se trouve, au moins en partie, à un état de valence inférieur à 3, ou bien se trouve en présence d'un réducteur capable de réduire au moins en partie l'état de valence du métal polyvalent à moins de 3. Les composés préférentiels de métaux polyvalents sont les halogénures et les esters.

Des exemples précis des halogénures et esters de

métaux polyvalents rentrant dans la définition ci-dessus sont le tétrachlorure de titane, le tétrafluorure de titane, le tétrachlorure de zirconium, le pentachlorure de niobium, le tétrachlorure de vanadium, le pentabromure de tantale, le trichlorure de cérium, le pentachlorure de molybdène, l'hexachlorure de tungstène, le titanate de tétra-(2-éthylhexyle), le titanate de tétra-propyle, l'oléate de titane, le titanate d'octylène-glycol, le titanate de triéthanoamine, le zirconate de tétraéthyle, et le zirconate de tétra(chloréthyle).

Parmi les réducteurs qui sont le plus efficaces pour réduire à moins de 3 la valence des composés de métaux polyvalents, on peut mentionner les suivants :

- 1° Réactifs de Grignard;
- 2° Composés métal-alkyle et composés organo-métalliques similaires;
- 3° Hydrures métalliques, par exemple hydrures métalliques simples, borohydrure d'aluminium, etc.;
- 4° Zinc métallique et métaux au-dessus du zinc dans la série électromotrice.

Des exemples précis de réducteurs rentrant dans la liste ci-dessus sont le bromure de phénylmagnésium, le lithium-aluminium-tétraalkyle, le sodium, l'aluminium, le cadmium-dialkyle, l'étain-tétraalkyle, et l'hydrure de lithium-aluminium.

La composition exacte du « catalyseur de coordination » quand il est à son état actif, capable de polymériser les composés diéniques, n'est pas connue. Toutefois, on sait que lorsqu'on mélange un de ces composés de métaux polyvalents avec une quantité suffisante d'un réducteur organo-métallique, tel que lithium-aluminium-tétraalkyle, pour réduire la valence du métal polyvalent à moins de 3, et de préférence à 2, la composition de métal polyvalent devient un catalyseur de polymérisation très actif. A cet état très actif, la composition de métal polyvalent est capable de former des complexes de coordination avec un ou plusieurs monomères insaturés polymérisables, amenant les monomères à se polymériser en un polymère linéaire à poids moléculaire élevé.

Les conditions de réaction du processus de polymérisation sont extrêmement douces. On applique normalement des pressions de 1 à 200 atmosphères. Les températures de 0 à 300 °C sont préférables, bien que l'on puisse appliquer des températures inférieures ou supérieures. On obtient les résultats les plus satisfaisants lorsque le milieu de polymérisation est exempt d'humidité ou autres sources de groupes hydroxyle, exempt d'oxygène, et exempt de cétones, esters ou aldéhydes.

Les diènes que l'on peut polymériser par le présent procédé sont ceux qui ont deux liaisons à insaturation éthylénique, dont au moins une est une liaison terminale. Autrement dit, il doit y avoir au moins, dans le monomère, un groupe méthylène

terminal. Les composés de cette nature comprennent le propadiène, le butadiène, le 1,4-pentadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,7-octadiène, le 1,9-décadiène, l'isoprène, le chloroprène, le divinylbenzène, le diisopropylbenzène, et le vinylcyclohexène. La présente invention envisage aussi les copolymères de ces diènes avec d'autres monomères à insaturation éthylénique, tels que l'éthylène, le propylène, le styrène, et les halogénures de vinyle.

L'invention est mieux illustrée par les exemples suivants :

Exemple 1. — On disperse du tétrachlorure de titane (4 g 0,02 mole) dans 200 cm³ de cyclohexane et on ajoute rapidement, sous une couche d'azote, 26 cm³ d'une solution étherée de bromure de phénylmagnésium 3M. On agite vigoureusement le mélange pendant 10 minutes, on filtre sous azote et on sèche le solide à la température ambiante (1,0 mm), pour obtenir 17 g d'une poudre noire qui est pyrophore.

On introduit un mélange de 3 g de la poudre noire pyrophore et 100 cm³ de cyclohexane dans un tube agitateur de 325 cm³, la poudre noire servant de catalyseur. On ajoute du butadiène (25 g), et on soumet le mélange à une pression de 35 kg/cm² d'éthylène. On agite le tube à la température ambiante pendant 2 heures. On filtre le produit, on le lave et on le sèche. Le rendement en copolymère ayant une viscosité inhérente de 5,7 (décahydro-naphtalène) est de 32 g. Un film comprimé à 200⁰ et 1 400 kg/cm² pendant 3 minutes a une densité de 0,93 et il est très tenace. La détermination qualitative à l'infrarouge montre que ce copolymère contient environ 10 % de butadiène. On trouve que le polymère a un indice de fusion inférieur à 0,1.

Exemple 2. — On disperse du tétrachlorure de titane (0,067 mole) dans 100 cm³ de toluène, et on ajoute 0,015 mole d'hydrure de lithium-aluminium, sous une couche d'azote. La réaction qui s'ensuit amène la formation d'un solide noir. On introduit ce mélange dans un tube agitateur de 325 cm³. On refroidit le tube agitateur à — 50 °C, on le balaie à l'azote, on y fait le vide et on ajoute 27 g de butadiène. On soumet alors le tube agitateur à une pression d'éthylène de 35 kg/cm² et on agite pendant 1 heure à 100 °C. On filtre le polymère résultant, on le lave et on le sèche. Le rendement en polymère sec est de 59 g. Le polymère ayant une densité de 0,96, peut être moulé par compression en un film, à 200 °C. La détermination qualitative à l'infrarouge montre que ce copolymère contient de 15 à 20 % de butadiène.

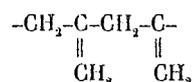
Exemple 3. — Dans un tube agitateur, on place 100 cm³ de cyclohexane dans lequel on a dispersé 0,03 mole de tétrachlorure de titane. A ce mélange, on ajoute 1,5 g d'une dispersion à 50 % de sodium dans le xylène, et 100 cm³ de cyclohexane, et on

chauffe le mélange résultant pendant une heure. On refroidit le tube agitateur à -50°C , on balais à l'azote, on fait le vide et on ajoute 27 g de butadiène. On soumet alors le tube agitateur à une pression d'éthylène de 35 kg/cm^2 et on agite pendant une heure à 75°C . On filtre le polymère résultant, on le lave et on le sèche. Le rendement en interpolymère d'éthylène et de butadiène est de 19 g, on trouve qu'il a une densité de 0,95, et il peut être moulé par compression à 200°C et $2\,500\text{ kg/cm}^2$ pendant 3 minutes en donnant un film tenace. On trouve que l'interpolymère a un indice de fusion inférieur à 0,1.

Exemple 4. — On prépare un mélange catalyseur comprenant 0,005 mole de tétrachlorure de titane, et 20 cm^3 d'une solution de lithium-aluminium-tétrabutyle dans le cyclohexane. On ajoute ce mélange à 100 cm^3 de cyclohexane dans un récipient équipé d'un agitateur et d'un condenseur à reflux. Tout en agitant le mélange dans le récipient, on ajoute, en l'espace de 15 minutes, 6 g de 1,5-hexadiène dissous dans 25 cm^3 de cyclohexane. Après avoir agité le contenu du récipient pendant une heure, on ajoute 1 litre de méthanol, ce qui provoque la précipitation d'un solide gluant similaire à du caoutchouc. On lave successivement le précipité au méthanol, au mélange méthanol-soude, à l'eau, et à l'acétone. Après séchage, on récupère 5 g de poly(1,5-hexadiène) sous forme de solide blanc semblable à du caoutchouc. Les films obtenus par compression de ce polymère sont tenaces et semblables à du caoutchouc. L'analyse de ce polymère à l'infrarouge montre environ 75 % d'insaturation vinylique, et environ 25 % d'insaturation trans. Le polymère est soluble dans le xylène, il a une densité de 0,93, une température d'adhésivité de 200°C , et présente une viscosité inhérente de 1,4 (mesurée dans la décaline à 125°C).

Exemple 5. — On prépare du lithium-aluminium-tétra(éthylcyclohexényle), en faisant réagir de l'hydruure de lithium-aluminium sur du vinylcyclohexène à une température de 128 à 140°C , et on dilue alors le produit à 1 litre avec du cyclohexane ou un hydrocarbure aromatique. On prend un flacon à trois tubulures de 500 cm^3 , équipé d'un agitateur, d'un condenseur anhydride carbonique solide, et d'un tube d'admission de gaz, et on y introduit 0,01 mole de tétrachlorure de titane, 15 cm^3 du mélange lithium-aluminium-tétra(éthylcyclohexényle) décrit ci-dessus, et 100 cm^3 de cyclohexane. Dans un flacon séparé, relié au tube d'admission de gaz mentionné ci-dessus, on place 20 g d'allène à environ -75°C . On réchauffe l'allène liquide à la température ambiante, ce qui le vaporise. Sur un laps de temps de 15 minutes, on fait arriver les vapeurs d'allène dans le mélange catalyseur agité contenu dans le flacon à 3 tubulures. La réaction est exothermique, ce qui élève la tempé-

rature à 50°C . On agite le mélange pendant une heure de plus et on le traite alors par le méthanol, puis on filtre. On lave le précipité, d'abord au méthanol, ensuite avec un mélange méthanol-eau-acide chlorhydrique, et finalement à l'acétone. Après séchage, on récupère 3,3 g d'un polymère d'allène linéaire blanc pulvérulent, qui est soluble dans le benzène. Les films comprimés à 200°C et $2\,100\text{ kg/cm}^2$, sont très rigides et légèrement colorés. Le film est insoluble dans le benzène, le toluène ou le xylène, et ne fond pas à 280°C . Le polymère présente une densité de 1,06. L'analyse à l'infrarouge montre la structure suivante dans le polymère :



Exemple 6. — Dans un flacon à 3 tubulures de 500 cm^3 , on place 50 cm^3 de lithium-aluminium-tétrabutyle, 0,95 g de tétrachlorure de titane, et 100 cm^3 de cyclohexane, le mélange devient immédiatement noir. On agite le mélange sous une couche d'azote, tout en agitant au mélange, sur un laps de temps de 5 minutes. La température du mélange passe de 28°C au début de la réaction, à 40°C après les 10 premières minutes de réaction, et se nivelle alors à $35\text{-}37^{\circ}\text{C}$ pendant les 2 dernières heures du temps réactionnel de 3 heures. On verse le contenu dans un mélange de méthanol et d'une petite quantité de HCl, ce qui cause la précipitation d'une substance gluante molle. Après reprécipitation par le cyclohexane, on récupère 1,2 g de polymère sec similaire à du caoutchouc. L'analyse à l'infrarouge indique que la structure du polymère est similaire à celle obtenue par polymérisation en présence de sodium. La polymérisation, ainsi que l'indique l'analyse à l'infrarouge se fait principalement par addition en 3,4, accompagnée de très peu d'addition en 1,2, et sans aucune addition en 1,4.

Exemple 7. — Dans un tube agitateur de 325 cm^3 en acier inoxydable, on place 50 cm^3 de lithium-aluminium-tétrabutyle, 0,95 g de tétrachlorure de titane et 100 cm^3 de cyclohexane comme indiqué à l'exemple 6. On ajoute alors dans le tube 17 g d'isoprène et on soumet le tube à une pression d'éthylène de 35 kg/cm^2 . On agite le tube pendant 2 heures à 100°C et à une pression de 35 kg/cm^2 . On enlève le contenu du tube et on le traite comme indiqué à l'exemple 6. On récupère 6,5 g d'un copolymère gluant d'éthylène et d'isoprène. On comprime un film à 200°C et on le recuit à 100°C pendant 10 minutes. Le produit est d'aspect clair, présente une cassure nette et il peut être étiré à froid. L'analyse à l'infrarouge indique que le copolymère contient une quantité prépondérante d'éthylène et une quantité moindre d'isoprène.

Exemple 8. — Dans un flacon Erlenmeyer de 250 cm^3 , on place du lithium-aluminium-tétra-

butyle, du tétrachlorure de titane et du cyclohexane, en quantités égales à la moitié de celles indiquées à l'exemple 6. On introduit lentement dans le flacon, sous une couche d'azote, du chloroprène obtenu par distillation d'une qualité commerciale contenant 50 % de chloroprène dans le xylène, jusqu'à ce qu'on ait ajouté au total 36 g. Des particules polymères se forment continuellement, et la réaction apparaît être complète en l'espace de 10 minutes après l'addition du chloroprène. On laisse reposer le mélange réactionnel pendant 20 minutes de plus, après quoi on verse le mélange réactionnel dans du méthanol contenant une petite quantité de HCl. On travaille le produit polymère comme indiqué à l'exemple 6, on obtient 2,3 g d'un polymère de chloroprène similaire à du caoutchouc. On comprime un film à 200 °C, on le coupe et on le recomprime sur lui-même avec un bon coulage et une bonne fusion, ce qui indique qu'il n'y a pas de liaisons transversales. Le film est tenace et similaire à du caoutchouc, il est insoluble dans le xylène bouillant.

Exemple 9. — On prépare un mélange de 25 cm³ de lithium-aluminium-tétrabutyle, 0,95 g de tétrachlorure de titane, et 50 cm³ de cyclohexane, dans un flacon à 3 tubulures de 500 cm³ muni d'un agitateur, d'un condenseur et d'un tube d'admission de gaz. Une fois que le mélange a viré au noir, on fait barboter de l'éthylène dans le contenu agité du flacon à un débit suffisant pour assurer la saturation et simultanément on ajoute lentement, en l'espace de 20 minutes 19,5 de chloroprène. La température réactionnelle monte à 55 °C, puis baisse. On arrête le courant d'admission d'éthylène et on chauffe le mélange réactionnel à 70 °C pendant 15 minutes. Des particules polymères se forment en suspension, et passent graduellement du noir au brun foncé sur le temps réactionnel total de 35 minutes. On travaille le polymère de la manière décrite à l'exemple 6, ce qui donne 5,5 g de produit séché. Les films comprimés à 200 °C sont tenaces et étirables à froid. L'analyse à l'infrarouge indique que le polymère comprend une proportion prépondérante d'éthylène, et une quantité moindre de chloroprène, la structure étant principalement d'addition en 1,4 avec peu ou pas d'addition en 1,2 et une faible addition en 3,4.

Exemple 10. — On prépare dans un flacon un mélange de 0,015 mole de lithium-aluminium-tétrabutyle, 0,01 mole de tétrachlorure de titane et 100 cm³ de cyclohexane, et on l'agite jusqu'à ce qu'il vire au noir. On verse alors le mélange noir dans un tube agitateur de 325 cm³ contenant 27 g de butadiène. On ferme hermétiquement le tube et on le laisse reposer pendant 2 heures à la température ambiante et à sa pression propre. Au bout de ce temps réactionnel, on mélange le contenu du tube, sous une couche d'azote, avec 200 cm³ de

méthanol, avec un mécanisme agitateur à grande vitesse, puis on filtre sous azote. On répète encore deux fois l'opération de mélange et de filtration, avec du méthanol frais. On dissout le produit filtré dans du sulfure de carbone, on le reprécipite par le méthanol, et on le sèche dans un four à vide, ce qui donne 13 g d'un polybutadiène ivoire, similaire à du caoutchouc.

