

(11) (21) (C) **2,045,141**  
(86) 1990/11/08  
(87) 1991/05/09  
(45) 2000/07/25

(72) Mehalla, Hacene, FR

(72) Morese-Seguella, Brigitte, FR

(72) Breant, Patrice, FR

(73) SOFRAPO-COMMERCIALE, FR

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> C08F 210/02, C08F 210/08, C08F 210/06, C08K 9/00

(30) 1989/11/08 (89 14 681) FR

(54) **NOUVEAUX CAOUTCHOUCS POLYOLEFINIQUES ET LEUR  
PROCÉDE DE PRÉPARATION**

(54) **A NEW POLYOLEFINIC RUBBERS AND PROCESS FOR THEIR  
PREPARATION**

(57) Caoutchouc polyoléfinique qui est un copolymère éthylène/propylène et/ou butène-1, ayant un indice de fluidité de 0,3 à 15 dg/min. et une densité de 0,860 à 0,885, comprenant 74-91% en mol. de motifs dérivés de l'éthylène et 9-26% en mol. de motifs dérivés du propylène et/ou du butène-1, caractérisé par une température de fusion cristalline J, de 100° à 125°C. Le procédé d'obtention de ce caoutchouc consiste à copolymériser, à une température de 150°-300°C et sous une pression de 400-2000 bars, un flux gazeux contenant 15-42% en vol. d'éthylène et 58-85% en vol. de propylène et/ou de butène-1, en présence d'un système catalytique type Ziegler comprenant au moins un composé de métal de transition des groupes IVB, VB, VIB et VIII de la Classification Périodique, et au moins un composé organo-aluminique, et le cas échéant, en présence d'au moins un agent de transfert de chaîne. Fabrication d'articles tels que joints d'étanchéité, éléments de chaussures, tuyaux souples, éléments amortissants, profils pour le bâtiment et l'automobile, etc.

(57) The invention relates to a polyolefinic rubber which is a copolymer ethylen/propylen and/or buten-1, having a fluidity index from 0.3 to 15dg/min and a density from 0.860 to 0.885, comprising 74-91 % mol of patterns derived from ethylen and 9-26 % mol of patterns derived from propylen and/or buten-1, characterized by a crystalline fusion temperature J, from 100°C to 125°C. The method for obtaining such rubber comprises the copolymerisation at a temperature of 150°C-300°C and a pressure of 400-2000 bars, a gas flow containing 15-42 % by volume of ethylen and 58-85 % by volume of propylen and/or buten-1 in the presence of a catalytic Ziegler type system comprising at least one transition metal compound of the groups IVB, VB, VIB and VIII of the Periodic Classification, and at least one organo-aluminic compound, an optionally, in the presence of at least one chain transfer agent. Fabrication of articles such as sealing gaskets, shoe elements, flexible hoses, dampening elements, profiled elements for the building and car industries, etc.



## A B R E G E

NOUVEAUX CAOUTCHOUCS POLYOLEFINIQUES ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION

Caoutchouc polyoléfinique qui est un copolymère éthylène/propylène et/ou butène-1, ayant un indice de fluidité de 0,3 à 15 dg/min. et une densité de 0,860 à 0,885, comprenant 74-91% en mol. de motifs dérivés de l'éthylène et 9-26% en mol. de motifs dérivés du propylène et/ou du butène-1, caractérisé par une température de fusion cristalline  $J$ , de 100° à 125°C. Le procédé d'obtention de ce caoutchouc consiste à copolymériser, à une température de 150°-300°C et sous une pression de 400-2000 bars, un flux gazeux contenant 15-42% en vol. d'éthylène et 58-85% en vol. de propylène et/ou de butène-1, en présence d'un système catalytique type Ziegler comprenant au moins un composé de métal de transition des groupes IVB, VB, VIB et VIII de la Classification Périodique, et au moins un composé organo-aluminique, et le cas échéant, en présence d'au moins un agent de transfert de chaîne. Fabrication d'articles tels que joints d'étanchéité, éléments de chaussures, tuyaux souples, éléments amortissants, profils pour le bâtiment et l'automobile, etc.

Pas de figure pour l'abrégé.

NOUVEAUX CAOUTCHOUCS POLYOLEFINIQUES ET LEUR PROCÉDE DE  
PREPARATION

La présente invention se rapporte à une nouvelle famille de caoutchoucs polyoléfiniques et à un procédé pour  
5 leur préparation.

On connaît déjà des caoutchoucs polyoléfiniques consistant en des copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine ayant une densité comprise entre 0,860 et 0,885. L'alpha-oléfine choisie pour la constitution de ces caoutchoucs  
10 polyoléfiniques est généralement le propylène ou le butène-1. On connaît également divers procédés pour l'obtention de tels caoutchoucs polyoléfiniques. On a déjà remarqué que chaque procédé conduit, de par ses caractéristiques, à une famille de caoutchoucs polyoléfiniques  
15 possédant une structure macromoléculaire particulière et une aptitude particulière à être utilisés efficacement dans telle ou telle application.

Comme il est bien connu des spécialistes des caoutchoucs polyoléfiniques, les paramètres à considérer  
20 pour la définition complète de leur structure macromoléculaire sont :

- l'indice de fluidité,
- la densité,
- la masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$ ,
- 25 - la masse moléculaire géométrique moyenne  $M_g$ ,
- l'indice de polydispersité  $M_w/M_n$  (rapport de la masse moyenne en poids à la masse moyenne en nombre),
- la viscosité Mooney,
- la proportion molaire d'alpha-oléfine(s),
- 30 - la température de fusion cristalline (déterminée par analyse enthalpique différentielle),
- le taux de cristallinité résiduelle (déterminé par rayons X).

Ainsi, on connaît une première famille de  
35 caoutchoucs polyoléfiniques commercialisés par la société MONTEDISON sous la marque DUTRAL<sup>®</sup>, consistant en des

copolymères de 65 à 80% en moles d'éthylène et de 20 à 35% en moles de propylène, ayant une densité de 0,850 à 0,870, ne possédant aucune cristallinité résiduelle et donc pas de température de fusion cristalline, possédant une masse  
5 moléculaire géométrique moyenne de 90 à 100 kg/mole et un indice de polydispersité compris entre 2,2 et 2,9. On connaît également une seconde famille de caoutchoucs poly-oléfiniques commercialisés par la société MITSUI sous la marque TAFMER <sup>(R)</sup>, consistant en des copolymères de 78 à 92%  
10 en moles d'éthylène et de 8 à 22% en moles d'une alpha-oléfine choisie parmi le propylène et le butène-1, ayant une densité de 0,860 à 0,890, ayant un taux de cristallinité résiduelle de 1 à 14%, une température de fusion cristalline J de 75°C, possédant une masse moléculaire géométrique  
15 moyenne de 60 à 120 kg/mole et un indice de polydispersité compris entre 2,2 et 2,7.

Par ailleurs, la valeur d'usage des caoutchoucs polyoléfiniques, notamment leur aptitude à être utilisés dans certaines applications telles que notamment l'isolation  
20 et le remplissage de câbles électriques basse tension à haute tension et la fabrication de produits souples tels que tuyaux ou éléments de chaussure se mesure généralement après réticulation par un système de peroxydes par les propriétés suivantes :

- 25 - allongement à la rupture,
- résistance à la rupture,
- dureté Shore A,
- flexion de Mattia.