Exemple 11. — Dans un réacteur sous pression, on place, sous une couche d'azote, 6,5 g de divinylbenzène commercial (contenant 55 % de divinylbenzène, principalement méta), 25 cm³ d'une solution de lithium-aluminium-tétrabutyle dans le cyclohexane, et 50 cm³ d'une solution de 55 parties de tétrachlorure de titane dans 100 parties de cyclohexane anhydre. On ferme le réacteur, on balaie à l'azote, on fait le vide, on soumet à une pression d'éthylène de 7 kg/cm², et on agite à la température ordinaire pendant une durée d'une heure. Pendant ce temps, la pression baisse de 63 kg/cm². Après filtration et lavage avec un mélange méthanol-acide chlorhydrique, avec un mélange méthanol-soude aqueuse, avec du méthanol, avec de l'eau, et avec de l'acétone, on obtient un polymère solide blanc pesant 82 g. Le travail du polymère se fait sous une atmosphère d'azote. Le polymère est soluble dans le toluène bouillant. Quand on chauffe le polymère, on n'observe aucun coulage de matière fondue. Le polymère chauffé ne peut se dissoudre dans le toluène bouillant. Avec le polymère, on peut comprimer des films tenaces et rigides, à 250 °C, sous une pression de 1 400 kg/cm².

Exemple 12. — Dans un réacteur, on ajoute une couche d'azote, 25 cm³ de la solution de lithium-aluminium-tétrabutyle décrit à l'exemple 11, 50 cm³ de la solution de tétrachlorure de titane décrite à l'exemple 11, et 10 g de divinylbenzène commercial. Dans ce mélange réactionnel, on fait barboter du propylène pendant 5 heures 1/4 tout en maintenant la température à 27-32 °C. On isole du mélange un polymère solide, on le lave avec un mélange méthanol-acide chlorhydrique, avec un mélange méthanol-soude aqueuse, avec de l'eau et de l'acétone, sous une couche d'azote. Le polymère sec pèse 6,7 g. Quand on le chauffe à 190 °C, le polymère présente un indice de fusion de 73,7, qui diminue rapidement avec le temps d'exposition à la chaleur (test d'indice de fusion voir ASTM-D-1238-52-T). Le polymère, avant chauffage, est soluble dans le chlorobenzène bouillant. Quand on chauffe le polymère à 250 °C, on ne peut le comprimer à nouveau, et il est insoluble dans le chlorobenzène bouillant.

Exemple 13. — Dans un réacteur sous pression, on place, sous une couche d'azote, 0,015 mole de lithium-aluminium-tétrabutyle et 0,01 mole de tétrachlorure de titane dissous dans 100 cm³ de cyclohexane. On refroidit le mélange réactionnel à — 50 °C, on y fait le vide et on balaie avec de

l'azote, puis on refait le vide et on ajoute 0,10 mole de 1,3-diisopropyl-benzène et 1 mole d'éthylène. On chauffe alors le réacteur sous sa pression propre pendant une heure à 100 °C. On filtre le polymère et on le lave comme indiqué à l'exemple 11. Après séchage, on obtient 24,3 g d'un polymère blanc. On peut comprimer, sous une pression de 1 400 kg/cm² et à une température de 200 °C, un film tenace, clair, ayant une densité de 0,928. Quand on chauffe à 250 °C pendant trois heures et sous une couche d'azote, on trouve que 70 % de l'insaturation mesurée dans le polymère par spectroscopie à l'infrarouge (liaisons à 6,1 - 6,25 - 6,35 - 11,25 et 12,55) ont disparu. Le polymère chauffé n'est pas soluble dans le chlorobenzène bouillant.

Exemple 14. — A 100 cm³ de cyclohexane dans un flacon en polyéthylène, on ajoute un mélange catalyseur comprenant 0,005 mole de tétrachlorure de titane et 8 cm³ d'un mélange de lithium-aluminium-alkyles. Pour préparer les composés lithium-aluminium-alkyle, on a mélangé 20 g d'hydruure de lithium-aluminium et 225 g de vinylcyclohexène, on a soumis le mélange au reflux pendant 2-3 heures, et on a dilué le produit à 1 litre avec du xylène. On ajoute lentement au mélange du flacon 5 g de divinylbenzène commercial et on agite le flacon durant l'addition. Il se dégage de la chaleur pendant ce temps. On continue d'ajouter pendant 10 minutes, après quoi on verse le mélange dans le méthanol, ce qui amène la précipitation du produit polymère. Après avoir lavé le précipité au méthanol et à l'acétone et l'avoir séché dans un four à vide à 60 °C, on récupère 3 g d'une poudre fragile et croustillante. La poudre est un polymère linéaire de divinylbenzène, qui est soluble dans le xylène et a une densité de 1,04. Le polymère est similaire à ceux qui ont une viscosité inhérente d'environ 0,5, mesurée dans la décaline à 125 °C. Les films comprimés avec la poudre sont rigides, plutôt cassants, et insolubles dans le xylène ou tout autre solvant, ce qui indique la liaison transversale du polymère à cause de la température élevée.

Exemple 15. — Dans un réacteur, on introduit 100 cm³ de 4-vinylcyclohexène, 25 cm³ de cyclohexène, 0,01 mole de tétrachlorure de titane, et 0,01 mole de lithium-aluminium-tétra(éthylcyclohexényle). On prépare le lithium-aluminium-tétra(éthylcyclohexényle) en faisant réagir de l'hydruure de lithium-aluminium sur un excès de vinylcyclohexène dans le cyclohexène anhydre, sous une couche d'azote, à une température de 128 à 140 °C, pendant 2 à 3 heures. On chauffe le mélange réactionnel pendant 16 heures à une température de 70 °C, sous une pression atmosphérique d'azote. On sépare par filtration du mélange réactionnel le polymère résultant, et on le lave successivement au méthanol, avec un mélange méthanol-acide chlorhydrique, avec un mélangeur méthanol-soude

aqueuse, puis à l'eau et finalement à l'acétone.

Au séchage, on récupère 4 g d'un polymère blanc solide. On peut comprimer le polymère en un film tenace et rigide, à une température de 200 °C et sous une pression de 1 400 kg/cm².

On trouve que le polymère a une densité de 1,023. L'analyse à l'infrarouge de films comprimés avec le polymère indiquent une insaturation transrésiduelle du polymère et pratiquement aucune insaturation vinylidénique.

Exemple 16. — Dans un réacteur, on introduit, sous une couche d'azote, 250 cm³ de cyclohexane anhydre, 100 cm³ de 4-vinylcyclohexène, 0,01 mole de tétrachlorure de titane, et 0,01 mole de lithium-aluminium-tétra(éthylcyclohexényle). On fait alors barboter continuellement de l'éthylène dans le mélange réactionnel pendant 30 minutes, tout en maintenant la température du mélange réactionnel entre 47 et 60 °C. Le copolymère obtenu après filtration du mélange réactionnel est lavé au méthanol, au mélange méthanol-acide chlorhydrique, au mélange méthanol-soude aqueuse, à l'eau, et finalement à l'acétone. On obtient, au séchage, un copolymère blanc solide pesant 18,8 g. Avec le polymère, on peut faire des films clairs, tenaces, en le comprimant à 200 °C sous une pression de 1 400 kg/cm². Le copolymère est soluble dans les solvants organiques bouillants à température élevée, mais ne présente aucun coulage de matière fondue à 190 °C. Après chauffage prolongé au-dessus de 150 °C, le copolymère est insoluble dans les solvants organiques à point d'ébullition élevé, à températures élevées.

Les produits du procédé de la présente invention sont des polymères ou copolymères à poids moléculaire élevé, pratiquement linéaires. La chaîne de polymère se forme par addition par une liaison non saturée éthylénique terminale, tandis que la liaison non saturée éthylénique restante est dans une chaîne latérale. Ces produits sont normalement similaires au caoutchouc, et on peut les lier transversalement par chauffage, par traitement avec des catalyseurs acides, par traitement avec des catalyseurs à radicaux libres, ou bien on peut les vulcaniser par des méthodes connues, en utilisant du soufre ou de l'anhydride sulfureux et un catalyseur approprié. Les produits de la présente invention peuvent être moulés en divers articles, notamment films et structures filamenteuses, et articles généralement fabriqués avec les matières connues du genre caoutchouc.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet un procédé de préparation de polymères linéaires de diènes, caractérisés par les points suivants pris isolément ou en combinaisons diverses :

[1.107.613]

— 6 —

1° Il consiste à soumettre à des conditions de polymérisation un diène présentant deux liaisons à insaturation éthylénique, dont une au moins est une liaison terminale, en présence d'un catalyseur de coordination;

2° On introduit le diène, conjointement avec un autre de ces diènes ou avec un monomère à insaturation éthylénique simple, dans un solvant organique inerte, à l'état pratiquement anhydre, et on maintient des conditions de température et de pression telles que le solvant reste liquide, par exemple 1 à 200 atmosphères et 0 à 300 °C, en présence d'un catalyseur de coordination comprenant un composé de métal polyvalent dans lequel le métal est Ti, Zr, Ce, V, Nb, Ta, Cr, Mo ou W, ce métal ayant, au moins pour une partie, un état de

valence inférieur à 3, à moins que le métal ne soit en présence d'un réducteur en quantité suffisante pour réduire la valence du métal à moins de 3, au moins en partie;

3° Le produit est un homopolymère du diène;

4° Le produit est un copolymère du diène et d'éthylène;

5° Le produit est un copolymère du diène et de propylène;

6° Le catalyseur est le produit de réaction d'un tétrahalogénure de titane et d'un métal-alkyle.

Société dite :

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNE, André ARMENGAUD & G. HOUSSARD.

Perfectionnements apportés à la production de polymères et de copolymères d'hydrocarbures polyoléfines conjugués.

Société dite : GOODRICH-GULF CHEMICALS, INC. résidant aux États-Unis d'Amérique.

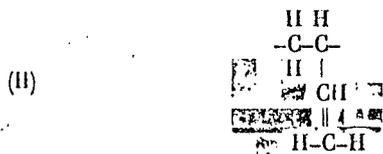
Demandé le 1^{er} décembre 1955, à 16^h 42^m, à Paris.

Délivré le 11 février 1957. — Publié le 1^{er} juillet 1957.

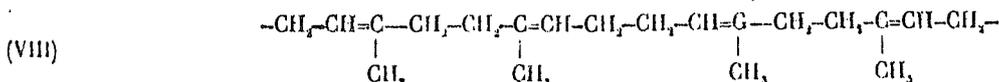
(3 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique : la 1^{re} le 2 décembre 1954, au nom de M. Samuel E. HORNE; la 2^e le 21 avril 1955, aux noms de MM. Carlin F. GIBBS, Vernon L. FOLT, Earl J. CARLSON et Samuel E. HORNE, Jr.; la 3^e le 21 avril 1955, au nom de M. Earl J. CARLSON.)

L'invention est relative à la production de polymères et de copolymères d'hydrocarbures polyoléfines conjugués dans lesquels, en substance, toutes les unités monomères polyoléfines conjugués sont présentes dans une structure de polymère d'addition 1,4. Ces polymères et copolymères sont des produits nouveaux ayant des propriétés uniques.

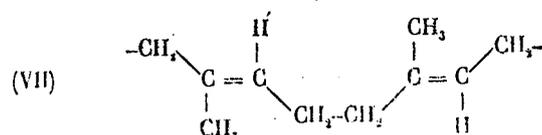
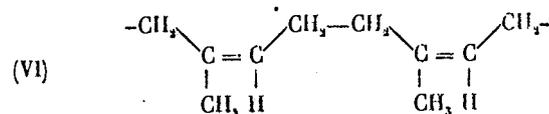
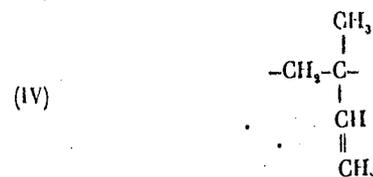
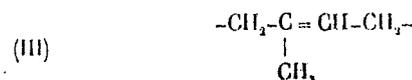
Quand on polymérise des hydrocarbures polyoléfines conjugués par des méthodes déjà connues, les unités monomères entrent dans la structure polymère par polymérisation d'addition 1,4 et également par d'autres genres d'addition, principalement une addition 1,2, une proportion appréciable, supérieure à 5 %, des unités étant obtenues par une polymérisation qui a lieu par des mécanismes autres qu'une addition 1,4. A titre illustratif, le butadiène-1,3, qui est la dioléfine conjuguée la plus simple possible, polymérise par toutes les méthodes connues antérieurement pour former une structure contenant à la fois des unités 1,4 (I) et des unités 1,2 (II) dans des proportions variables dépendant des conditions dans lesquelles la polymérisation a lieu, chaque genre d'unités étant présent en quantité appréciable.

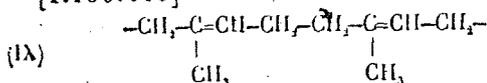


Pour la polymérisation d'isoprène, par exemple, les modes d'union possibles des unités monomères



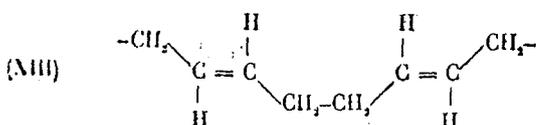
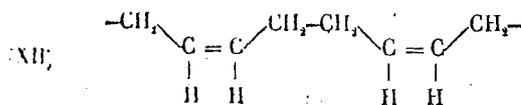
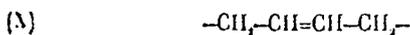
pour former les molécules polymères sont très nombreuses. A titre illustratif, une polymérisation d'addition 1,4 peut avoir lieu pour former des unités 1,4 (III) et l'addition peut se former en 1,2 à la liaison double substituée pour former des unités 1,2 (IV) et à la liaison non substituée pour donner des unités 3,4 (V). De plus, les unités 1,4 peuvent exister à la fois sous la configuration cis (VI) et trans (VII) à la liaison double et elles peuvent être réunies entre elles à la fois en « tête-à-tête » (VIII) et en « tête-à-queue » (IX).





Il est bien connu que l'hydrocarbure présent dans du caoutchouc naturel a une structure régulière d'isoprène 1,4 toute cis et en tête à queue obtenue par des méthodes biologiques *in vivo* pour lesquelles n'intervient pas l'isoprène monomérique mais qui, dans les polymères synthétiques, préparés jusqu'ici à partir de diènes monomériques, cette régularité de structure fait complètement défaut, toutes les unités de diverses structures étant présentes à un degré plus ou moins grand suivant la méthode de polymérisation. La préparation synthétique par une polymérisation *in vitro* d'un polymère 1,4 tout cis a été considérée longtemps comme étant très avantageuse à cause des probabilités qu'un tel polymère devrait avoir des propriétés analogues à celles que possède le caoutchouc naturel en présence d'hydrocarbures caoutchouteux naturels et cette préparation a été le but principal mais non atteint de plusieurs groupes de chercheurs s'occupant de caoutchouc synthétique pendant de nombreuses années.