Le problème que la présente invention vise à  
30 résoudre consiste à améliorer le compromis de propriétés des caoutchoucs polyoléfiniques par rapport aux propriétés de ceux connus à ce jour, notamment en améliorant, à une densité donnée, l'allongement à la rupture et la flexion de Mattia après réticulation.

35 Ainsi, la présente invention a pour premier objet un caoutchouc polyoléfinique consistant en un copolymère

éthylène/propylène et/ou butène-1, ayant un indice de fluidité compris entre 0,3 et 15 dg/min. environ et une densité comprise entre 0,860 et 0,885 environ, comprenant de 74 à 91% en moles de motifs dérivés de l'éthylène et de 9 à 26% en moles de motifs dérivés du propylène et/ou du butène-1, caractérisé par une température de fusion cristalline J comprise entre 100° et 125°C environ, par un taux de cristallinité résiduelle (déterminé selon la méthode décrite ci-après) compris entre 2 et 15% environ, et en ce que la  
10 relation entre la densité d et la teneur x (exprimée en % en moles) en motifs dérivés du propylène et du butène-1 qui se traduit par la double équation:

$$0,9084 \leq d + 0,002 x \leq 0,918$$

Subsidiairement, le caoutchouc polyoléfinique selon l'invention peut être caractérisé par au moins l'un des éléments suivants:

- un indice de polydispersité compris entre 3,5 et  
20 15 environ, de préférence, entre 4 et 8 environ,
- une masse moléculaire géométrique moyenne (définie comme indiqué ci-après) comprise entre 35 et 70 kg/mole environ.

Par température de fusion cristalline J au sens de la présente invention, on entend la température déterminée au maximum de la courbe de fusion après cristallisation obtenue en soumettant l'échantillon de copolymère au processus en trois étapes suivant:

- fusion à la vitesse de 8°C par minute depuis 10°C  
30 jusqu'à 150°C, puis
- cristallisation à la vitesse de 8°C par minute depuis 150°C jusqu'à 10°C, puis à nouveau
- fusion à la vitesse de 8°C par minute depuis 10°C jusqu'à 150°C.

Le taux de cristallinité résiduelle selon la \_\_\_\_\_

présente invention est déterminé par diffraction des rayons X sur un échantillon de copolymère ayant subi un refroidissement à la vitesse de 5°C par heure depuis 190°C jusqu'à la température ambiante.

5 La masse moléculaire géométrique moyenne est définie, selon la présente invention, par la relation mathématique :

$$10 \quad \log_{10} M_g = \sum_{i=1}^{i=N} W_i \log_{10} M_i$$

où  $W_i$  est la fraction en poids de matière de masse  $M_i$  et  $N$  est le nombre de fractions éluées par chromatographie sur gel perméable.

15 Comme on le conçoit aisément, la densité du copolymère selon l'invention est d'autant plus élevée que la teneur en motifs dérivés de l'éthylène est plus élevée.

20 En ce qui concerne la relation précitée entre la densité  $d$  du copolymère et sa teneur  $x$  en motifs dérivés du propylène et/ou du butène-1, la figure 1 en annexe illustre les domaines respectifs des copolymères selon l'invention (domaine A) et des copolymères de l'art antérieur commercialisés sous la marque TAFMER<sup>®</sup> (domaine B).

25 Le copolymère selon l'invention peut comprendre simultanément des motifs dérivés du propylène et des motifs dérivé du butène-1. Leur présence simultanée dans le caoutchouc polyoléfinique permet également d'assurer l'amélioration du compromis de propriétés recherchée par la présente invention. Leurs proportions respectives peuvent  
30 varier dans de larges limites tout en atteignant cet objectif.

Le trait distinctif des copolymères selon l'invention par rapport aux caoutchoucs polyoléfiniques connus et décrits plus haut réside dans leur température de fusion cristalline  $J$  notoirement plus élevée et,

accessoirement, dans leur polydispersité plus grande. Les copolymères selon l'invention se distinguent en outre des caoutchoucs polyoléfiniques commercialisés sous la marque DUTRAL<sup>®</sup> par leur masse moléculaire géométrique moyenne  
5 notoirement moins élevée.

En sortie de son unité de production, le caoutchouc polyoléfinique selon l'invention peut être conditionné sous différentes formes, en particulier pastilles, granulés, blocs ou pains. Lorsqu'il est  
10 conditionné sous forme de pastilles ou granulés de faibles dimensions (par exemple 1 à 5 mm environ), il est préférable, pour faciliter leur coupe et leur transport, d'enrober leur surface au moyen d'une huile de silicone ou d'un agent tensio-actif non-ionique, tel qu'un copolymère  
15 d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène. Dans ce cas, une quantité suffisante d'agent d'enrobage est généralement comprise entre 0,2% et 0,5% environ en poids par rapport au caoutchouc. Lorsqu'on désire en outre éviter la reprise en masse du caoutchouc (conditionné sous forme de pastilles  
20 ou granulés de faibles dimensions) après un stockage de durée prolongée, il peut être nécessaire de porter jusqu'à 5% environ la quantité d'agent d'enrobage par rapport au caoutchouc ou bien de mélanger le caoutchouc avec jusqu'à 10%, de préférence au moins 4%, en poids d'un acide gras ou  
25 d'un sel d'acide gras tel que l'acide stéarique, ce qui confère au caoutchouc une coulabilité parfaite même après 4 mois de stockage. L'enrobage peut être effectué par malaxage à sec ou bien par pulvérisation, ou encore par voie  
30 humide par addition de l'agent d'enrobage, dans une proportion de 0,5 à 5% dans l'eau, à l'eau de refroidissement des pastilles ou granulés en sortie de l'unité de production. Dans ce dernier cas, il est généralement préférable que l'eau de refroidissement soit à une température d'au moins 35°C et à un pH compris entre 8 et 11 environ.

35 La présente invention a pour second objet un procédé pour l'obtention du caoutchouc polyoléfinique défini

précédemment, consistant à copolymériser, à une température de 150° à 300°C environ et sous une pression de 400 à 2000 bars environ, un flux gazeux contenant de 15 à 42% environ en volume d'éthylène et de 58% à 85% environ en volume de propylène et/ou de butène-1, en présence d'un système catalytique de type Ziegler comprenant, d'une part, au moins un composé de métal de transition des groupes IVB, VB, VIB et VIII de la Classification Périodique, et d'autre part, au moins un composé organo-aluminique, et, le cas échéant, en présence d'au moins un agent de transfert de chaîne. Le système catalytique peut en outre comprendre au moins un halogénure d'aluminium et/ou de magnésium. Pour atteindre les copolymères possédant les caractéristiques décrites ci-dessus, et dans lesquels le rapport

15 molaire  $\frac{\text{motifs dérivés du propylène}}{\text{motifs dérivés du butène-1}}$  dépasse 0,5, la

composition du flux gazeux soumis à la copolymérisation sera

20 de préférence telle que le rapport en volume  $\frac{\text{propylène}}{\text{butène-1}}$

dépasse 0,3 environ selon la nature du système catalytique utilisé. Le choix de celui-ci a en effet une influence, connue de l'homme de l'art, sur la réactivité relative de l'éthylène, du propylène et du butène-1 dans la copolymérisation et par conséquent sur la tendance à incorporer préférentiellement des motifs dérivés du propylène ou bien des motifs dérivés du butène-1 dans la chaîne macromoléculaire.

35 Des systèmes catalytiques de type Ziegler comprenant, d'une part, au moins un composé de métal de transition des groupes IVB, VB, VIB et VIII de la Classification Périodique, et, d'autre part, au moins un composé organo-aluminique, aptes à la copolymérisation sélective de

l'éthylène et du propylène ou du butène-1, sous pression élevée, sont déjà connus de l'homme de l'art. Ils incluent notamment mais non exclusivement ceux décrits dans les brevets EP-A-0 32 339, EP-A-0 053 956, US-A-4 396 532, 5 FR-A-2 342 306, FR-A-2 400 040, EP-A-0 070 749 et EP-A-0 072 717.

Certains systèmes catalytiques de type Ziegler aptes à la copolymérisation de l'éthylène avec le propylène 10 ou le butène-1 sous basse pression, tels que par exemple celui décrit par le brevet FR-A-2 265 778, peuvent également convenir à la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention. Enfin, de nouveaux systèmes catalytiques de type Ziegler ont été trouvés particulièrement aptes à la copoly- 15 mérisation sélective de l'éthylène, du propylène et du butène-1 sous pression élevée.

Il en va ainsi en premier lieu d'un catalyseur comprenant au moins un composé de titane et au moins un composé organo-aluminique halogéné, en suspension dans au 20 moins un  $\alpha, \omega$ -dihalogénoalcane, caractérisé en ce que le composé de titane est essentiellement un composé de titane (III), la teneur globale en titane (II) et en titane (IV) étant inférieure ou égale à 15% de la teneur totale en titane, et en ce qu'il comprend en outre au moins 25 un composé inorganique de magnésium à l'état de suspension.

Dans un tel catalyseur :

- le composé organo-aluminique halogéné a pour formule générale  $X_2Al(CH_2)_nAlX_2$  dans laquelle X est un halogène, de préférence, le chlore, et n est compris 30 entre 1 et 10.
- L' $\alpha, \omega$ -dihalogénoalcane a pour formule générale  $X-(CH_2)_n-X'$  dans laquelle X et X', identiques ou différents, sont chacun un atome d'halogène, tels le chlore, le brome et le fluor et n est un nombre entier 35 compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 6. La nature des atomes d'halogène et la valeur de n sont

- telles que l' $\alpha,\omega$ -dihalogénoalcane soit liquide dans les conditions normales de température et de pression. Parmi les composés répondant à la formule générale précédente, on choisit avantageusement le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le 1,4-dichlorobutane ou leurs mélanges.
- 5
- Un solvant inerte peut être présent simultanément avec l' $\alpha,\omega$ -dihalogénoalcane. Ce solvant est choisi de préférence parmi les hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques saturés ayant de 6 à 14 atomes de carbone, dont la température d'ébullition, sous pression atmosphérique, n'est pas inférieure à 60°C et leurs mélanges. Il peut s'agir par exemple d'une coupe d'hydrocarbures aliphatiques saturés en C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>. Le solvant inerte est utilisé en une quantité pouvant aller jusqu'à 100 parties en poids, pour 100 parties en poids de solvant halogéné.
  - 10
  - 15
  - L'état d'oxydation du composé de titane est déterminé par dosage rédox en trois parties, la première permettant de calculer Ti<sup>2+</sup> + Ti<sup>3+</sup>, la deuxième 2Ti<sup>2+</sup> + Ti<sup>3+</sup>, la teneur en composé de titane à la valence II étant donc obtenue par différence, et la troisième Ti<sup>2+</sup> + Ti<sup>3+</sup> + Ti<sup>4+</sup> (quantité totale de titane qui permet d'en déduire la teneur en composé de Ti<sup>4+</sup>).
  - 20
  - 25
  - Par composé inorganique de magnésium, on entend un sel de magnésium d'acide minéral, tel un halogénure, avantageusement le chlorure de magnésium de préférence anhydre.
  - un composé de vanadium, avantageusement à la valence III tel que VCl<sub>3</sub>, peut également être présent simultanément avec le composé de titane.
  - 30
  - le rapport atomique Cl/Ti est avantageusement compris entre 10 et 180, de préférence entre 20 et 60.
  - le rapport atomique Al/Ti est avantageusement compris entre 0,5 et 12, de préférence entre 3 et 6.
  - 35
  - le rapport atomique Mg/Ti est avantageusement compris

entre 1 et 15, de préférence, entre 3 et 8.

- le rapport atomique V/Ti est avantageusement compris entre 0 et 6, de préférence, entre 0 et 3.
- une  $\alpha$ -oléfine ayant par exemple de 4 à 16 atomes de carbone, le cas échéant à l'état au moins partiellement polymérisé, peut être présente.

Un tel catalyseur peut être préparé par exemple par mélange de ses constituants, le composé organo-aluminique halogéné pouvant être préparé conformément au brevet US-A-3 787 383. Il peut également être préparé par un procédé comprenant simultanément l'oxydation électrochimique au moins partielle de l'aluminium dans un  $\gamma,\omega$ -dihalogénoalcane et la réduction électrochimique d'un composé de titane (IV). Dans un tel procédé, l'oxydation et la réduction électrochimiques simultanées ont lieu dans une cellule d'électrolyse en faisant passer un courant électrique entre une anode et une cathode plongées dans l'électrolyte comprenant le solvant halogéné, le cas échéant additionné d'un solvant inerte, le composé de titane (IV). De par sa constitution, cet électrolyte est peu conducteur, toutefois, il est possible d'augmenter sa conductivité en lui ajoutant des quantités pouvant aller jusqu'à 10 fois la quantité du composé de titane (IV) (exprimée en moles) d'au moins une oléfine supérieure. On peut utiliser à cette fin une  $\alpha$ -oléfine ayant par exemple de 4 à 16 atomes de carbone, avantageusement l'hexène-1.

Ce procédé est mis en oeuvre à une température comprise entre 0°C et la température d'ébullition du solvant (halogéné et le cas échéant, inerte) ou bien celle de l' $\alpha$ -oléfine. L'électrolyse étant exothermique, il y a lieu de prévoir un dispositif de refroidissement du milieu réactionnel et, le cas échéant, une cellule d'électrolyse pouvant fonctionner sous légère surpression (jusqu'à 2 bars environ).

Le composé de titane (IV) soumis à réduction électrochimique est choisi parmi les composés de formule

générale  $Ti(OR)_nX_{4-n}$  dans laquelle X est un atome d'halogène choisi parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode, R est un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone et  $0 \leq n \leq 4$ . Avantagement, le composé de titane (IV) est le  
5 tétrachlorure de titane, le dichlorodiéthoxytitane, le dichlorodi(n)butoxytitane. La concentration du milieu réactionnel en composé de titane (IV) est avantagement comprise entre 20 et 600 millimoles par litre. Bien qu'une concentration élevée pose des problèmes de conductivité et  
10 de diffusion des espèces dans un milieu dont la viscosité est augmentée, elle permet par contre de diminuer le rapport molaire solvant halogéné/titane dans le catalyseur obtenu et ainsi d'éviter les inconvénients de la présence d'une quantité trop importante de composé halogéné lors de la  
15 polymérisation. Il est possible d'ajouter au milieu réactionnel pendant l'électrolyse, un composé de vanadium (IV) ou de vanadium (V) choisi parmi les composés de formule générale  $VO(OR)_mX_{3-m}$  dans laquelle X est un halogène, R est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de  
20 carbone et  $0 \leq m \leq 3$ , et les composés de formule  $VX_4$  dans laquelle X est un halogène. Des exemples de tels composés sont  $VCl_4$  et  $VOCl_3$ . La concentration du milieu réactionnel en composé de vanadium est avantagement comprise entre 0 et 100 millimoles par litre.