De même, pour la polymérisation de butadiène-1,3 (dénommé ci-après butadiène), il existe divers modes d'union possibles des unités monomères pour constituer les molécules polymères. Une polymérisation d'addition peut se faire aux atomes de carbone 1,4 pour former des unités 1,4 (X) et l'addition peut également avoir lieu aux atomes de carbone 1,2 pour former des unités 1,2 (XI). Par ailleurs, les unités 1,4 peuvent exister à la fois avec les configurations cis (XII) et trans (XIII) à la liaison double



Le butadiène, qui est la dioléfine conjuguée la plus simple possible, est un constituant de nombreux copolymères utiles tels que le copolymère caoutchouteux butadiène-styrène (caoutchouc GR-S) et le copolymère caoutchouteux butadiène-acrylonitrile (caoutchouc nitrile résistant aux huiles).

De même, divers homopolymères butadiène ont été préparés et on a constaté qu'ils forment des matières élastomériques caoutchouteuses avantageuses. Toutefois, on a observé qu'ils contiennent tous des structures mélangées cis 1,4; trans 1,4 et 1,2; aussi, jusqu'ici, tous les essais qui ont été faits pour préparer un polymère butadiène ayant une structure uniforme, n'ont pas eu de succès.

L'état de la technique à cet égard est résumé par Whitby dans son livre « Synthetic Rubber » publié en 1954 par John Wiley & Sons où il est dit, à la page 16 :

« Jusqu'à présent on ne connaît aucune méthode capable de donner la certitude de la présence d'un genre seulement d'unités de structure dans les polymères de diène; toutes les méthodes connues donnent des polymères dans lesquels se trouvent des unités cis 1,4-, trans 1,4- et 1,2 diène. »

Un but général de l'invention est de réaliser une méthode pour diriger ou régler la polymérisation d'hydrocarbures polyoléfines conjugués de manière telle qu'on obtienne la formation d'une proportion plus élevée que celle que l'on a pu atteindre jusqu'ici en unités 1,4 dans la structure du polymère.

L'invention a pour objet un procédé pour produire des polymères et copolymères d'hydrocarbures polyoléfines conjugués dans lesquels, en substance, toutes les unités monomères de polyoléfines conjuguées sont présentes sous la forme de la structure du polymère d'addition 1,4, ce procédé consistant à mettre en contact un ou plusieurs monomères d'hydrocarbures polyoléfines conjugués, si on le désire avec un ou plusieurs autres hydrocarbures polymérisables avec un catalyseur constitué par des atomes de métal reliés à des radicaux capables de se réunir aux atomes de métal dans des composés organométalliques, au moins un de ces radicaux étant un radical organique relié à un atome de métal par un atome de carbone et au moins un desdits atomes de métal étant un métal lourd qui se trouve entre la quatrième et la dixième positions dans les longues périodes de la table périodique des éléments (l'arrangement périodique des éléments en courtes et longues périodes est indiqué dans la table périodique à la page 342 du « Handbook of Chemistry & Physics », 33^e édition, publié par la Chemical Rubber Publishing Co, à Cleveland (Ohio), E.U.A. en 1952).

L'hydrocarbure monomérique, qui est polymérisé conformément à l'invention, peut être un hydrocarbure polyoléfine conjugué, utilisé seul, ou un mélange contenant une proportion importante d'un hydrocarbure polyoléfine conjugué en même temps qu'un ou plusieurs autres hydrocarbures polymérisables comprenant à la fois des hydrocarbures mono-oléfines et des hydrocarbures polyoléfines non conjugués. L'hydrocarbure dioléfine conjugué peut être un hydrocarbure butadiène-1,3, tel que le buta-

diène-1,3 (qui est la dioléfine conjuguée la plus simple) ou un butadiène-1,3 substitué en méthyle, c'est-à-dire l'isoprène ou le pipérylène; ou il peut être une polyoléfine aliphatique conjuguée, contenant plus de 5 atomes de carbone, telle que le 2,3-diméthyl-butadiène-1,3; le 2-éthyl-butadiène-1,3; le 4-méthyl-pentadiène-1,3; le 2-méthyl-pentadiène-1,3; l'hexadiène-2,4; l'hexatriène-1,3,5; le 4-méthyl-hexadiène-1,3; le 2-méthyl-hexadiène-2,4; le 2,4-diméthyl-pentadiène-1,3; le 2-isopropyl-butadiène-1,3; le 1,1,3-triméthyl-butadiène-1,3; l'octatriène-2,4,6; l'octadiène-2,4; le 2,5,5-triméthyl-hexadiène-1,3; le 2-amyl-butadiène-1,3; le 1,1-diméthyl-3-tertiaire-butyl-butadiène-1,3; le 2-néopentyl-butadiène-1,3; le myrcène; l'allo-ocimène et analogues; ou il peut être un hydrocarbure polyoléfine alicyclique conjugué tel que le cyclopentadiène; le cyclohexadiène-1,3; le cycloheptadiène-1,3; le diméthyl-fulvène et analogues; ou un hydrocarbure dioléfine substitué en aryle tel que le phényl-butadiène-1,3; le 2,3-diphényl-butadiène-1,3; le diphényl-fulvène et analogues. Des mélanges de deux, trois ou plus de ces polyoléfines conjuguées peuvent être utilisés.

Quand l'hydrocarbure monomérique est un mélange d'un hydrocarbure polyoléfine conjugué avec un hydrocarbure monomérique d'un autre genre, l'autre hydrocarbure peut être mono-oléfine aliphatique telle que l'éthylène, le propylène, le butène-1, le butène-2, l'isobutène ou un quelconque des divers pentènes, hexènes, heptènes, octènes, nonènes, décènes, etc., avec chaîne rectiligne ou ramifiée, quelle que soit la position de la liaison double; ou il peut être une mono-oléfine alicyclique telle que le cyclohexène, le méthyl cyclohexène, le cycloheptène, le méthyl cycloheptène et analogue; ou une mono-oléfine substituée en aryle, telle que le styrène, l' α -méthyl styrène, le *o*-, *m*- et *p*-méthyl styrènes, les diméthyl styrènes, l'indène, le vinyl naphtylène, l'allyl benzène, l'allyl toluène, l'allyl naphtylène, le stilbène, les méthyl stilbènes, le 1,3-diphényl-1-butène, le triphényléthylène ou analogues. De plus, l'hydrocarbure monomérique peut être un mélange d'une polyoléfine conjuguée avec une polyoléfine non conjuguée parmi lesquelles on peut citer l'allène, le diallyle, le diméthallyle, le propyl allène, le squalène, le 1-vinyl cyclohexène-3, le divinyl benzène ou analogues.

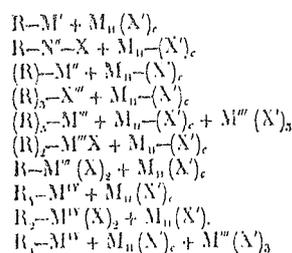
Dans la définition donnée plus haut du catalyseur, l'expression « radicaux capables de se réunir aux atomes de métal dans des composés organométalliques » comprend 1° des radicaux organiques capables de se lier au métal par l'intermédiaire de carbone tels que des radicaux alcoyles, aryles, cycloalcoyles et d'autres radicaux hydrocarbonés, tous ces radicaux étant désignés parfois ci-après par « R »; 2° des radicaux oxy hydrocarbonés tels que les radicaux alcoxy, aryloxy, etc.; 3° Des radicaux orga-

niques formant des sels tels que le radical acétate oxalate, acétyl-acétoine, etc.; 4° Des radicaux inorganiques formant des sels, tels que des atomes d'halogène (c'est-à-dire des atomes de fluor, de chlore de brome et d'iode) et des radicaux d'oxyhalogénures, etc.; et 5° Des atomes d'hydrogène, tous ces radicaux 1° à 5° étant parfois désignés ci-après par « X ». L'expression « métal lourd », qui se trouve entre la quatrième et la dixième positions dans les longues périodes de la table périodique des éléments, vise les métaux des groupes IVB, VB, VIB, VIIB et VIII comprenant le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium (columbium), le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le technétium, le rhénium, le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, ainsi que les métaux occupant des positions correspondantes dans la dernière longue période dans la série de « actinium » tels que le thorium et l'uranium.

La définition ci-dessus de catalyseurs, utiles pour l'invention, comprend les catalyseurs constitués par un seul composé organométallique dont la partie métallique est constituée par un atome de métal lourd faisant partie du groupe indiqué plus haut, cet atome de métal lourd étant lié par au moins une de ses valences à un atome de carbone d'un radical organique et elle vise également des catalyseurs constitués en réunissant plusieurs composés chimiques dont un peut être un composé organométallique dans lequel un atome de carbone d'un groupement organique est attaché à un atome de métal autre qu'un atome de métal lourd du groupe susindiqué, par exemple un métal alcalin (tel que le sodium, le potassium ou le lithium) ou un métal alcalino-terreux (tel que le calcium, le baryum ou le strontium) ou du magnésium, de l'aluminium ou un métal de terres rares, ou de l'étain, du plomb ou tout autre métal, ou dont un autre peut être un composé simple tel qu'un sel d'un métal lourd du groupe indiqué plus haut, les deux genres de composés métalliques contenant chacun des atomes métalliques reliés seulement à des radicaux du genre indiqué plus haut. Ces catalyseurs comprenant également ceux obtenus en faisant réagir le métal lourd, à l'état activé, avec un composé oléfinique (qui peut être le même que le composé oléfinique qui sera polymérisé ultérieurement) pour former le radical organique lié par du carbone à l'atome de métal lourd.

Des catalyseurs qui sont des composés chimiques uniques comprennent des composés ayant pour formule $(R)_a - M_{II} - (X)_b$ dans laquelle M_{II} est un atome de métal lourd de la classe indiquée plus haut, R et X ayant la signification donnée plus haut alors que *a* et *b* sont des nombres entiers dont le total correspond à la valence de M_{II} . Des catalyseurs, constitués par une combinaison de composés

chimiques, que l'on préfère généralement à cause de l'instabilité des composés du genre $(R)_n M_{II}(X)_b$ et de la difficulté de leur préparation, comprennent les combinaisons suivantes :



dans lesquelles M' représente un métal monovalent, M'' un métal bivalent, M''' un métal trivalent, M'''' un métal tétravalent alors que M_{II} , R et X ont la signification indiquée plus haut, X' représentant un radical X formateur de sel et c la valence maximum de M_{II} . Des catalyseurs préférés de tous les genres susindiqués dans lesquels :

R est un radical alcoyle, par exemple éthyle, propyle, butyle, isobutyle, amyle, hexyle, octyle, dodécyle, etc., ou un alcoyle substitué tel que le phényléthyle ou un radical aryle tel que phényle;

M_{II} est du titane, du zirconium, du thorium ou de l'uranium mais on préfère surtout le titane;

X est de l'hydrogène ou de l'halogène ou de l'oxyhydrocarbure;

X' est un halogène, de préférence du chlore;

M' est un métal alcalin, de préférence du sodium ou du potassium;

M'' est un métal alcalino-terreux, tel que le magnésium ou le zinc, de préférence du magnésium;

M''' est de l'aluminium, du bore, du gallium, de l'indium ou du lithium;

M'''' est de l'étain ou du plomb, de préférence de l'étain.

Les catalyseurs, qui ont l'influence directrice la plus prononcée sur la polymérisation d'hydrocarbures polyoléfinés, sont ceux constitués par des composés comprenant des atomes de métal reliés à des radicaux hydrocarbures, plus particulièrement des radicaux alcoyles, et des atomes d'halogène, plus particulièrement des atomes chlore, au moins un des atomes métalliques étant un atome de métal lourd appartenant à la classe indiquée plus haut, plus particulièrement du titane. Parmi ceux-ci, les catalyseurs dans lesquels il existe une combinaison d'atomes d'aluminium fournie, par exemple, par un composé d'aluminium trialkylé et d'atomes de titane provenant, par exemple, de tétrachlorure de titane, sont préférés de beaucoup puisque l'usage de ces catalyseurs non seulement dirige la polymérisation des hydrocarbures polyoléfinés vers les polymères 1,4 mais rend également possible, dans de nombreux cas et par un réglage

approprié du rapport du titane à l'aluminium, la production de polymères 1,4 qui sont tous cis ou tous trans, comme décrit ci-après.

Comme dit plus haut, les métaux lourds occupant la quatrième à la dixième positions des longues périodes de la table périodique des éléments, comme définis ci-dessus, ont une influence directrice vers l'addition 1,4 des unités monomères polyoléfinés. Parmi ces métaux, ceux de la quatrième à la sixième positions ont une influence directrice vers la configuration tout-cis 1,4. Les métaux de cette classe comprennent ceux des groupes périodiques IVB, VB et VIB alors que ceux de la classe plus étendue (c'est-à-dire de la 4^e à la 10^e positions) comprennent, en outre, ceux des groupes périodiques VIIB et VIII, comme dit plus haut ainsi que ceux occupant des positions correspondantes dans la dernière longue période dénommée « série de l'actinium », tels que le thorium et l'uranium. Des composés de métaux lourds préférés, de la classe plus étendue ou de la classe plus restreinte, ont pour formule $M(A)_n$ dans laquelle M est un atome de métal lourd alors que A est un anion monovalent et que n indique la valence maximum de M . Comme indiqué plus haut, on préfère plus spécialement les halogénures (chlorures, bromures, iodures et fluorures) et les acétylacétonates de titane, de zirconium, de thorium et d'uranium, le titane étant préféré. D'autres composés de métal lourd utiles, ayant pour formule celle indiquée plus haut, comprennent d'autres sels inorganiques, tels que les oxyhalogénures, les sulfates, les nitrates, les sulfures et analogues et d'autres sels organiques, tels que les acétates et oxalates des métaux lourds appartenant au groupe susindiqué.

Une méthode pour obtenir un catalyseur titane-aluminium consiste à mettre en contact un composé d'organo-aluminium, de préférence un aluminium trialkylé ou un halogénure, un hydruure ou un alcoyle d'aluminium dialcylé avec un sel de titane, de préférence un halogénure et plus spécialement du tétrachlorure de titane, ce qui donne lieu à une réaction entre les deux constituants métalliques pour former le catalyseur. Pour préparer des catalyseurs par une réaction de ce genre, les réactifs sont mis en contact à toute température voulue, de préférence à la température ambiante, en l'absence d'oxygène libre et d'eau, de préférence en l'absence de matières quelconques autres que les composés métalliques et les matières hydrocarbonées telles que des solvants ou diluants hydrocarbonés, et plus particulièrement en l'absence de composés d'hydrogène actifs tels que des alcools, des amines, des acides, etc., de composés fournissant de l'oxygène, tels que des peroxydes, et d'autres composés tels que des éthers, des esters, des cétones, des sulfures, etc., ainsi que d'oxygène libre et d'eau. La réaction se fait dans les meilleures conditions quand on ajoute

les constituants métalliques à un solvant ou diluant hydrocarboné inerte, tel qu'un alcane saturé parmi lesquels on peut citer le butane, l'hexane, l'heptane, l'octane, le cétane ou analogues ou des mélanges de ces alcanes tels que la kérosine Deobase ou encore des mélanges d'alcane obtenus par le procédé Fischer-Tropsch, ou un cycloalcane tel que le cyclohexane ou le méthyl cyclohexane, ou encore un hydrocarbure benzénique comme le benzène, le toluène ou le xylène. Il est important que le solvant ou diluant hydrocarboné soit exempt d'oxygène et d'eau et, de préférence, qu'il soit également exempt de peroxydes, de composés du soufre bivalents et de diverses autres impuretés.