25 Des analyses effectuées sur le mélange réactionnel après oxydo-réduction électrochimique dans des conditions variées ont montré que, de façon surprenante, quelle que soit la quantité d'électricité ayant traversé le milieu réactionnel, le dérivé de titane (IV) n'était pas réduit au-  
30 delà du degré d'oxydation (III). On a ainsi trouvé qu'il est possible de faire passer la quantité de courant nécessaire pour générer le composé organo-aluminique halogéné sans modifier le degré d'oxydation du composé de titane (III) obtenu. L'oxydation et la réduction électro-  
35 chimiques simultanées sont ainsi, de manière avantageuse, réalisées en faisant passer dans le milieu réactionnel une

quantité d'électricité comprise entre 1 et 12 Faradays par mole de titane, de préférence entre 1 et 8 Faradays par mole de titane.

Le procédé peut être mis en oeuvre par l'une  
5 quelconque des trois méthodes électrochimiques classiques :  
potentiel cathodique imposé, potentiel cathodique régulé ou  
intensité constante.

L'oxydo-réduction électrochimique à potentiel  
cathodique imposé est réalisée avec un dispositif comprenant  
10 une électrode de référence (par exemple Ag/AgCl/Cl), une  
électrode de travail (cathode) et une électrode auxiliaire  
(anode) soluble en aluminium. On impose un potentiel  
constant entre l'électrode de référence et la cathode, le  
potentiostat branché entre cathode et anode délivre alors la  
15 tension de travail. Le potentiel constant imposé est  
compris entre -0,5 et -1 volt.

La voie du potentiel cathodique régulé consiste à  
établir une tension de travail donnée entre cathode et  
anode, sans utiliser d'électrode de référence. On a  
20 constaté que les réactions visées (solubilisation de l'anode  
en aluminium et réaction avec le solvant halogéné, réduction  
du dérivé de titane (IV) à la cathode) sont possibles sans  
que le dérivé de titane (III) obtenu se réduise plus avant à  
la cathode. On peut ainsi opérer à un potentiel cathodique  
25 régulé compris entre 20 et 200 volts. Le passage d'un  
premier Faraday par mole de titane réduit le dérivé de  
titane (IV) en dérivé de titane (III) et fournit, par atome-  
gramme de titane, un équivalent-gramme d'aluminium sous  
forme de dérivé organo-aluminique halogéné. Le passage des  
30 Faradays suivants permet d'augmenter la quantité de dérivé  
organo-aluminique halogéné sans réduction du composé de  
titane (III) formé.

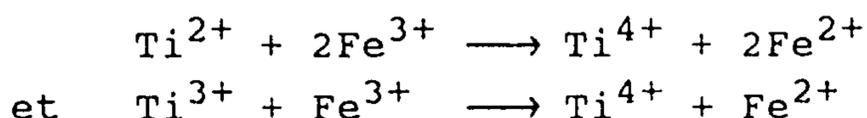
L'oxydo-réduction à intensité constante consiste à  
prédéterminer la valeur de l'intensité qui traversera  
35 l'électrolyte, un dispositif de régulation en déduisant  
instantanément la valeur de la différence de potentiel à

appliquer entre anode et cathode pour que l'intensité soit maintenue à la valeur choisie. Dans le cas présent, on opère avantageusement à une intensité comprise entre 100 mA et 100 A.

5 Le procédé est mis en oeuvre dans une cellule d'électrolyse dont la cathode est constituée d'un métal (généralement un panier métallique) choisi notamment parmi le platine, le fer, l'aluminium et leurs alliages respectifs. La cathode peut être constituée par la cellule  
10 d'électrolyse elle-même réalisée alors en métal. L'anode d'aluminium ou d'alliage à base d'aluminium est alors disposée près de la paroi interne de la cellule. Si anode et cathode sont toutes deux en aluminium ou en alliage d'aluminium, il est alors possible de réaliser l'électrolyse  
15 au moyen d'un courant alternatif.

Parmi les nouveaux systèmes catalytiques de type Ziegler aptes à la copolymérisation sélective de l'éthylène, du propylène et du butène-1 sous pression élevée, on peut citer en second lieu un catalyseur comprenant au moins un  
20 composé de titane, au moins un composé organo-aluminique halogéné et au moins un composé inorganique de magnésium en suspension dans au moins un  $\alpha,\omega$ -dihalogénoalcane, caractérisé en ce que le composé de titane est essentiellement un composé de titane (III), la teneur globale en titane (II) et  
25 en titane (IV) étant inférieure ou égale à 15% de la teneur totale en titane. Dans un tel catalyseur, la détermination des états de valence du titane est faite au moyen d'un dosage rédox en 3 parties. La première partie permet de calculer la teneur en  $(\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+})$  ; elle consiste à oxyder  
30  $\text{Ti}^{2+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  au moyen de protons apportés sous la forme d'une solution d'HCl 2N préparée dans de l'eau distillée dégazée. Le  $\text{Ti}^{3+}$  formé plus le  $\text{Ti}^{3+}$  présent à l'origine sont alors oxydés en  $\text{Ti}^{4+}$  au moyen d'un excès de solution de  $\text{Fe}^{3+}$  0,2N.  $\text{Fe}^{3+}$  est réduit en  $\text{Fe}^{2+}$  qui est dosé par le  
35 bichromate de potassium en milieu sulfurique-phosphorique en présence de diphénylamine sulfonate de sodium à 0,2%. La

quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  ainsi dosée correspond aux ions  $\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$  présents à l'origine dans le catalyseur. La deuxième partie permet de calculer la teneur en  $2\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$ . Elle consiste à oxyder  $\text{Ti}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{3+}$  au moyen d'un excès d'une solution  
 5 d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ , en absence de protons pour éviter l'oxydation de  $\text{Ti}^{2+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ , selon les réactions :



10

Le dosage de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est alors effectué au moyen de bichromate de potassium comme ci-dessus. La valeur obtenue correspond à la somme  $2\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$  présente dans le catalyseur. La troisième partie permet de déterminer la  
 15 teneur en  $\text{Ti}^{4+}$  par réduction, au moyen de triéthylaluminium selon un rapport atomique Al/Ti égal à 6, du titane (IV) présent en titane (III) et titane (II). Le dosage est alors effectué selon la première partie ci-dessus, la valeur trouvée pour  $\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}$  correspondant à la somme  $\text{Ti}^{2+} +$   
 20  $\text{Ti}^{3+} + \text{Ti}^{4+}$  des ions présents dans le composant catalytique analysé et par conséquent à la teneur totale en titane. Les différents pourcentages sont calculés en résolvant le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} 25 \quad & \text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+} = A \\ & 2\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+} = B \\ & \text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+} + \text{Ti}^{4+} = C \end{aligned}$$

Parmi les composés de titane pouvant être présents  
 30 dans ce catalyseur, on peut citer notamment les trihalogénures  $\text{TiX}_3$ , avantageusement le trichlorure  $\text{TiCl}_3$ .

Ce catalyseur peut en outre comprendre au moins un composé de vanadium sous la forme soit du trihalogénure  $\text{VX}_3$ , par exemple le trichlorure  $\text{VCl}_3$ , du tétrahalogénure  $\text{VX}_4$ , par  
 35 exemple du tétrachlorure  $\text{VCl}_4$ , de l'oxy-tri-halogénure  $\text{VOX}_3$ , par exemple l'oxytrichlorure  $\text{VOCl}_3$ , d'(halogéno)ester de

vanadyle de formule  $VO(OR)_nX_{3-n}$  dans laquelle X est un halogène, de préférence le chlore, R est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et n est compris entre 1 et 3. De préférence, le vanadium est présent à l'état de valence (III) et/ou (IV).

Le composé de magnésium contenu à l'état de suspension dans ce catalyseur est avantageusement un halogénure de magnésium, de préférence anhydre, par exemple le chlorure de magnésium anhydre.

Ce catalyseur peut être obtenu par un procédé comprenant, dans une première étape, la réduction d'un composé de titane (IV) dans un  $\alpha,\omega$ -dihalogénoalcane au moyen d'un excès molaire d'au moins un composé organoaluminique halogéné, en l'absence d'un éther, caractérisé en ce qu'il comprend, dans une deuxième étape, l'ajout au mélange réactionnel d'un composé susceptible de former un halogénure de magnésium in situ, sans réduction supplémentaire du composé de titane obtenu lors de la première étape.

Le composé de titane (IV) à réduire a avantageusement pour formule générale  $Ti(OR)_nX_{4-n}$  dans laquelle X est un halogène, R est un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone et  $0 \leq n \leq 4$ . On utilise préférentiellement le tétrachlorure de titane  $TiCl_4$ .

Un composé de vanadium (III), (IV) ou (V) peut être ajouté au composé de titane (IV) avant, pendant ou après réduction. Sa formule générale est  $VX_3$ ,  $VX_4$  ou  $VO(OR)_mX_{3-m}$  dans lesquelles X est un halogène, de préférence le chlore, R est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et  $0 \leq m \leq 3$ . Avantageusement, le composé de vanadium pentavalent contient au moins un atome de chlore. On utilise par exemple l'oxytrichlorure  $VOCl_3$  pour un ajout avant réduction,  $VCl_3$  pour un ajout après réduction du composé de titane (IV).

L' $\alpha,\omega$ -dihalogénoalcane utilisé comme milieu de suspension de ce catalyseur a pour formule générale  $X-(CH_2)_n-X'$  dans laquelle X et X', identiques ou différents,

sont chacun un atome d'halogène, tels le chlore, le brome et le fluor et n est un nombre entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 6. La nature des atomes d'halogène et la valeur de n sont telles que l' $\alpha,\omega$ -dihalogénoalcane soit  
5 liquide dans les conditions normales de température et de pression. Parmi les composés répondant à la formule générale précédente, on choisit avantageusement le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le 1,4-dichlorobutane et leurs mélanges.

10 Le composé organo-aluminique halogéné utilisé pour réduire le composé de titane (IV) est choisi parmi :

- les composés de formule générale  $R_nAlX_{3-n}$  dans laquelle R est un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, X est un halogène et  $1 \leq n \leq 2$ . On citera par  
15 exemple le dichloroéthylaluminium, le chlorodiéthylaluminium et leurs mélanges.

- les composés de formule générale  $X_2Al(CH_2)_nAlX_2$  dans laquelle X est un atome d'halogène et  $1 \leq n \leq 8$ . Ils peuvent être obtenus par réaction de l'aluminium sur un  
20  $\alpha,\omega$ -dihalogénoalcane. On citera par exemple les composés de formule  $Cl_2AlCH_2AlCl_2$  et  $Cl_2Al(CH_2)_2AlCl_2$ .

Le procédé peut être mis en oeuvre en présence, en outre, d'un solvant inerte avantageusement choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques saturés dont  
25 la température d'ébullition sous pression atmosphérique n'est pas inférieure à 60°C. Il peut s'agir notamment d'un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique saturé ayant de 6 à 14 atomes de carbone, par exemple une coupe d'hydrocarbures aliphatiques saturés en  $C_{10}-C_{12}$ . La quantité de  
30 solvant inerte est choisie de telle sorte que le catalyseur obtenu soit sous forme de suspension manipulable.

Le procédé peut également être mis en oeuvre en présence d'au moins une  $\alpha$ -oléfine ayant au moins 4 atomes de carbone, afin de favoriser l'activité des centres actifs du  
35 catalyseur. Comme  $\alpha$ -oléfine on peut utiliser avantageusement le méthyl-4-pentène-1, l'hexène-1, l'octène-1, le

décène-1, en une quantité pouvant aller jusqu'à 10 fois la quantité molaire de composé de titane (IV).

Comme composé susceptible de former in situ un halogénure de magnésium, on peut citer notamment un dérivé organomagnésien de formule R-Mg-R' dans laquelle R et R',  
5 identiques ou différents, sont des radicaux alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbones. Avantageusement, on utilise le n-butyléthylmagnésium ou le n-butyl-n-octylmagnésium ou leurs mélanges.

10 Le procédé peut être mis en oeuvre dans un réacteur agité à une température comprise entre 0 et 80°C. Les précautions habituelles sont prises pour éviter les pertes de produits volatils en opérant sous une pression adéquate. La présence d'un  $\alpha,\omega$ -dihalogéno-alcane dans le  
15 milieu réactionnel a pour effet de favoriser la réduction du composé de titane (IV) essentiellement jusqu'à un composé de titane (III), alors que si l' $\alpha,\omega$ -dihalogénoalcane est absent, la formation de composé de titane (II) est très importante.

20 Les proportions relatives des différents réactifs mis en oeuvre dans le procédé sont les suivantes, exprimées en rapports molaires :

- $\alpha,\omega$ -dihalogénoalcane/composé de titane, et le cas échéant de vanadium : avantageusement compris entre 5  
25 et 180, de préférence entre 8 et 60 ;
- composé organoaluminique halogéné/composé de titane, et le cas échéant de vanadium : supérieur à 1 ; il est de préférence inférieur ou égal à 6 ;
- composé susceptible de former un halogénure de  
30 magnésium in situ/composé de titane, et le cas échéant de vanadium : avantageusement compris entre 1 et 15, de préférence compris entre 1 et 6 ;
- composé de vanadium/composé de titane : avantageusement inférieur ou égal à 6, de préférence inférieur ou égal  
35 à 3, encore préférentiellement compris entre 0 et 1 ;
- composé organoaluminique halogéné/composé susceptible

de former un halogénure de magnésium in situ :  
avantageusement compris entre 0,3 et 2, de préférence  
entre 0,5 et 1,5.

Les deux catalyseurs qui viennent d'être décrits  
5 peuvent en outre comprendre un activateur organométal-  
lique des groupes I à III de la Classification Périodique.  
L'activateur est avantageusement choisi parmi les  
trialkylaluminiums  $AlR_3$ , les tétrialkylaluminoxanes  
 $RR'Al-O-AlR''R'''$ , les monoalkylsilanolatodialkylaluminiums  
10  $RSiH_2-O-AlR'R''$  et leurs mélanges, les radicaux alkyles R,  
R', R'', R''', identiques ou différents, ayant de 1 à  
12 atomes de carbone. On citera par exemple le triéthyl-  
aluminium, le tri-n-butylaluminium, le tri-n-octylaluminium,  
le tétraisobutylaluminoxane, le méthylsilanolatodiisobutyl-  
15 aluminium et leurs mélanges.

L'activateur est généralement utilisé dans une  
quantité allant jusqu'à 100 fois la quantité molaire de  
composé de métal de transition.