La réaction entre le composé d'aluminium métallique et le composé de titane, par laquelle on obtient la formation du catalyseur, est généralement rapide et exothermique. Par exemple, quand du tétrachlorure de titane est introduit dans une solution dans l'hexane de triéthyl aluminium, en l'absence d'oxygène et d'eau, la solution acquiert une couleur sombre avec formation d'une matière noire difficilement soluble. Une matière analogue est produite quand on utilise, à la place du triéthyl aluminium, un trialcyle d'aluminium dans lequel les groupements alcyles contiennent au moins quatre atomes de carbone, comme dans le triisobutyl aluminium et l'on préfère même cette matière car elle présente l'avantage de pouvoir être dispersée plus fortement dans le diluant, la solution obtenue étant moins inflammable et moins dangereuse à manipuler. Il est également possible d'effectuer la réaction entre le composé d'aluminium et le composé de titane, de manière à éviter la formation d'une matière difficilement soluble. Par exemple, du triéthyl aluminium pur peut être ajouté à de l'hexane ou à un autre solvant hydrocarboné, la solution étant complètement saturée avec un courant d'éthylène, après quoi on ajoute du tétrachlorure de titane et du chlorure d'aluminium, ce qui forme un catalyseur soluble.

Pour la mise en œuvre de l'invention, la polymérisation d'une matière hydrocarbonée monomérique contenant, au moins une proportion appréciable d'un hydrocarbure polyoléfine conjuguée, a lieu en mettant en contact l'hydrocarbure monomérique, de préférence à l'état fortement purifié, avec le catalyseur métallique lourd, de préférence en présence d'un solvant hydrocarboné qui peut être un des hydrocarbures cités plus loin comme solvants ou diluants que l'on peut utiliser pour la préparation du catalyseur et, également de préférence de substances oxydantes, telles que l'oxygène et les peroxydes, et de matières contenant des atomes d'hydrogène actif, telles que l'eau, les acides, les alcools, etc.

Ni la température, ni la pression auxquelles

l'hydrocarbure monomérique est mis en contact avec le catalyseur ne sont critiques et il est possible de faire intervenir des températures aussi basses que -100° et aussi élevées que $+100^{\circ}$ ou d'adopter des pressions d'une atmosphère au-dessus ou en dessous de la pression atmosphérique. Généralement, on préfère introduire l'hydrocarbure monomérique à l'état liquide dans une solution ou dispersion du catalyseur dans le solvant hydrocarboné tout en maintenant une atmosphère d'un gaz inerte, tel que l'azote, au-dessus de la solution ou dispersion pour éviter le contact de l'air mais sans faire intervenir une pression autre que celle produite par les vapeurs des matières en présence, la solution ou dispersion étant maintenue à une température comprise entre -20 et 80° , de préférence entre environ 5 et 50° . Dans ces conditions, l'hydrocarbure monomérique polymérise en solution avec un accroissement de viscosité pour former une solution du polymère dans le solvant ou avec précipitation du polymère hors du solvant pour former une dispersion de la matière polymérique dans le solvant. La polymérisation dure généralement de 30 minutes à 20 heures mais des polymérisations plus rapides ou plus lentes sont possibles suivant la nature des monomères utilisés ou les conditions de polymérisation. Par exemple la polymérisation de l'isoprène en poly-isoprène-1,4 tout cis nécessite ordinairement 30 minutes à 10 heures et est généralement terminée, essentiellement, en 1 à 5 heures. La polymérisation du butadiène pour obtenir la configuration-1,4 tout trans dure généralement de 1 à 17 heures.

Les quantités relatives du solvant hydrocarboné; du catalyseur et de l'hydrocarbure monomérique, utilisées pour le procédé de polymérisation peuvent varier d'une manière considérable. Il est généralement désirable d'utiliser une quantité de solvant hydrocarboné qui soit en excès par rapport à l'hydrocarbure monomérique. Par exemple, il convient d'utiliser 1 à 30 fois autant de solvant hydrocarboné que de monomère hydrocarboné en volume, de préférence de 8 à 20 fois. La quantité du catalyseur est généralement de l'ordre de 0,5 à 20 % en poids, basés sur le poids de l'hydrocarbure monomérique à polymériser, la quantité du catalyseur, quand on utilise plus d'un composé catalyseur, étant considérée comme étant le poids combiné des composés métalliques utilisés pour préparer le catalyseur. Quand on désire orienter la polymérisation de matières monomériques contenant des monomères autres que le butadiène et l'isoprène, ou en plus de ceux-ci, des quantités plus élevées du catalyseur, comprises entre 1,5 et 20 % sont généralement nécessaires.

Après la polymérisation, le produit polymère se trouve dans le mélange de réaction ou bien en solution ou bien en dispersion. Il peut être séparé du solvant et des résidus du catalyseur par une des

méthodes usuelles. Dans le cas où le produit polymère est dissous dans le solvant, une méthode de séparation préférée consiste à extraire la solution avec du méthanol pour enlever les résidus du catalyseur et à ajouter ensuite un solvant, tel que l'acétone, qui soit miscible dans le solvant hydrocarboné mais dans lequel le produit polymère est insoluble, ce qui précipite le produit à l'état finement divisé. Dans le cas où le produit est une dispersion dans le solvant, il peut être séparé par filtration d'avec le mélange de réaction et extrait avec un méthanol. Le produit polymère, obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes, peut être lavé, séché et traité de la manière usuelle.

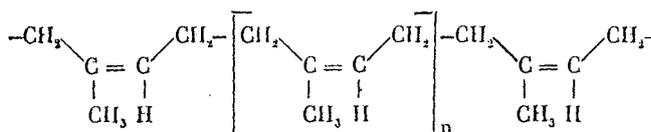
Les produits polymères ainsi obtenus sont, en général, des matières résineuses ou caoutchouteuses en ayant, ordinairement, une structure en substance linéaire, avec un poids moléculaire élevé, c'est-à-dire un poids moléculaire généralement supérieur à 5.000 et, ordinairement, supérieur à 10.000 en pouvant atteindre, parfois, une valeur de 1.000.000 ou même davantage. Dans les produits polymères, il existe généralement plus de 95 % d'unités dérivées de l'hydrocarbure polyoléfine présent dans la chaîne polymère suivant la disposition 1,4 et, à cet égard, les produits diffèrent des polymères polyoléfines connus qui contiennent au moins 5% et généralement plus d'unités polyoléfines autres que celles de la disposition 1,4.

Les propriétés spécifiques des produits polymères varient de l'un à l'autre suivant la nature de la matière hydrocarbonée monomérique polymérisée et la nature du catalyseur utilisé. Quand l'hydrocarbure monomérique est le butadiène-1,3 lui-même et quand le catalyseur est à base de titane-aluminium, comme on le préfère, il est possible d'obtenir des genres différents de polybutadiène-1,4 suivant le rapport moléculaire de titane à l'aluminium dans le catalyseur. Par exemple, quand le rapport molé-

culaire Ti/Al est compris entre environ 0,5:1 et 1,5:1, le produit est un polybutadiène caoutchouteux 1,4 dans lequel les configurations cis et trans sont mélangées comme expliqué plus loin dans les exemples 9 à 16. Par contre, quand le rapport moléculaire Ti/Al est de 1,5:1 à 3:1 et correspond, plus particulièrement, à environ 2:1, le produit est un polybutadiène 1,4 tout trans et correspond à un produit résineux cristallisé dont la nature est analogue à celle du cuir ou du balata. La préparation du polybutadiène 1,4 tout trans est illustrée dans les exemples 37 à 58.

Quand la matière hydrocarbonée monomérique est de l'isoprène lui-même et quand le catalyseur est à base de titane-aluminium, comme on le préfère, il est également possible d'obtenir des polyisoprènes-1,4 différents selon le rapport moléculaire Ti/Al. Pour des rapports Ti/Al compris entre 0,5:1 et 1,5:1, plus particulièrement quand le rapport est égal à 1:1 ou à peu près, on obtient une structure polyisoprène-1,4, toute cis et à tête à queue, cette structure étant, en substance, identique à celle de l'hydrocarbure de caoutchouc naturel. La préparation du polyisoprène-1,4 tout cis et à tête à queue est illustrée dans les exemples 9 à 28 donnés ci-après. Pour des rapports Ti/Al d'environ 1,5:1 à 3:1, le polystyrène a comme structure le 1,4 tout trans et à tête à queue identique à celle de l'hydrocarbure de balata alors que pour des rapports Ti/Al plus élevés, le polystyrène-1,4 est une poudre polymérique cristallisée à point de fusion élevé dont les propriétés sont similaires à celles des produits naturels purifiés tout en ayant une structure un peu différente de celle de ces derniers. La préparation des polyisoprènes-1,4, autres que le polymère 1,4 tout cis et à tête à queue est illustrée dans les exemples 1 à 8 donnés plus loin.

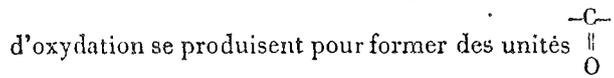
Le polyisoprène-1,4 tout cis et à tête à queue a la structure suivante :



Bien que la structure tout cis et à tête à queue du polyisoprène-1,4 soit également caractéristique pour le caoutchouc naturel tel qu'il est produit par l'arbre *Hévéa*, il est à noter que les deux caoutchoucs ne sont pas identiques. Le caoutchouc naturel, tel qu'obtenu par des méthodes biologiques *in vivo*, dans des conditions oxydantes analogues à celles qui se produisent dans l'arbre (ces méthodes ne faisant probablement pas intervenir la polymérisation d'isoprène monomérique), contient des constituants qui, par nature, n'existent pas dans le polyisoprène tout cis, obtenu selon l'invention. Par exemple, du latex de caoutchouc naturel, tel qu'obtenu à partir de

l'arbre, est connu comme contenant, en plus d'eau et de l'hydrocarbure de caoutchouc, des quantités assez grandes et variables de constituants « autres que du caoutchouc » comprenant des protéines, des savons, des résines, des sucres, etc. La purification de la partie formée par le caoutchouc est très difficile car des quantités faibles mais significatives de ces constituants subsistent, pour les méthodes ordinaires utilisées pour la séparation du caoutchouc naturel d'avec le latex, dans ladite partie. De plus, leur présence ainsi que celle de l'air au cours des procédés de traitement du caoutchouc naturel en vue de son usage comme caoutchouc solide, semble prouver que

la nature chimique de la molécule de caoutchouc, même si elle est obtenue à l'état purifié par des méthodes spéciales, n'est pas entièrement celle d'un hydrocarbure car il est possible que des réactions



ou d'autres unités contenant de l'oxygène. Par contre, le polyisoprène tout cis, préparé selon l'invention, est obtenu sous une forme dans laquelle les molécules sont rendues telles, en ce qui concerne leur ambiance initiale, qu'elles soient constituées uniquement par des chaînes hydrocarbonées, de sorte que le polyisoprène tout cis, obtenu selon l'invention, est d'une nature chimique plus uniforme que le caoutchouc naturel et que sa qualité est, par conséquent, supérieure à celle du produit naturel en ce qui concerne le réglage de son mélange avec d'autres ingrédients et celui de la vulcanisation.

Le poids moléculaire et la répartition du poids moléculaire dans les molécules de la chaîne hydrocarbonée pour le polyisoprène tout cis, obtenu selon l'invention, peut également être réglé plus aisément que dans le cas du caoutchouc naturel. Le procédé, qui fait l'objet de l'invention, peut être adapté à la production d'un caoutchouc formé d'un polyisoprène tout cis et linéaire et complètement soluble dans des solvants hydrocarbonés tout en étant exempt de fractions à poids moléculaire extrêmement élevé ou de fractions à liaisons transversales, dénommées gel, comme celles qui se trouvent dans le caoutchouc naturel. Le caoutchouc naturel doit être mastiqué pour rompre les chaînes et être rendu plastique pour permettre son mélange avec d'autres ingrédients alors que le caoutchouc, faisant l'objet de l'invention, peut être fabriqué par le procédé décrit de manière à être très plastique sans qu'on ait à faire intervenir un malaxage préalable important. En général, le poids moléculaire des molécules individuelles du polyisoprène-1,4 tout cis, obtenu selon l'invention, peut être compris entre 10.000 ou même plus bas et 1.500.000 ou même plus élevé, les poids moléculaires, obtenus par le mode de réalisation préféré, sont de l'ordre de 50.000 à 500.000 avec des poids moléculaires moyens de 50.000 à 150.000.

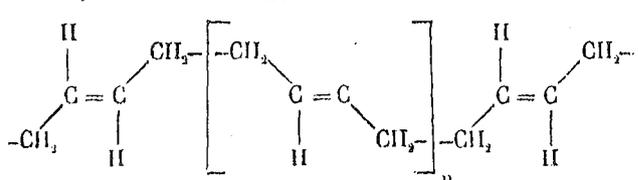
Le polyisoprène tout cis, faisant l'objet de l'invention, est remarquablement différent, en ce qui concerne sa structure et les propriétés, des polymères connus jusqu'ici, obtenus par la polymérisation d'isoprène monomérique. En ce qui concerne la structure, l'article de Richardson et Sacher, publié dans le traité « Rubber Chemistry and Technology

vol. XXVII, n° 2, pages 348 à 362, montre que tous les polyisoprènes, obtenus par les méthodes de polymérisation connues, contiennent au moins 5 % d'unités d'addition 1,2 et un pourcentage appréciable d'unités d'addition 3,4 alors que les unités d'addition 1,4 ne dépassent pas environ 40 % du genre cis. Le polyisoprène tout cis, obtenu selon l'invention, ne contient, en substance, pas d'unités d'addition 1,2 ou 3,4 ni d'unités d'addition 1,4 trans mais est un polyisoprène-1,4 tout cis et à tête à queue.

Des différences entre les propriétés de polyisoprène tout cis, faisant l'objet de l'invention, et les polyisoprènes connus sont également aussi prononcées. Le polyisoprène tout cis, selon l'invention, possède une viscosité excellente à l'état non vulcanisé, cette viscosité étant au moins égale à celle du caoutchouc naturel alors que les polyisoprènes connus ainsi que d'autres polymères et copolymères connus ont une viscosité bien inférieure à celle du caoutchouc naturel. Quand il est mélangé selon des formules, pour de la « gomme pure » et vulcanisé, le polyisoprène, obtenu selon l'invention, fournit des vulcanisats plusieurs fois plus résistants et élastiques que des vulcanisats analogues de polymères de diènes synthétiques connus. Les vulcanisats du polyisoprène tout cis, obtenu selon l'invention, sont également capables de résister à des flexions répétées avec un faible hystérésis ou un accroissement réduit de chaleur de sorte qu'ils conviennent très bien à la constitution de carcasses de bandages pneumatiques soumis à un travail très dur pour lesquelles on a dû utiliser jusqu'ici du caoutchouc naturel. En résumé, le polyisoprène tout cis, faisant l'objet de l'invention, a des propriétés, aussi bien à l'état non vulcanisé qu'à l'état vulcanisé, qui sont tout au moins équivalentes à celles du caoutchouc naturel et qui diffèrent de celles des caoutchoucs synthétiques connus tout en étant supérieures à tous les points de vues pour lesquels le caoutchouc naturel diffère des caoutchoucs synthétiques connus et est supérieur à ceux-ci.