De manière connue en soi, et quel que soit le  
20 système catalytique de type Ziegler utilisé, la copoly-  
mérisation de l'éthylène, du propylène et/ou du butène-1  
dans le procédé selon l'invention peut être effectuée :  
- en présence d'un gaz inerte vis-à-vis des oléfines, tel  
que l'azote, le propane ou le butane, à raison de  
25 jusqu'à 50% environ en volume par rapport aux  
monomères ;  
- en présence d'au moins un agent de transfert de chaîne  
tel que l'hydrogène en quantité suffisante, par exemple  
jusqu'à environ 2% en moles par rapport aux oléfines,  
30 pour moduler le poids moléculaire et l'indice de  
fluidité du terpolymère ;  
- en introduisant, dans le courant des monomères recyclés  
n'ayant pas réagi, un désactivateur du système cataly-  
tique tel que décrit dans les brevets EP-A-116 797,  
35 EP-A-116 248 et EP-A-115 233 ;  
- de façon continue dans au moins un réacteur, autoclave  
ou tubulaire, comprenant une ou plusieurs zones

réactionnelles fonctionnant à des températures, le cas échéant, différentes, dans lequel le temps moyen de séjour des monomères est compris entre 1 et 150 secondes environ. Le cas échéant on peut utiliser deux réacteurs fonctionnant en parallèle dans une configuration telle que celle du brevet EP-0 013 229.

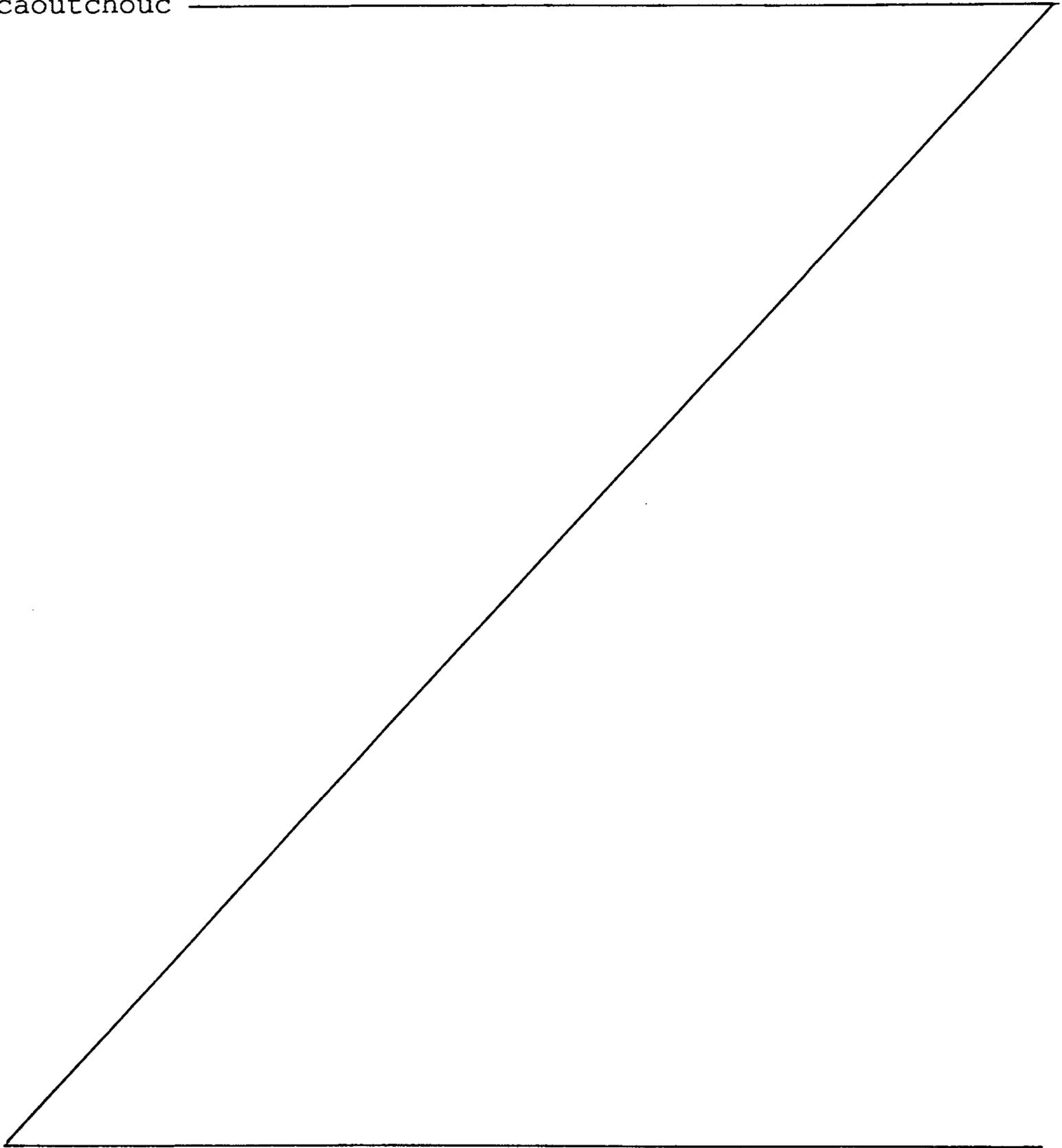
De manière préférée, lorsqu'un réacteur autoclave comprenant au moins deux zones réactionnelles est utilisé, les monomères sont alimentés en provenance du compresseur à haute pression vers une première zone dont la température est régulée à un niveau inférieur à celui de la (des) zone(s) ultérieure(s).

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir avec de bons rendements catalytiques des copolymères possédant les paramètres de structure macromoléculaire définis précédemment et possédant après réticulation une bonne aptitude à des applications telles que notamment l'isolation et le remplissage de câbles électriques basse tension à haute tension et les autres applications visées ci-après.

La présente invention a donc aussi pour objet un caoutchouc polyoléfinique réticulé par un système à base de peroxyde ou d'alkoxysilane, caractérisé en ce qu'il comprend un caoutchouc polyoléfinique tel que défini précédemment; en particulier, on cite un caoutchouc polyoléfinique réticulé obtenu par action, sur le copolymère éthylène/propylène et/ou butène-1 défini précédemment, d'au moins un peroxyde à raison de 0,5% à 2% environ en poids par rapport au copolymère, à une température comprise entre 160°C et 250°C environ et pendant une durée comprise entre 2 et 20 minutes environ ou bien encore par greffage d'un alkoxysilane suivi de l'hydrolyse du copolymère greffé en présence, le cas échéant, d'un catalyseur d'hydrolyse tel que le dilaurate de

18a

dibutylétain. Comme il est bien connu de l'homme de l'art pour la réticulation de polymères oléfiniques, la proportion de peroxyde ou d'alkoxysilane à utiliser, la température et la durée de réticulation (la durée étant d'autant plus courte que la température est plus élevée) sont adaptées en fonction de la nature du peroxyde ou de l'alkoxysilane utilisé et du polymère oléfinique. Dans le cas de la présente invention, il est préférable, en fonction des usages principaux du caoutchouc



réticulé, que les conditions de la réticulation soient adaptées de manière que le taux de gel (déterminé selon la norme ASTM D 2765-75) du caoutchouc réticulé soit compris entre 70 et 90% en poids environ. Parmi les peroxydes  
5 utilisables pour cette réticulation, on peut citer les peroxydes de benzoyle, de dicumyle, de tertiobutyle, de tertioamyle, de lauryle et le 1,3-bis (tertiobutylperoxy-isopropyl) benzène et leur mélanges. Au peroxyde, il est possible d'ajouter jusqu'à 1% en poids (par rapport au  
10 copolymère) de soufre et jusqu'à 4% en poids d'oxyde de zinc. Parmi les alkoxysilanes utilisables, on peut citer notamment le vinyltriméthoxysilane.