Comme les unités du polyisoprène tout cis, obtenu selon l'invention, ont la même structure que celles de l'hydrocarbure de caoutchouc naturel mais comme ce polyisoprène n'est pas une matière aussi complexe que le caoutchouc naturel, il peut être traité et mélangé, d'une manière générale, comme le caoutchouc naturel mais avec une précision et une possibilité de réglage plus grandes, et il peut être utilisé pour tous les usages, très divers, pour lesquels le caoutchouc naturel a été utilisé.

Le polybutadiène-1,4 tout trans et à tête à queue a la structure suivante :



L'at
teux
sont
les
molé-
ond,
est
à un
ana-
tion
s les

ique
seur
pré-
poly-
laire
entre
rap-
me
te à
ique
urel.
et à
à 28
iron
e 1,4
e de
ports
ndre
élevé
s pro-
cture
répa-
nière
s les

a la

Pean
tités
utres
, des
ation
ficile
ces
aires
tuel
leur
édés
son
que

Le poids moléculaire et la répartition des poids moléculaires des molécules dans la chaîne hydrocarbonée du polybutadiène tout trans, obtenu selon l'invention, peuvent être modifiés et réglés en faisant varier les concentrations des monomères, les solvants, les proportions dans le catalyseur, ainsi que les conditions de température et de pression pour la polymérisation. En général, les poids moléculaires des molécules individuelles du polybutadiène-1,4 tout trans, obtenu selon l'invention, peuvent varier entre 10.000 ou moins et 1.500.000 ou plus.

Le polybutadiène tout trans, obtenu selon l'invention, est très différent, en ce qui concerne sa structure et ses propriétés, des polymères quelconques, connus jusqu'ici, obtenus par la polymérisation de butadiène monomérique. Pour ce qui est de sa structure, on cite à nouveau un passage du traité « Synthetic Rubber » de Whitby, publié en 1954 par John Wiley & Sons où il est dit, à la page 16 : « La découverte d'un mode de polymérisation qui permette d'obtenir, à partir de butadiène, un polymère dans lequel toutes les unités soient des unités-1,4 reliées entre elles et possèdent la même configuration stérique, est un desideratum ». Le polybutadiène tout trans, obtenu selon l'invention, ne contient pas, en substance, d'unités d'addition 1,2, ni, en substance, d'unités d'addition cis-1,4, mais est un polybutadiène-1,4 tout trans.

Le polybutadiène tout trans, obtenu selon l'invention, a l'aspect du cuir et du carton et est rigide en ressemblant quelque peu au balata. Sa structure est plutôt cristallisée qu'amorphe. Il peut être vulcanisé de la même manière que le caoutchouc et, contrairement aux polymères butadiène connus, il peut être covulcanisé aisément avec du caoutchouc « butyle ». Il peut être utilisé pour divers usages et est particulièrement utile comme ingrédient pour fabriquer des semelles et des tiges de chaussures, des bagages, des revêtements de balles de golf, des courroies, des parties de bandages pneumatiques sans chambre à air, des adhésifs, des capitonnages ou garnitures de meubles, etc.

L'usage d'hydrocarbures polyoléfines conjugués autres que le butadiène-1,3 seul ou l'isoprène seul, par exemple des mélanges de butadiène et d'isoprène entre eux ou avec d'autres polyoléfines conjuguées, ou des polyoléfines conjuguées contenant plus de cinq atomes de carbone utilisées seules ou avec d'autres polyoléfines conjuguées, permet d'obtenir des polymères caoutchouteux ou des polymères pulvérulents ayant un point d'ébullition élevé, dans lesquels les unités dioléfines sont formées par une polymérisation 1,4. Ces polymères diffèrent fortement des polymères dioléfines connus, en ce sens qu'ils sont plus résistants et ont une structure plus régulière en étant essentiellement exempts d'unités formées par une polymérisation d'addition 1,2.

Ces caractéristiques de polymères obtenus à partir

d'hydrocarbures polyoléfines conjugués concernent également les polymères fabriqués à partir de mélanges d'une ou de plusieurs polyoléfines conjuguées avec une ou plusieurs mono-oléfines ou polyoléfines non conjuguées. Par exemple, l'usage de mélanges d'une polyoléfine conjuguée, telle que le butadiène ou l'isoprène, avec du styrène ou de l'isobutylène dans les proportions utilisées pour fabriquer des caoutchoucs du genre GR-S ou du genre « butyle » permet d'obtenir des polymères dont la qualité est supérieure à celle de ces matières caoutchouteuses, en ce qui concerne la résistance et d'autres propriétés pour la raison que les unités dioléfines sont présentes, en substance, exclusivement, sous forme de la structure d'ordre 1,4 et que ces polymères ne contiennent en substance pas d'unités 1,2 pour augmenter l'irrégularité et le désordre de la structure. L'amélioration des propriétés des polymères, faisant l'objet de l'invention et obtenus à partir de mélanges de polyoléfines conjuguées avec des mono-oléfines, se manifeste surtout dans les cas où la mono-oléfine est une α -oléfine aliphatique (oléfine-1) telle que l'éthylène, le propylène, le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, l'heptène-1, l'octène-1, ou analogues, car les polymères, obtenus selon l'invention à partir de ces mélanges, sont des matières caoutchouteuses très utiles, résistantes et à poids moléculaire élevé, dans lesquelles les unités dioléfines se trouvent dans la structure 1,4 alors que les polymères connus, obtenus à partir de ces mélanges, sont des matières résineuses ou huileuses, à poids moléculaire bas, avec une utilité faible ou peu pratique.

Les polymères 1,4, faisant l'objet de l'invention, contiennent des parties non saturées à cause de la présence d'unités dioléfines et ils sont donc aisément oxydables. Il est donc avantageux d'ajouter un anti-oxydant au polymère aussitôt que possible après qu'il est formé, ce qui peut se faire avantageusement, dans le cas où le polymère est en solution dans un hydrocarbure en étant préparé, en ajoutant un anti-oxydant tel que la phényl- β -naphtylamine ou analogue au solvant non hydrocarboné, tel que le méthanol que l'on utilise pour précipiter le polymère hors de solvant ou, dans le cas où le polymère est obtenu sous la forme d'une dispersion dans le solvant hydrocarboné, en ajoutant l'antioxydant au polymère au cours du traitement par lequel on sépare ce dernier du solvant hydrocarboné, ou encore en malaxant ensuite l'antioxydant dans le polymère.

Le traitement ultérieur, le mélange et la vulcanisation des polymères 1,4, faisant l'objet de l'invention, peuvent être effectués, si on le désire, par des méthodes connues et les polymères peuvent être utilisés pour les mêmes usages divers que les polymères polyoléfines naturels ou synthétiques.

La mise en œuvre de l'invention et les produits ainsi obtenus sont expliqués, avec plus de détails, dans les exemples donnés ci-après, dans lesquels les

parties sont indiquées en poids, à moins qu'on le spécifie autrement. Quand on parle de parties en volume, les quantités nécessaires, exprimées en poids, peuvent être obtenues en multipliant les parties en volume par la densité. Si les unités en poids sont indiquées en grammes, les parties en volume sont des millilitres.

Exemple 1. — On ajoute à 150 parties en volume de benzène déshydraté 0,99 partie (5 millimoles) de tri-isobutyl aluminium et ensuite 1,9 partie (10 millimoles) de tétrachlorure de titane anhydre, ce qui procure un rapport moléculaire du titane à l'aluminium de 2 : 1. En ajoutant le tétrachlorure de titane, la solution, initialement à la température ambiante, devient légèrement chaude et acquiert une couleur sombre par suite de la réaction entre le tri-isobutyl aluminium et le tétrachlorure de titane. On laisse cette solution catalytique au repos pendant trente minutes à la température ambiante après quoi on la dilue avec une quantité supplémentaire de benzène déshydraté afin que la solution contienne 19,2 millimoles de titane par litre de solvant.

Pendant que l'on conserve la solution catalytique diluée, ainsi préparée, sous une atmosphère d'azote, on y ajoute 50 parties d'isoprène monomérique liquide qui a été distillé et séché avec soin, en vue d'enlever les impuretés et l'eau. La température de la solution est maintenue à environ 5°. Les vapeurs de l'isoprène et du solvant, qui se dégagent au-dessus de la solution, sont condensées et ramenées au mélange de réaction mais, à part cela, on n'essaye pas d'ajouter de l'isoprène sous pression.

Après addition de l'isoprène, on continue l'agitation et on règle la température à 5° jusqu'à ce que deux heures se soient écoulées depuis le début de l'addition d'isoprène. Après une heure supplémentaire au moins, on constate que la solution benzénique est devenue plus visqueuse et qu'un refroidissement plus intense est nécessaire quand on veut régler la température, ce qui indique qu'une polymérisation exothermique a lieu.

Le mélange de réaction est ensuite extrait deux fois avec 1 000 parties en volume de méthanol, ce qui fait disparaître la couleur sombre et provoque la précipitation du polymère sous la forme d'une masse dissoute. Environ 0,7 partie en poids du polymère de phényl- β -naphthylamine (un antioxydant) est malaxé dans le polymère pour le protéger contre l'oxydation. Le polymère est ensuite lavé avec de l'eau et séché. On obtient 50 parties du polyisoprène, ce qui correspond à un rendement de 100 %.

Quand le polyisoprène, ainsi obtenu, est examiné avec un photomètre du spectre infrarouge, on constate qu'il possède un spectre dont les bandes établissent le fait que le polyisoprène formé est constitué en totalité par le polyisoprène-1,4 alors qu'il ne contient pas, en substance, d'unités d'isoprène résultant d'une addition 1,2 ou d'une addition

3,4. Toutes les unités 1,4 ont, essentiellement, la transfiguration trans. Le spectre du polymère est remarquablement analogue à celui du balata lavé et dérésiné, lequel est un polyisoprène tout trans. Le polyisoprène, obtenu selon cet exemple, cristallise sous la même forme que le polystyrène-1,4 trans qui se trouve dans la nature.

Le polyisoprène-1,4 trans de cet exemple est utilisé dans la composition suivante pour former des revêtements de balles de golf :

MATIÈRE.	PARTIES.
Polyisoprène-1,4 trans.....	100
Bioxyde de titane.....	25
Oxyde de zinc.....	10
Stéarate de zinc.....	3
Soufre.....	5
Dithiocarbamate de pipéridine pentaméthylène....	0,5

Quand la matière, destinée à former le revêtement d'une balle de golf, est placée autour d'un noyau, on obtient une balle ayant des propriétés analogues à celles d'une balle de golf portant un revêtement en balata.

Exemple 2. — On procède comme dans l'exemple 1 en utilisant 1,9 partie (10 millimoles) de tétrachlorure de titane, 0,99 partie (5 millimoles) de tri-isobutyl aluminium (rapport Ti/Al = 2 : 1 avec 18,7 millimoles de Ti par litre de solvant). On ajoute 46 parties d'isoprène purifié et on continue l'agitation pendant environ quatre heures à 50°. On obtient un rendement pour le polymère de 41 parties ou 89 %. Le polymère a un aspect résistant et l'étude du spectre infrarouge montre qu'il est un polyisoprène-1,4 trans.

Exemple 3. — On procède comme dans l'exemple 1 en utilisant 1,9 partie (10 millimoles) de tétrachlorure de titane, 1,1 partie (5,7 millimoles) de tri-isobutyl aluminium (rapport Ti/Al = 1,75 : 1 avec 19,2 millimoles de Ti par litre de solvant). On ajoute 46 parties d'isoprène et on maintient la température à 50° pendant 16,6 heures. On obtient un rendement de 82,7 %. Le produit est une poudre polymérique ayant un point de ramollissement de 150°. Un examen du spectre infrarouge montre qu'il est constitué essentiellement par du polyisoprène-1,4 trans.

Les exemples 1, 2 et 3 montrent que les variations dans le rapport caractérisant le catalyseur et la température de réaction ne sont pas critiques pour le procédé faisant l'objet de l'invention.

Exemple 4 à 6. — On procède comme dans l'exemple 1 en adoptant comme solvant du benzène, une température de 5° et 50 parties d'isoprène monomérique dans chaque cas. Le rapport de titane/aluminium est maintenu à 2 : 1 mais on fait varier la quantité totale de catalyseur en vue de déterminer la concentration du catalyseur.

EX.	TiCl ₄	Al (iC ₄ H ₉) ₃	CONCENTRATION DU CATALYSEUR	RENDEMENT EN %	DURÉE EN HEURE
	mm	mm	(mm Ti/l)	%	
4	10	5	19,5	100	21,7
5	4	2	7,6	94	22,0
6	3	1,5	5,8	30	21,5

Cette série d'exemples montre que la teneur en catalyseur, calculée en millimoles de titane par litre de solvant, est de préférence supérieure à 5 afin qu'on obtienne la polymérisation la plus rapide de l'isoprène monomérique.

Exemple 7. — On procède comme dans l'exemple 1 en dissolvant 1,9 partie de tétrachlorure de titane (1,1 millimole) et 0,5 partie de tri-isobutyle aluminium (2,5 millimoles) le rapport Ti/Al = 4 : 1 dans du benzène, afin qu'on obtienne une teneur en titane de 19,5 millimoles par litre de solvant. On ajoute 46 parties d'isoprène et la polymérisation se fait pendant quatre heures à 50°. Après précipitation, lavage et séchage, on obtient un rendement de 73,9 % sous la forme d'une poudre polymérique blanche avec un point de ramollissement de 165°.

Exemple 8. — On procède également comme dans l'exemple 1, excepté que le n-heptane remplace le benzène comme solvant, et le rapport Ti/Al est maintenu à 3 : 1. La teneur en titane est de 18,7 millimoles par litre de solvant. La polymérisation se fait pendant 4,5 heures à 50°. Comme l'heptane est le solvant, l'alcool de lavage extrait seulement les résidus du catalyseur. On ajoute 500 parties en volume d'acétone, après le premier lavage, pour précipiter le polymère qui, après lavage à l'eau et séchage, procure un rendement de 22,2 % de poudre polymérique qui fond à 145°.

Exemple 9. — On ajoute, à 200 parties en volume d'heptane désaéré, 4,03 parties (11 millimoles) de tri-n-octyl aluminium et, ensuite, 2,085 parties (11 millimoles) de tétrachlorure de titane anhydre. En ajoutant le chlorure de titane, la solution devient chaude (après avoir été au préalable à la température ambiante) et elle acquiert une couleur sombre à cause de la réaction entre le tri-n-octyl aluminium et le tétrachlorure de titane et on croit que l'on obtient des composés de titane ayant une valence inférieure à 4. Cette solution catalytique est laissée au repos pendant trente minutes à la température ambiante, après quoi elle est diluée jusqu'à contenir un total de 1 000 parties en volume d'heptane désaéré.

En maintenant la solution catalytique diluée, ainsi préparée, sous une atmosphère d'azote et en l'agitant continuellement, on y ajoute 68 parties (104 parties par volume) d'isoprène monomérique liquide qui a été distillé avec soin et séché pour enlever les impuretés et l'eau. La vitesse d'addition est telle qu'environ quarante-cinq minutes soient nécessaires pour ajouter la totalité d'isoprène à la solution catalytique et la température de la solution est maintenue entre

45 et 50° par chauffage. Les vapeurs de l'isoprène et du solvant, se dégageant au-dessus de la solution, sont condensées et ramenées au mélange de réaction mais, à part cela, on n'essaie pas d'effectuer l'addition de l'isoprène sous pression.

Après l'addition d'isoprène, on continue à agiter et on maintient la température à 45-50° jusqu'à ce qu'environ deux heures soient écoulées au total, depuis le début de l'addition de l'isoprène. Quand une heure au moins s'est écoulée, on note que la solution d'heptane devient plus visqueuse et qu'un apport moindre de chaleur est nécessaire pour maintenir la température à la valeur voulue, ce qui prouve qu'une polymérisation exothermique a lieu. La viscosité continue à augmenter pendant deux heures, et, à la fin de cette période, le mélange de réaction ressemble à une solution de caoutchouc naturel dans de l'hexane, à part sa couleur foncée.

Le mélange de réaction est ensuite extrait deux fois avec 1 000 parties en volume de méthanol acidifié avec de l'acide chlorhydrique, ce qui fait disparaître la couleur et laisse subsister une solution claire du produit dans l'heptane. Celle-ci est mélangée avec une quantité suffisante d'acétone contenant 0,7 partie de phényl-β-naphtylamine (un antioxydant) pour précipiter le polymère caoutchouteux hors de l'heptane sous la forme de grumeaux. Ce polymère, qui contient l'antioxydant et est mouillé avec de l'acétone, est ensuite lavé jusqu'à être débarrassé de l'acétone et séché. On obtient ainsi 55 parties (81 %) d'un polyisoprène caoutchouteux et on observe, en l'examinant, qu'elle possède une viscosité équivalente à celle du caoutchouc naturel mastiqué et nettement supérieure à celle des polymères diènes synthétiques usuels.

Quand le polyisoprène, ainsi obtenu, est examiné à l'aide du photomètre du spectre infrarouge, de la manière décrite par Richardson et Sacher dans le Rubber Chemistry and Technology, vol XXVII, n° 2, pages 348-362, on constate qu'il a un spectre infrarouge en substance identique au spectre de l'hydrocarbure de caoutchouc fourni par l'arbre Hévéa. Les bandes du spectre montrent que, dans le polyisoprène obtenu, toutes les unités sont disposées de la manière 1,4 et en tête à queue sans contenir, en substance, d'unités d'isoprène résultant d'une addition 2,3, d'une addition 3,4 ou d'une addition 1,4 trans.

L'image de diffraction par les rayons X du polystyrène, obtenu selon cet exemple, est également identique, en substance, à celle de l'hydrocarbure de caoutchouc fourni par l'arbre Hévéa en ayant la même structure cristallisée après un allongement de 800 %. L'analyse, pour déterminer le carbone et l'hydrogène, montre que le produit contient la quantité théorique, obtenue par calcul, de (C₅H₈)_n.

Les valeurs obtenues par des essais physiques montrent que le polyisoprène caoutchouteux, obtenu

selon cet exemple, a une supériorité remarquable par rapport à d'autres genres de caoutchoucs synthétiques et qu'il s'adapte à l'usage pour des applications pour lesquelles les caoutchoucs synthétiques ne conviennent pas et pour lesquelles du caoutchouc naturel a été utilisé jusqu'ici. A titre illustratif, le polyisoprène, obtenu selon cet exemple, est mélangé de la manière usuelle selon la formule suivante pour de la « gomme pure ».

MATIÈRE.	PARTIES.
Caoutchouc polyisoprène selon cet exemple (contenant environ 1 % de phényl β naphtylamine comme antioxydant).....	100,00
Oxyde de zinc.....	5,00
Acide stéarique.....	4,00
Mercato benzothiazole (accélérateur de vulcanisation).....	0,75
Soufre.....	3,00

Le composé est ensuite vulcanisé par un chauffage pendant quarante minutes à 280° et le vulcanisat « nerveux » et résistant est soumis aux essais suivants :

1° Concernant sa résistance à la traction, son allongement à la rupture et son module à 300 % par les méthodes usuelles, à la température normale et à une température élevée à 100°; 2° Concernant sa dureté, mesurée au Duromètre A; 3° Concernant ses propriétés à basse température par l'essai de torsion Gehman par la méthode ASTM n° D-1053-52T, indiquée dans les ASTM Standards on Rubber Products (1952) pages 547-553; 4° Concernant sa résilience, son hystérésis et son module dynamique par la méthode de vibration libre en se servant de l'oscillographe Yerzley par la méthode ASTM n° D-945-52T indiquée dans les ASTM Standards on Rubber Products (1952) pages 492-501; et 5° Concernant la perte par hystérésis par une méthode de vibration sans résonance et forcée à l'aide du Flexomètre Goodrich, Lessig, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, pages 582-8 (1937).

L'essai 1° montre que le vulcanisat possède une résistance à la traction sur la base de « gomme pure », de 105 kg/cm², un allongement à la rupture de 725 % et un module à 300 % de 20 kg/cm². Par contre, des vulcanisats, considérés sur la base de « gomme pure », de caoutchoucs de diènes synthétiques connus, le caoutchouc GR-S par exemple, possèdent des tensions à la rupture optima qui ne sont pas supérieures à 14 à 21 kg/cm² et un allongement à la rupture bien inférieur. En réglant convenablement les formules du mélange utilisé pour la vulcanisation et les conditions de vulcanisation, il est possible, avec le caoutchouc polyisoprène de cet exemple, d'atteindre des résistances à la traction en « gomme pure » aussi élevées que 140 à 350 kg/cm² et des allongements à la rupture allant jusqu'à 900 %

qui sont ceux que l'on peut obtenir avec du caoutchouc naturel, alors que les caoutchoucs de diènes synthétiques connus n'ont pas des propriétés avantageuses en « gomme pure » quelles que soient les conditions dans lesquelles se fait leur cuisson ou la composition de leur formule. On a également constaté que le polyisoprène de cet exemple conserve une proportion importante de sa résistance à la traction et de son allongement à 100° alors que les caoutchoucs diènes synthétiques connus, tels que le GR-S, subissent une diminution considérable de ces propriétés à cette température élevée.

La dureté, mesurée au Duromètre A, du vulcanisat de polyisoprène, est supérieure à 30 pour l'essai 2 susindiqué et est capable de varier suivant la formule et les conditions de vulcanisation, comparativement à ce qu'on obtient avec le caoutchouc (environ 40 avec la même formule avec de la gomme pure).

Pour l'essai de torsion Gehman (essai 3), les valeurs obtenues, ainsi que les valeurs correspondantes pour un vulcanisat typique de caoutchouc naturel à la gomme pure et celles pour un vulcanisat ordinaire de caoutchouc GR-S, ayant des propriétés optima et renforcé par du carbon black, sont indiquées ci-dessous.

	POLYISOPRÈNE DE CET EXEMPLE.	CAOUTCHOUC NATUREL.	GR-S
T ₂	-47°	-49°	-36°
T ₃	-51°	-52°	-39°
T ₁₀	-53°	-54°	-41°
T ₁₀₀	-57°	-57°	-44°
Point de congélation	-57°	-57°	-44°

Les valeurs ci-dessous sont obtenues par les essais 4° et 5° ci-dessus et comparées à des valeurs correspondantes pour un vulcanisat de caoutchouc naturel et pour un vulcanisat GR-S ayant des propriétés optima :

	POLYISOPRÈNE DE CET EXEMPLE.	CAOUTCHOUC NATUREL.	GR-S
<i>Essai 2 Yerzley</i>			
Résilience R ₂ R ₁	95,3	95,4	81,7
Module statique à 20°	280	420	520
Module dynamique.	351	490	730
<i>Essai 3 au Flexomètre Goodrich à 100°</i>			
Δ T en °C.....	3,9	7,2	17,3
Déformation permanente en %.....	2,3	5,9	9,1

Ces valeurs montrent que les propriétés d'hystérésis du vulcanisat de polyisoprène, de cet exemple, sont au moins équivalentes à celles du caoutchouc naturel et sont très supérieures à celles du GR-S.

En résumé, les résultats d'essai de cet exemple montrent que le polyisoprène, faisant l'objet de l'invention, procure des vulcanisats qui sont très supérieurs aux caoutchoucs synthétiques usuels, en ce qui concerne les propriétés pour lesquelles les caoutchoucs synthétiques usuels sont déficients. Ces résultats montrent, en outre, que les vulcanisats du polyisoprène selon l'invention, tout en étant, d'une manière générale, équivalents à ceux du caoutchouc naturel, peuvent être adaptés plus aisément, à des applications envisagées, que le caoutchouc naturel. Par exemple, le vulcanisat à gomme pure, obtenu à partir du polyisoprène selon l'invention et dont question plus haut, possède des propriétés d'hystérésis supérieures à celles du caoutchouc naturel bien qu'il ait une résistance plus faible à la traction.

Exemples 10 et 11. — On répète deux fois le procédé indiqué dans les quatre premiers paragraphes de l'exemple 9, en utilisant, à la place des quantités de tri-*n*-octyl aluminium et de tétrachlorure de titane que l'on fait réagir, comme indiqué dans le premier paragraphe de cet exemple, les quantités suivantes :

EXEM- PLE.	Al (<i>n</i> -octyle) ₃	TiCl ₄ (parties).	RAP- PORT.
10	6,045 (16,5 millimoles)	2,085 (11 millimoles)	1,5
11	2,60 (6,28 —)	2,085 (11 —)	1,5-1

Dans chaque cas on obtient un polyisoprène équivalent à celui de l'exemple 9 mais les rendements en polyisoprène sont inférieurs, celui de l'exemple 10 étant de 30 % et celui de l'exemple 11 de 33 %.

Par conséquent, ces exemples montrent la préférence à accorder à un rapport moléculaire Ti/Al = 1 : 1 pour le catalyseur constitué par du tri-*n*-octyl aluminium et du tétrachlorure de titane.

Exemple 12. — On procède comme dans l'exemple 9 excepté que la température de polymérisation est maintenue à 20° à la place de 50°. Le polyisoprène obtenu a la même structure que celui de l'exemple 9 mais son poids moléculaire est notablement plus élevé.

Exemples 13 à 23. — Pour ces exemples, le polyisoprène est obtenu en se servant de catalyseurs à base de métaux lourds à la place du catalyseur formé à partir de tri-*n*-octyl aluminium et de tétrachlorure de carbone, comme indiqué dans le premier paragraphe de l'exemple 9. A part cela, on procède comme indiqué dans l'exemple 9. Un rapport moléculaire 1 : 1, entre ce composé de métal lourd et le composé organo-aluminium, est utilisé. Le tableau ci-dessous indique le composé de métal lourd et le composé organo-aluminium.

EXEM- PLE.	COMPOSÉ DE MÉTAL LOURD.	COMPOSÉ ORGANO-ALUMINIUM.
13	TiCl ₄	Chlorure de diéthyl aluminium
14	ZrCl ₄	Méthoxyde de diméthyl aluminium
15	CrCl ₃	Hydruure de diéthyl aluminium
16	WCl ₆	Chlorure de diphenyl aluminium
17	Acétylacétonate de Th	Triéthyl aluminium
18	VCl ₄	— —
19	Acétylacétonate de Cr	— —
20	TiCl ₄	Tri-isobutyl aluminium
21	Acétylacétonate de Zr	Triéthyl aluminium
22	Acétylacétonate de V	Tri- <i>n</i> -propyl aluminium
23	ZrCl ₄	Tri- <i>n</i> -octyl aluminium

Exemples 24 à 28. — On procède comme dans l'exemple 9 en utilisant divers solvants à la place de l'heptane. Les solvants utilisés sont les suivants :

EXEM- PLE.	SOLVANT.
24	Déobase (distillé à partir d'une solution à 0,3 % d'hydruure de di-isobutyl aluminium)
25	<i>n</i> -butane (distillé à partir d'une solution de 0,5 % d'iodure de méthyl aluminium)
26	Cyclohexane (distillé à partir de tri-isobutyl aluminium)
27	Méthyl cyclopentane (distillé à partir de tri-isobutyl aluminium)
28	Benzène (distillé à partir de tri-isobutyl aluminium)

Dans chaque cas, les résultats sont équivalents à ceux de l'exemple 9.

Exemple 29. — La préparation du catalyseur et la polymérisation du butadiène se font, d'une manière générale, comme indiqué dans l'exemple 1 pour lequel on utilise de l'isoprène comme monomère. On mélange 2,85 parties de tétrachlorure de titane (15 millimoles) et 2,99 parties de tri-isobutyl aluminium (15 millimoles) et on laisse le mélange au repos dans du benzène. On dilue ensuite avec du benzène de manière à obtenir une teneur en catalyseur de 28,4 millimoles de titane par litre de solution. On ajoute 55 parties de butadiène monomérique purifié liquide et on procède à la polymérisation à 50° pendant environ 17 heures. On ajoute du méthanol contenant l'antioxydant phényl-β-naphthylamine pour précipiter et laver le polymère. Après séchage, on obtient un rendement de 60 % pour un polybutadiène-1,4 caoutchouteux et résistant.

Exemple 30. — On procède comme dans l'exemple 29 excepté que le rapport Ti/Al est réglé à 0,667 : 1. On obtient un rendement de 22,2 % pour un polybutadiène-1,4 caoutchouteux collant.

Quand le produit est examiné au photomètre pour le spectre infrarouge, on constate que les

produits des exemples 29 et 30 sont des mélanges des structures 1,4 cis et 1,4 trans alors que la structure 1,2 est, en substance, absente, ce qui montre que les deux valeurs, utilisées pour les proportions des catalyseurs, dirigent la polymérisation vers la formation de la structure 1,4. Ceci est avantageux, puisque la présence du polymère 1,2 tend à rendre le produit trop mou et trop peu résistant pour des usages pratiques.

Exemples 31 et 32. — On procède comme dans l'exemple 29 pour polymériser 50 parties de butadiène monomérique purifié à 50° pendant 18,5 heures dans du benzène. Le rapport Ti/Al est maintenu à 1 : 1 mais on modifie la concentration du catalyseur

EXEM- PLK.	TiCl ₄	Al (iC ₄ H ₉) ₃	CONCENTRATION DU CATALYSEUR	RENDEMENT EN
	mm	mm	(mm Ti/litre)	%
31	1,90	1,99	18,75	60
32	0,95	0,99	9,37	60

On obtient un produit caoutchouteux, qui est un polybutadiène-1,4, par ces deux exemples.

Exemples 33 et 34. — On procède comme dans l'exemple 29 en utilisant des solvants différents et on obtient également des matières polybutadiène-1,4 caoutchouteuses et molles.

EXEM- PLE.	SOLVANT UTILISÉ.
33	Pentane
34	Toluène

Exemples 35 et 36. — On procède comme dans l'exemple 29 pour polymériser 50 parties de butadiène monomérique purifié à 5° pendant 22 heures dans du benzène. Le rapport Ti/Al est maintenu à 1 : 1 mais on modifie la concentration du catalyseur.