Après réticulation par un système de peroxydes, ou bien encore par greffage d'un alkoxysilane suivi de l'hydro-  
15 lyse du copolymère greffé obtenu, les copolymères selon l'invention présentent un compromis de propriétés très satisfaisant tel que :

- une dureté Shore A comprise entre 60 et 82 environ ;
- un allongement à la rupture au moins égal à 600%  
20 environ et généralement compris entre 600 et 1000% ;
- une résistance à la rupture comprise entre 60 et 150 daN/cm<sup>2</sup> ;
- une flexion de Mattia (déterminée selon la norme NFT 51016) ne dépassant pas 12 mm environ d'entaille  
25 après 10<sup>5</sup> flexions.

Il a été observé que lorsque le taux de gel du caoutchouc réticulé dépasse 90%, son allongement à la rupture décroît fortement.

Les copolymères selon l'invention sont également  
30 aptes, après réticulation et transformation par les techniques d'extrusion, d'injection ou de compression, à la fabrication d'articles industriels tels que joints d'étanchéité, éléments de chaussures, tuyaux souples, éléments amortissants, profils pour l'industrie du bâtiment  
35 et de l'automobile, etc.

Les exemples ci-après sont donnés à titre illustratif et non-limitatif de la présente invention.

Exemple 1

Un catalyseur est préparé comme suit dans un ballon en verre muni d'un agitateur et surmonté d'un réfrigérant, sous atmosphère d'azote. Les différents réactifs sont introduits à une vitesse telle que le milieu réactionnel soit maintenu à une température comprise entre 15 et 60 °C. La préparation dure environ une heure.

On introduit successivement dans le ballon, sous agitation et à température ambiante, 400 millimoles de 1,2-dichloroéthane, 76 millimoles d'hexène-1, puis 10 millimoles de  $\text{TiCl}_4$  (dilué à 1 mole/litre dans une coupe d'hydrocarbures aliphatiques saturés en  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{12}$  utilisée comme solvant inerte), et enfin 60 millimoles de dichloroéthylaluminium.

On maintient sous agitation pendant 30 à 45 minutes et on ajoute 100 ml du même solvant inerte puis 60 millimoles de n-butyléthylmagnésium goutte à goutte. La température s'élève d'environ 40°C. On laisse refroidir à l'ambiante et on ajoute 10 millimoles d'oxytrichlorure de vanadium. On complète avec le solvant inerte de façon à obtenir le catalyseur en suspension à une concentration de 50 millimoles/litre de titane et vanadium.

Dans une installation fonctionnant en continu et comprenant un réacteur alimenté en monomères au moyen de compresseurs et en système catalytique au moyen d'une pompe à haute pression, un séparateur dans lequel le mélange réactionnel provenant du réacteur est admis après détente à 250 bars, une trémie dans laquelle le copolymère se trouvant dans le fond du séparateur est admis après détente à une valeur de 10 bars environ, on réalise la terpolymérisation d'un mélange de 40% d'éthylène, 35% de propylène et 25% de butène-1 (% en moles) à la température de 200°C et sous une pression de 800 bars.

Le système catalytique comprend le catalyseur tel que préparé ci-dessus et l'activateur triéthylaluminium (25% molaire)-méthylsilanolatodiisobutylaluminium

(75% molaire), le rapport atomique Al (de l'activateur) à la somme Ti+V (du catalyseur) étant égal à 20.

On recueille 13,8 kg de terpolymère par millimole de titane et vanadium, ayant une densité de 0,884, un indice  
5 de fluidité (mesuré selon la norme ASTM D 1238-condition E) égal à 7,3 dg/min et un taux de cristallinité (mesuré par diffraction des rayons X) égal à 14%. L'analyse de ce terpolymère par résonance magnétique nucléaire du carbone 13  
10 a permis de déterminer les teneurs molaires suivantes en comonomères :

propylène : 8,5%  
butène-1 : 6%

#### Exemple 2

15 Un composant catalytique est préparé comme suit dans une cellule d'électrolyse représentée schématiquement sur la Figure 2 en annexe. Le corps de la cellule (1) est muni d'une double enveloppe (2) permettant de contrôler la température. L'anode (3) et la cathode (4) sont cylindriques et coaxiales. Le milieu réactionnel est agité  
20 magnétiquement au moyen du barreau (5). Le composant catalytique est préparé sous atmosphère inerte. On opère à potentiel cathodique régulé : l'électrolyse est réalisée en appliquant une tension constante de 70 volts entre, d'une  
25 part, l'anode en aluminium, et d'autre part, la cathode constituée d'un panier en platine. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- solvant : 35 ml de 1,2-dichloroéthane ;
- composé de titane soumis à réduction : 10 millimoles de  
30 tétrachlorure de titane ;
- additif de conductivité : 8 millimoles d'hexène-1 ;
- quantité d'électricité ayant traversé l'électrolyte à la fin de la préparation : 30 millifaradays.

Le composant catalytique ainsi obtenu est  
35 additionné d'abord de 60 millimoles de n-butyléthylmagnésium puis de 10 millimoles d'oxychlorure de vanadium. Le

Le catalyseur résultant est alors utilisé comme suit pour la terpolymérisation d'un mélange de 35% en volume d'éthylène, 40% en volume de propylène et 25% en volume de butène-1.

L'installation de polymérisation fonctionne en régime continu et comprend un réacteur autoclave agité thermostaté, alimenté en mélange d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine au moyen de 2 compresseurs disposés en série, le second compresseur recevant en outre les monomères n'ayant pas réagi et provenant d'un séparateur dans lequel le produit du réacteur s'écoule en continu. Le séparateur est disposé à la suite d'une vanne d'expansion située à la sortie du réacteur et est maintenu sous une pression d'environ 250 bars. Le polymère recueilli au fond du séparateur est introduit, par une vanne d'expansion, dans une trémie d'où le polymère, séparé sous une pression d'environ 10 bars s'écoule dans une extrudeuse. Les gaz provenant de la trémie sont recyclés vers l'entrée du premier compresseur.

Le mélange d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine est introduit en continu dans le réacteur dans lequel est admis également le système catalytique comprenant d'une part le catalyseur tel que préparé ci-dessus, et d'autre part, l'activateur triéthylaluminium (25% molaire)-méthylsilanolatodiiisobutyl-

aluminium (75% molaire), le rapport molaire  $\frac{\text{Al}}{\text{Ti} + \text{V}}$  étant

égal à 20. La polymérisation est effectuée à 225°C sous une pression de 800 bars et en l'absence d'agent de transfert de chaîne.

On recueille 12,5 kg de terpolymère par millimole de titane et vanadium, ayant une densité de 0,882 et un indice de fluidité (mesuré selon la norme ASTM D 1238, condition E) égal à 8,8 dg/min. L'analyse de ce terpolymère par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 a permis de déterminer les teneurs molaires suivantes en comonomères :

propylène : 11,1 %  
butène-1 : 4,5 %

Exemples 3 à 8

On effectue la terpolymérisation de l'éthylène, du propylène et du butène-1 dans une installation identique à celle des exemples précédents, à l'exception du fait que le réacteur comprenant trois zones fonctionnant aux températures  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  (exprimées en degré Celsius) indiquées dans le Tableau I ci-après. La polymérisation est effectuée sous une pression de 680 bars (sauf à l'exemple 8: 700 bars) et en présence des proportions (exprimées en pourcentage en volume par rapport aux monomères) d'azote et d'hydrogène indiquées au tableau I. Les proportions en volume de propylène et de butène-1 dans le mélange de monomères, notées respectivement  $C_3$  et  $C_4$  et exprimées en pourcentages, figurent également au tableau I. L'alimentation en mélange de monomères est répartie comme suit : 60% dans la première zone, 35% dans la seconde zone et 5% dans la troisième zone.