EXEM- PLK.	TiCl ₄	Al (iC ₄ H ₉) ₃	CONCENTRATION DU CATALYSEUR	RENDEMENT EN
	mm	mm	(mm Ti/litre)	%
35	10	10	18,7	80
36	5	5	9,17	66

Les produits obtenus par les exemples 35 et 36 sont des polybutadiènes-1,4 caoutchouteux et résistants avec un poids moléculaire un peu plus élevé que ceux des exemples 29 à 34, peut-être pour la raison qu'ils ont été obtenus à une température plus basse.

Exemple 37. — On ajoute, à 2 000 parties en volume de benzène désaéré et déshydraté, 72 parties (384 millimoles) de tétrachlorure de titane anhydre

et 37 parties (192 millimoles) de triisobutyl aluminium. La solution, qui est préalablement à la température ambiante, s'échauffe légèrement et acquiert une couleur sombre à cause de la réaction entre le tri-isobutyl aluminium et le tétrachlorure de titane. On laisse la solution du catalyseur au repos pendant 30 minutes à la température ambiante et on la dilue jusqu'à ce qu'elle contienne, en tout, 10.000 parties en volume de benzène désaéré et déshydraté.

Pendant que l'on maintient la solution diluée du catalyseur sous une atmosphère d'azote, on ajoute, en agitant ou non, au catalyseur, 1.083 parties de butadiène monomérique liquide qui est introduit dans le réacteur fermé par sa propre tension de vapeur. On remue la masse avec un agitateur mécanique. Le réacteur est chauffé extérieurement à 50° mais, au cours de la polymérisation, on doit faire intervenir de l'eau de refroidissement pour maintenir la température à 50°, ce qui montre que l'on est en présence d'une polymérisation exothermique. La solution benzénique devient de plus en plus visqueuse à mesure que le temps passe. Après 17 heures la pression dans le réacteur descend depuis 460 mm de mercure à 150 mm de mercure et l'eau de refroidissement ne doit plus intervenir pour empêcher l'accroissement de température, ce qui montre que la réaction est terminée.

La solution du polymère est refoulée par de l'azote sous pression, depuis le réacteur, dans une cuve de lavage dans laquelle le polymère est précipité et extrait avec 4.000 parties en volume de méthanol contenant 10 parties de phényl-β-naphtyl-amine, lequel est un oxydant ordinaire. Par extraction on enlève les résidus du catalyseur. Le polymère forme une masse gonflée qui est malaxée dans un broyeur de lavage jusqu'à avoir la forme d'une feuille. On ajoute 10 parties de phényl-β-naphtylamine au polymère dans un broyeur de lavage à sec et on les incorpore dans la masse polymère. Le polymère lavé et stabilisé sort du broyeur sous la forme d'une feuille qui est séchée dans un appareil de séchage ordinaire jusqu'à ce que sa teneur en humidité soit devenue pratiquement égale à zéro. On obtient 558 parties du polymère sec, ce qui correspond à un rendement de 51,5 % par rapport au monomère initial.

Quand le polybutadiène ainsi formé est examiné au photomètre pour le spectre infrarouge de la manière décrite par R.R. Hampton dans la revue *Analytical Chemistry*, août 1949, page 923, on constate qu'il a un spectre dont les bandes montrent que, dans le polybutadiène obtenu, toutes les unités butadiène sont disposées de la manière 1,4 trans, alors qu'il ne contient pas, en substance, d'unités butadiène résultant d'une addition 1,2 ou d'une addition 1,4 cis.

Le spectre de diffraction des rayons X pour le

polymère brut obtenu selon cet exemple, montre un faible halo avec un anneau intense autour du halo ainsi que deux anneaux très faibles situés plus loin, ce qui est une indication de l'ordre et de la manière suivant laquelle se fait la cristallisation.

Le polymère est constitué selon la formule suivante :

Polybutadiène-1,4 trans.....	100
Acide stéarique.....	2
Oxyde de zinc.....	5
Soufre.....	2,5
N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfénamide (accélérateur).....	0,5
Mercaptobenzothiazole (accélérateur).....	0,5
Lécithine.....	2,3

Cet échantillon est cuit pendant 60 minutes à 163° et possède les propriétés physiques suivantes :

Résistance à la traction en kg/cm ²	125
Allongement en %.....	400
Point de congélation Gehman en °C.....	-28

La résistance à la traction des homopolymères connus de butadiène est très inférieure à celle indiquée ci-dessus pour le polybutadiène-1,4 trans de cet exemple.

Le polymère de cet exemple est également mélangé à du caoutchouc « butyle » selon la formule suivante :

Polybutadiène-1,4 trans.....	50	80
« Caoutchouc butyle » (copolymère isoprène- isoprène).....	50	20
EPC black.....	50	35
Oxyde de zinc.....	5	5
Acide stéarique.....	3	3
Bisulfure de tétraméthyl thiurame.....	1	1,5
Mercaptobenzothiazole.....	-	0,17
N-cyclohexyl-2-benzothiazole.....	-	0,17
Soufre.....	2	1,75
Oxyde de magnésium.....	-	1,0
Lécithine.....	-	1,0

La composition est ensuite vulcanisée pendant 75 minutes à 160° et on constate que le vulcanisat possède les propriétés suivantes :

Résistance à la traction en kg/cm ²	86	114
Allongement en %.....	25	125
Dureté Shore.....	95	85

Il est à noter que le polymère, faisant l'objet de l'invention, covulcanise avec du caoutchouc « butyle » et diffère, à cet égard, des polymères de butadiène connus qui n'ont pas cette propriété.

Exemple 38. — On ajoute à 150 parties en volume de benzène déshydraté et désaéré, à la température

ambiante, 0,99 partie (5 millimoles) de tri-isobutyl aluminium et 1,90 parties (10 millimoles) de tétrachlorure de titane. Cette solution du catalyseur (modérément chaude et colorée) est laissée au repos pendant 30 minutes et ensuite diluée avec du benzène déshydraté et désaéré jusqu'à ce qu'il contienne 520 parties en volume. On ajoute 53 parties de butadiène monomérique liquide au catalyseur et on agite le contenu du réacteur pendant 4 heures à une température réglée de 5°. La solution du polymère est extraite avec 1.000 parties en volume de méthanol pour précipiter le polymère et extraire le catalyseur. Après un deuxième lavage avec 1.000 parties en volume d'acétone, le polymère est broyé dans un broyeur de lavage et 1,5 % en poids du polymère de phényl-β-naphtylamine est incorporé dans le polystyrène, ce dernier étant ensuite sorti du broyeur sous forme d'une feuille et étant séché sous vide. Un bon rendement en polybutadiène-1,4 tout trans, analogue à celui de l'exemple 38 est obtenu, ce polybutadiène ayant toutefois un poids moléculaire considérablement plus élevé.

Exemple 39. — On procède comme dans l'exemple 38 excepté que la température de polymérisation est maintenue à 50° et que les quantités du composé de métal lourd et d'alcoyle aluminium utilisées sont telles que le rapport du titane à l'aluminium soit équimoléculaire. On utilise 2,74 parties (14,5 millimoles) de tétrachlorure de titane et 2,88 parties (14,5 millimoles) de tri-isobutyl aluminium. On obtient un butadiène polymérique caoutchouteux avec un rendement de 60 % après 17 heures. Quand on l'examine au photomètre pour le spectre infrarouge, on constate que ce polymère possède, à la fois, la structure 1,4 cis et la structure 1,4 trans.

Exemple 40. — On procède comme dans l'exemple 38 excepté que la température de polymérisation est maintenue à 50° et que les quantités du composé de métal lourd et de l'alcoyle aluminium utilisées sont telles que le rapport moléculaire du titane à l'aluminium est de 4 : 1. On utilise 1,90 partie (10 millimoles) de tétrachlorure de titane et 0,50 partie (2,5 millimoles) d'alcoyle aluminium. On obtient un rendement de 34 % pour le polymère en 17 heures. Le produit est une résine dure non saturée qui, étant examinée dans le photomètre pour le spectre infrarouge, montre qu'elle est constituée par un mélange 50/50 à peu près de polybutadiène-1,4 cis et de polybutadiène-1,4 trans.

Les exemples 39 et 40 montrent que les rapports moléculaires du composé de métal lourd au composé alcoyle aluminium, en dehors de 1,5 : 1 et 3 : 1 pour le catalyseur, ne permettent pas d'obtenir le polybutadiène-1,4, tout trans, désiré.

Exemples 41 à 51. — Pour ces exemples, le polybutadiène-1,4 trans est obtenu en utilisant divers catalyseurs à base de métal lourd pour remplacer le catalyseur fourni à partir de tri-isobutyl aluminium

et de tétrachlorure de titane, comme indiqué dans le premier paragraphe de l'exemple 37. On adopte un rapport moléculaire de 2 : 1 entre le composé de métal lourd et le composé organo-aluminium. Le tableau suivant indique le composé de métal lourd et le composé organo-aluminium utilisés.

EXEM- P.L.E.	COMPOSÉ DE MÉTAL LOURD.	COMPOSÉ ORGANO-ALUMINIUM.
41	FeCl ₃	Chlorure de diéthyl aluminium
42	ZrCl ₄	Méthoxyde de diméthyl aluminium
43	CrCl ₃	Hydruure de diéthyl aluminium
44	WCl ₆	Chlorure de diphenyl aluminium
45	Acétylacétonate de Th	Triéthyl aluminium
46	VCl ₄	— —
47	Acétylacétonate de Cr	— —
48	TiCl ₄	Tri- <i>n</i> -octyl aluminium
49	Acétylacétonate de Zr	Triéthyl aluminium
50	Acétylacétonate de V	Tri- <i>n</i> -propyl aluminium
51	ZrCl ₄	Tri- <i>n</i> -octyl aluminium

Exemples 52 à 58. — On procède comme dans l'exemple 37 en utilisant divers solvants à la place

du benzène. Les solvants utilisés sont les suivants :

EXEM- PLES.	SOLVANTS.
52	Déobase (distillé à partir d'une solution à 0,3 % d'hydruure de di- <i>isobutyle</i> aluminium)
53	<i>n</i> -butane (distillé à partir d'une solution à 0,5 % d'iode de méthyl aluminium)
54	Cyclohexane (distillé à partir de tri- <i>isobutyle</i> aluminium)
55	Méthyl cyclopentane (distillé à partir de tri- <i>isobutyle</i> aluminium)
56	Heptane
57	Pentane
58	Toluène

Dans chaque cas les résultats sont équivalents à ceux de l'exemple 37.

Exemples 59 à 70. — Divers autres monomères polyoléfines conjugués remplacent l'isoprène dans le procédé général indiqué dans l'exemple 1. Divers solvants, rapports pour le catalyseur, concentrations pour le catalyseur et durées de polymérisation sont utilisés. La température est maintenue, dans chaque cas à 50°. Le produit est, dans chaque cas, un polymère caoutchouteux ou résineux dont la structure indique que les catalyseurs, utilisés selon l'invention, orientent la polymérisation de préférence vers la structure 1,4 et l'écarte des autres structures.

EXEMPLE	MONOMÈRE	RAPPORT Ti/Al	CONCENTRATION	SOLVANT	DURÉE EN HEURES	RENDEMENT EN %
			DU CATALYSEUR EN ml/litres			
59	2,3-diméthyl butadiène-1,3	1/1	11,0	Heptane	7	51
60	2,3-diméthyl butadiène-1,3	1/1	20,0	Benzène	4	72,5
61	2,3-diméthyl butadiène-1,3	3/1	20,0	Benzène	4	80
62	2,3-diméthyl butadiène-1,3	0,63/1	10,0	Benzène	4	10
63	Transpipérylène	1/1	16,0	Benzène	16	53
64	Transpipérylène	2/1	16,7	Benzène	16	63
65	Méthyl-pentadiène (mélange)	1/1	19,3	Benzène	4	48
66	2-méthyl pentadiène-1,3	2/1	16,9	Benzène	4,3	73
67	Néopentyl butadiène-1,3	1/1	20,0	Benzène	16	42
68	Myrcène	2/1	79,3	Benzène	65	64
69	Myrcène	1/1	39,4	Benzène	65	64
70	Cyclopentadiène	1/1	18,9	Benzène	16,8	96

Exemple 71. — On dissout 4,04 parties (11 millimoles) de tri-*n*-octyl aluminium dans 200 parties en volume d'heptane purifié. On ajoute 2,09 parties (11 millimoles) de tétrachlorure de titane. Le mélange acquiert une couleur sombre quand on le laisse au repos pendant 30 minutes à la température ambiante. On ajoute ensuite 800 parties en volume d'heptane purifié et une atmosphère d'azote est maintenue au-dessus de la solution diluée du catalyseur. On fait passer de l'éthylène monomérique fourni par un réservoir sous pression, à travers un débitmètre calibré, après quoi on fait barboter l'éthylène à travers une quantité pesée d'isoprène purifié avant de l'admettre dans le réacteur. La solution du catalyseur est à 26° au début et on utilise

une lampe à rayons infrarouges pour élever la température à environ 50°. Après que la réaction a commencé, de l'eau de refroidissement est nécessaire pour maintenir la température à 50°. Après deux heures, on interrompt le débit du monomère et on fait passer de l'azote dans le réacteur. Les lectures du débitmètre montrent que 132 parties d'éthylène ont été admises dans le réacteur en entraînant 54 parties d'isoprène comme déterminé par la différence entre le poids final et le poids initial du monomère, de sorte que l'alimentation en isoprène est calculée comme étant de 29 % en poids ou 14,4 % en moles.

Le mélange de réaction est ensuite extrait deux fois avec 1.000 parties en volume de méthanol ce qui fait disparaître la couleur et laisse subsister

une solution claire du produit dans l'heptane. Un nouveau lavage avec 1.000 parties en volume d'acétone provoque la précipitation du polymère. Un lavage à l'eau enlève l'acétone après quoi le polymère est séché. On obtient un rendement de 60 % basé sur les monomères. Un examen dans le photomètre pour le spectre infrarouge montre que les unités isoprène sont alignées essentiellement à 100 % suivant le système 1,4 cis.

Exemple 72. — On dissout 202 parties (5,5 millimoles) de tri-*n*-octyl aluminium dans 200 parties en volume d'heptane purifié. On ajoute 2,09 parties (11 millimoles) de tétrachlorure de titane et on laisse le mélange au repos pendant 30 minutes à la température ambiante. On ajoute alors 800 parties en volume d'heptane purifié et on maintient une atmosphère d'azote au-dessus de la solution du catalyseur jusqu'à ce que l'écoulement du monomère débute. Une lampe à rayons infrarouges est utilisée pour élever la température du réacteur de 25° à environ 50° à laquelle il est maintenu en utilisant de l'eau de refroidissement pendant que l'on fait passer de l'éthylène, fourni par un réservoir sous pression, à travers un débitmètre calibré, après quoi on fait barboter l'éthylène à travers une quantité pesée de butadiène liquide avant de l'admettre dans le réacteur. Après deux heures, on interrompt le débit du monomère et on rétablit l'atmosphère d'azote. Les lectures du débitmètre montrent que 133 parties d'éthylène ont été admises dans le réacteur en entraînant 51 parties de butadiène, ce qui a été déterminé par la différence de poids. L'alimentation en butadiène est calculée comme étant de 27,7 % en poids ou 16,6 % moles. Le produit est lavé avec du méthanol de l'acétone et de l'eau comme dans l'exemple 63. Le spectre infrarouge montre que le butadiène se trouve

dans le produit circulaire à l'état de butadiène-1,4 trans.

Exemple 73. — On utilise 1,9 partie (10 millimoles) de tétrachlorure de titane et 1,98 partie (10 millimoles) de tri-isobutyl aluminium pour préparer une solution de catalyseur dans du benzène, utilisé comme solvant, comme dans l'exemple 1. Cette solution contient un rapport moléculaire de titane/aluminium de 1 : 1 et a une teneur en titane de 19,2 millimoles par litre de solvant. Pendant que la solution du catalyseur est agitée dans le réacteur sous une atmosphère d'azote, on ajoute 75 parties d'isoprène monomérique purifié et 25 parties d'isobutylène. La température de réaction est élevée à 50° à l'aide d'une lampe à rayons infrarouges et est maintenue à cette valeur, à l'aide d'eau de refroidissement, pendant toute la polymérisation. Après 17 heures, la température descend, ce qui montre que la réaction est terminée. Le contenu du réacteur est ensuite traité comme dans l'exemple 1, ce qui procure un rendement de 76,2 % basé sur le poids des monomères admis. On obtient un polymère caoutchouteux très résistant dans lequel les unités isoprène sont présentes à l'état 1,4.

Exemples 74 à 103. — On procède comme dans l'exemple 73 pour copolymériser de l'isoprène avec diverses mono-oléfines, polyoléfines conjuguées et polyoléfines non conjuguées. Les proportions du monomère, les rapports du catalyseur, les concentrations du catalyseur, les solvants, les températures et les durées de la polymérisation dans le photomètre pour le spectre infrarouge montrent que dans chaque cas l'addition de monomère est, en substance, du type 1,4. Les produits sont tous des matières caoutchouteuses, vulcanisables et collantes.

EXEM- PLE	COMONOMÈRE	% ISOPRÈNE/ % COMONOMÈRE	Ti/Al	CONCENTRATION ** DU CATALYSEUR	SOLVANT *	TEMPÉ- RATURE	DURÉE	RENDEMENT
			mm			°C		en %
<i>Isoprène mono-oléfine</i>								
74	Isobutylène	10/90	1/1	19,8	B	5	21	16
75	Isobutylène	50/50	1/1	18,7	B	50	17	52,2
76	Isobutylène	75/25	1/1	19,2	B	5	21	74
77	Isobutylène	25/75	1/1	20	T	-50	92	15
78	Butène-1	10/90	1/1	20	B	50	40	64
79	Butène-1	80/20	1/1	20	T	50	16	66
80	Butène-1	20/80	1/1	20	T	5	16	46
81	Pentène-1	50/50	1/1	19,5	B	50	4	54
82	Pentène-1	80/20	1/1	19,7	B	3	16	76
83	Hexène-1	50/50	1/1	18,3	B	50	18,5	54
84	2,4,4-triméthyl pentène-1	50/50	1/1	20	B	50	16	42
85	2,4,4-triméthyl pentène-1	50/50	2/1	20	B	50	16	40
86	Cyclohexène	50/50	1/1	14	B	50	4	20
87	2-méthyl butène-1	99/1	1/1	18,7	B	50	17	90
88	2-méthyl butène-1	50/50	1/1	18,7	B	50	17	46
89	2-méthyl butène-1	50/50	2/1	18,7	B	50	17	26
90	2-méthyl butène-2	99/1	1/1	19,2	B	50	16,9	90
91	2-méthyl butène-2	50/50	1/1	19,3	B	50	16,8	42

EXEM- PLE	COMONOMÈRE	% ISOPRÈNE/ % COMONOMÈRE	Ti/Al	CONCENTRATION ** DE CATALYSEUR	SOLVANT *	TEMPÉ- RATURE °C	DURÉE	RENDEMENT EN %
			mm					
<i>Isoprène mono-oléfine (suite)</i>								
92	Octène-1	50/50	1/1	19,9	T	50	16	40
93	Propylène	50/50	1/1	17,8	T	50	16	50
94	Styrène	60/40	1/1	19,2	B	50	4,2	34
95	Styrène	40/60	2/1	19,1	B	40	4	68
96	α-méthyl styrène	60/40	1/1	19,2	B	50	18	44
<i>Isoprène-polyoléfines conjuguées</i>								
97	Butadiène-1,3	50/50	1/1	19,9	B	50	16	66
98	Méthyl pentadiène-1,3	50/50	1/1	17,1	B	50	4,5	100
99	Méthyl pentadiène-1,3	50/50	2/1	18,9	B	50	4,25	67
100	2,3-diméthyl butadiène-1,3	50/50	1/1	19,9	T	50	16	40
101	2,3-diméthyl butadiène-1,3	50/50	1/1	20,0	B	50	4	75
102	2,5-diméthyl hexadiène-2,4	50/50	1/1	15,1	B	50	4	20
103	2,5-diméthyl hexadiène-2,4	99/1	1/1	19,7	B	50	17	86
104	2,5-diméthyl hexadiène-2,4	50/50	1/1	21,2	B	50	17	27
105	Méthyl pentadiènes mélangés	50/50	1/1	19,0	B	50	4	44
106	Cyclopentadiène	80/20	1/1	18,9	B	50	17	38,6
107	Cyclopentadiène	50/50	1/1	19,5	B	50	17	44
108	Cyclopentadiène	50/50	1/1	19,4	B	50	4	64
<i>Isoprène-polyoléfines non conjuguées</i>								
109	Diallyle	50/50	1/1	15,5	B	50	17,6	53,3
110	Diallyle	33/67	2/1	18,9	B	50	65	53
111	Diméthallyle	50/50	1/1	15,0	B	50	17	40

* désigne benzène ; T toluène.
** millimoles Ti litres.

Exemples 112 à 123. — On adopte la méthode générale de l'exemple 73 en utilisant le butadiène comme monomère primaire à la place de l'isoprène.

On fait une série de copolymérisation de butadiène avec des monooléfines, des polyoléfines conjuguées et des polyoléfines non conjuguées. On adopte du benzène comme solvant et une température de 50°

dans chaque cas. On fait varier les proportions des monomères, les rapports et les concentrations du catalyseur ainsi que les durées de polymérisation. L'examen du spectre infrarouge montre que la plupart ou la totalité des unités dans les chaînes polymères formées sont le résultat d'une addition 1,4 des monomères. Les produits sont également des matières caoutchouteuses vulcanisables.

EXEMPLE	COMONOMÈRE	% BUTADIÈNE/ % COMONOMÈRE	Ti/Al	CONCENTRATION DE CATALYSEUR	DURÉE EN HEURES	RENDEMENT EN %
			mm			
112	Butène-1	50/50	1/1	19,9	64	56
113	Butène-1	10/90	1/1	20	64	38
114	Pentène-1	50/50	1/1	19,5	4	36
115	Octène-1	80/20	1/1	20	4	46
116	Octène-1	80/20	2/1	19,8	4	24
117	Octène-1	50/50	1/1	20	16	28
118	Styrène	80/20	1/1	18,9	4	42
119	α-méthyl styrène	80/20	1/1	19,2	4	46
120	Méthyl pentadiènes mélangés	50/50	1/1	19,3	4	60
121	2-méthyl pentadiène	50/50	1/1	18,9	4,4	67
122	Diallyle	50/50	1/1	15,4	17,5	16
123	Diméthallyle	50/50	1/1	16,0	17	13,3

Exemple 124. — Pour illustrer le mélange et la vulcanisation des caoutchoucs des exemples 73 à 123 on mélange le produit 72 selon la formule d'essai typique pour de la « gomme pure ». On montre une comparaison avec le caoutchouc GR-S.

	PARTIES	PARTIES
Polymère de l'exemple 72.....	100	—
GR-S froid.....	—	100
Lécithine.....	1,5	—
Acide stéarique.....	4,0	3,0
Mercaptobenzothiazole.....	0,5	—
N-cyclohexylbeuzylsulfenamide.....	—	1,0
Oxyde de zinc.....	5,0	5,0
Soufre.....	3,5	1,75

Le produit est ensuite cuit et donne les résultats suivants :

DURÉE DE CUISSON		MODULE à 600%	RÉSISTANCE à LA TRACTION	ALLONGEMENT
		en kg/cm ²	en kg/cm ²	en %
à 138°				
Polymère de l'ex. 72	30 min.	—	143	940
—	45 min.	14	140	890
—	60 min.	35	49	790
à 153°				
GR-S froid	45 min.	—	9,1	525

EXEMPLE	CONSTITUANT A	CONSTITUANT B	CONSTITUANT C	RAPPORT MOLÉCULAIRE A/B/C
125	TiCl ₃	Tétrabutyl étain	AlCl ₃	1/1/0,1
126	TiCl ₃	Tétrabutyl étain	AlCl ₃	2/1/0,1
127	FeCl ₃	Chlorure de diéthyl aluminium	—	1/1
128	ZrCl ₄	Hydruure de di-isobutyl aluminium	—	1/1
129	CrCl ₃	Hydruure de di-isobutyl aluminium	—	1/1
130	WCl ₆	Hydruure de di-isobutyl aluminium	—	1/1
131	VCl ₅	Hydruure de di-isobutyl aluminium	—	1/1
132	Acétyl acétionate de Th	Hydruure de di-isobutyl aluminium	—	1/1

conque des oxydants bien connus à base d'amine aromatique tels que les diphenyl amines alcoylées (par exemple « l'Agerite Stalite ») ou des produits de condensation diphenyl amine-acétone (par exemple le « Blé ») et un quelconque des anti-oxydants phénoliques bien connus, tels que les phénols et bisphénols alcoylés, etc.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet un procédé pour préparer des polymères et copolymères d'hydrocarbures polyoléfines conjugués dans lesquels, en substance, toutes les unités monomères polyoléfines conjuguées sont présentes avec la structure d'un polymère d'addition 1,4, ce procédé présentant les caractéristiques suivantes, considérées séparément ou en combinaison :

a. On met en contact un ou plusieurs monomères d'hydrocarbures polyoléfines conjugués, si on le dé-

Ces valeurs montrent que les polymères caoutchouteux, obtenus selon l'invention, sont supérieurs au GR-S qui, pour des formules de constitution et des conditions analogues procurent une résistance à la traction beaucoup plus faible.

Exemples 125 à 132. — Pour ces exemples, l'isoprène est polymérisé de la manière décrite dans l'exemple 1 en utilisant, à la place du catalyseur formé à partir de tri-isobutyl aluminium et de tétrachlorure de titane, un catalyseur formé à partir de diverses combinaisons de matières indiquées dans le tableau ci-dessous. Dans chaque cas, la concentration du catalyseur est telle qu'elle corresponde à 20 millimoles par litre de solvant. La température de polymérisation est 50°; sa durée de seize heures et son rendement en polyisoprène contenant, en prédominance, la structure 1,4, est de l'ordre de 20 à 90 %. (Voir tableau ci-dessous.)

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à celui de ses modes d'application non plus qu'à ceux des modes de réalisation de ses diverses parties ayant plus spécialement été indiqués, elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes. Par exemple, l'antioxydant phényl-β-naphtylamine, utilisé dans les exemples, peut être remplacé par un quelconque de la plupart des antioxydants bien connus pour du caoutchouc, y compris l'un quel-

sire, en même temps qu'un ou plusieurs autres hydrocarbures polymérisables, avec un catalyseur, constitué par des atomes de métaux reliés à des radicaux, capables de former avec les atomes de métal des composés organométalliques, au moins un de ces radicaux étant un radical organique relié à un atome de métal par un atome de carbone, et au moins un desdits atomes de métal étant un métal lourd qui fait partie de la 4^e à la 10^e position des longues périodes de la table périodique des éléments;

b. La matière réactive est mise en contact avec le catalyseur susdit en présence d'un solvant hydrocarboné liquide comprenant un ou plusieurs alcanes, cycloalcanes ou hydrocarbures benzéniques, ledit solvant étant, de préférence, en excès sur la matière hydrocarbonée monomérique;

c. La réaction a lieu à une température de — 20° à 80°, de préférence entre 5 et 20°;

d. La réaction a lieu pendant qu'on agite le mélange;

e. La réaction a lieu en l'absence d'oxygène libre et d'eau;

f. L'hydrocarbure dioléfine conjugué est de l'isoprène ou du butadiène-1,3;

g. L'hydrocarbure dioléfine conjugué est choisi dans le groupe comprenant les hydrocarbures dioléfines conjugués aliphatiques, alicycliques et aryl substitués;

h. Les autres hydrocarbures polymérisables susdits sont choisis dans le groupe comprenant les hydrocarbures mono-oléfines et les hydrocarbures polyoléfines non conjugués;

i. Le catalyseur est constitué par un seul composé organométallique dont la partie métallique est constituée par un atome de métal lourd faisant partie du groupe spécifié et lié par au moins une de ses valences à un atome de carbone d'un radical organique;

j. Le catalyseur comprend un ou plusieurs composés organométalliques, dans lesquels un atome de carbone d'un radical organique est attaché à un atome de métal autre qu'un atome de métal lourd du groupe spécifié, et un ou plusieurs composés simples d'un métal lourd faisant partie du groupe spécifié;

k. Le catalyseur contient une combinaison d'atomes de titane et d'aluminium, de préférence dans un rapport moléculaire Ti/Al compris entre 0,5:1 et 3:1;

l. Le catalyseur est obtenu en combinant un sel de titane (de préférence du tétrachlorure de titane) avec un composé organo aluminium (de préférence un composé alcoyle aluminium);

m. L'hydrocarbure dioléfine conjugué est l'isoprène et le catalyseur titane-aluminium a un rapport Ti/Al de 0,5:1 à 1,5:1 tout le polymère étant, en substance, un polyisoprène-1, à tête à queue tout cis;

n. L'hydrocarbure dioléfine conjugué est le butadiène-1,3 et le catalyseur titane-aluminium a un rapport Ti/Al de 1,5:1 à 3:1, tout le polymère étant, en substance, un polybutadiène-1,4, à tête à queue, tout trans;

o. La quantité du catalyseur correspond à 0,5 jusque 20 % en poids de la matière hydrocarbonée monomérique.

L'invention a également pour objet des produits comprenant des polymères et copolymères d'hydrocarbures polyoléfines conjugués dans lesquels toutes les unités des monomères polyoléfines conjugués sont présentes avec la structure polymère d'addition 1,4, ces unités étant constituées par exemple par de l'isoprène ou du butadiène-1,3.

L'invention vise plus particulièrement certains modes d'application, ainsi que certains modes de réalisation, desdits procédés et desdits produits; et elle vise plus particulièrement encore, et ce à titre de produits industriels nouveaux, les produits du genre en question comportant application des caractéristiques ou obtenus à l'aide des procédés susdits, les éléments et les appareils spéciaux convenant à la mise en œuvre desdits procédés ainsi que les articles et objets fabriqués à l'aide de ces produits.

Société dite : GOODRICH-GULF CHEMICALS, Inc.

Par procuration :

PLASSERAUD, DEVANT, GUTMANN, JACQUELIN.