Le système catalytique injecté dans chaque zone comprend d'une part, l'activateur diméthyléthyl-diéthylsiloxalane, et d'autre part, le composé de formule  $TiCl_3$ ,  $1/3 AlCl_3$ ,  $VCl_3$  en quantités respectivement telles que le rapport atomique  $Al/Ti+V$  soit égal à 3.

TABLEAU I

Exemple	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$N_2$	$H_2$	$C_3$	$C_4$
3	214	216	253	6	0	19,3	40,5
4	200	220	260	5	0	36,5	31,7
5	175	217	250	5	0,009	17	45
6	174	201	244	6	0	27	37
7	169	200	245	6	0	27	37
8	175	225	247	5	0,002	28,5	39,8

Les terpolymères obtenus selon ce procédé de fabrication sont ensuite analysés pour déterminer :

- leur densité d, mesurée selon la norme ASTM D-1505
- leur indice de fluidité IF, mesuré selon la norme ASTM D-1238 (condition E) et exprimé en dg/min.
- leur température de fusion cristalline J, exprimée en degrés Celsius et mesurée selon le processus décrit précédemment,
- leur taux C de cristallinité résiduelle, exprimé en pourcentage du terpolymère total et mesuré comme indiqué précédemment,
- 10 - leur indice de polydispersité Mw/Mn, calculé à partir des masses moléculaires moyennes en poids et en nombre déterminées par chromatographie sur gel perméable,
- leurs teneurs molaires p et b respectivement en propylène et en butène-1 dans le terpolymère, exprimées en pourcentage et déterminées par résonance magnétique nucléaire du carbone 13,
- 15 - leur masse moléculaire géométrique moyenne Mg, exprimée en kg/mole et déterminée par calcul à partir des mesures de chromatographie sur gel perméable selon la
- 20 définition donnée précédemment.

L'ensemble des résultats d'analyse figure au tableau II.

TABLEAU II

Exemple	d	I.F.	J	C	Mw/Mn	p	b	Mg
3	0,8848	4,1	109	14	4,5	6,4	5,6	46
4	0,8830	3,8	120	15	4,8	10,3	6,0	40
5	0,8810	1,2	107	11	4,7	6,7	8,7	65
6	0,8796	1,7	106	13	6,0	9,5	5,6	48
7	0,8774	1,7	104	10	5,2	9,6	6,2	48
8	0,8716	2,6	109	6	4,7	11,6	9,5	58

Afin de déterminer la valeur d'usage des terpolymères obtenus, chaque terpolymère est mélangé à sec

avec 1,1% de son propre poids d'un peroxyde commercialisé sous l'appellation PERKADOX Y 14/90\*, puis le mélange est placé à 80°C dans un mélangeur de type FARREL\* et malaxé pendant 150 secondes afin que par auto-échauffement sa température atteigne 130°C. A cette température, le mélange ainsi homogénéisé est retiré du mélangeur, puis rebroyé après préformage sous presse froide. Le mélange rebroyé est calandré à 130°C pendant 150 secondes, puis on réalise une plaque sous presse à 130°C avant de la porter à 180°C pendant 15 minutes pour que la réticulation s'opère. La plaque est ensuite refroidie et découpée en échantillons sur lesquels on mesure :

- la dureté Shore A,
- l'allongement à la rupture AR (exprimé en %) et la résistance à la rupture RR (exprimé en daN/cm<sup>2</sup>), déterminés selon la norme ASTM D-638,
- la flexion de Mattia, déterminée selon la norme NFT 51016 et exprimée en mm d'entaille après 10<sup>5</sup> flexions.

Les résultats de ces mesures figurent au tableau III ci-après. Par ailleurs, le taux de gel, mesuré selon la norme ASTM D 2765-75, est dans chaque cas égal à 85% en poids.

#### 25 Exemples 9 à 11 (comparatifs)

On considère successivement :

- un copolymère éthylène/butène-1 commercialisé par la société MITSUI sous la dénomination TAFMER P 4085\* (exemple 9),
- 30 - un copolymère éthylène/propylène commercialisé par la société MITSUI sous la dénomination TAFMER P 480\* (exemple 10), et
- un copolymère éthylène/propylène commercialisé par la société MONTEDISON sous la dénomination DUTRAL CO 034\* (exemple 11).

Ces produits ont été analysés comme ceux des

\* (marques de commerce)

exemples 3 à 8. Leurs caractéristiques sont rassemblées au tableau IV ci-après. Ils ont d'autre part été réticulés par peroxyde dans les mêmes conditions que les produits des exemples 3 à 8 et les résultats des mesures effectuées sur  
5 plaques figurent au tableau III.

TABLEAU III

10	Exemple	4	5	8	9	10	11
	Shore A	80	81	65	86	62	60
	RR	120	110	76	140	30	32
	AR	620	600	950	530	410	590
15	Mattia	10	7	0	23	0	0

TABLEAU IV

20	Exemple	d	I.F.	J	C	Mw/Mn	p	b	Mg
	9	0,8846	3,4	74	10	2,6	0	10,3	64
	10	0,8634	0,9	(*)	0	2,6	10,4	0	92
	11	0,8656	0,6	(*)	0	2,2	22	0	94

25

(\*) non déterminable étant donné l'absence de cristallinité résiduelle

#### Exemples 12 à 14

30

Dans une installation identique à celle des exemples 3 à 8, on effectue la copolymérisation de l'éthylène et du propylène sous une pression de 800 bars, en l'absence d'hydrogène. Le système catalytique utilisé est le même que celui des exemples 3 à 8. Le tableau V rassemble, d'une part, les conditions de fabrication et,  
35 d'autre part, les résultats d'analyse des copolymères obtenus.

TABLEAU V

Exemple	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
5 12	208	232	255	5	80
13	188	229	241	4,4	74
14	182	235	255	5,2	77

10

TABLEAU V (suite)

Exemple	d	I.F.	J	Mw/Mn	P	Mg
15 12	0,8790	2,1	121	7,0	15,1	44
13	0,8824	0,8	120	6,7	13,4	60
14	0,8768	4,3	122	6,7	16,0	39

EXEMPLE 15

20

Dans un réacteur autoclave maintenu à la température de 175°C et sous une pression de 800 bars, on copolymérise un mélange de 21% en volume d'éthylène et de 79% en volume de butène-1, en présence de 50% en volume d'azote par rapport audit mélange. Le système catalytique

25 utilisé comprend, d'une part, un composé de formule TiCl<sub>3</sub>, 1/3 AlCl<sub>3</sub>, 2 VCl<sub>3</sub> et, d'autre part, le tétraisobutylaluminoxane en tant qu'activateur dans un rapport atomique

30  $\frac{Al}{Ti + V}$  égal à 4. Le copolymère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

$$d = 0,8709$$

$$Mw/Mn = 4,7$$

$$J = 116^{\circ}C$$

$$I.F. = 1,1 \text{ dg/min.}$$

$$Mg = 66 \text{ 000}$$

$$B = 19,1\%$$

35

EXEMPLE 16

Le terpolymère de l'exemple 5 est malaxé pendant 5 minutes à 150°C puis moulé en plaques par compression à 160°C, d'abord pendant 2 minutes sous faible pression, puis pendant 3 minutes à 200 bars, et enfin sous presse froide.

Les propriétés mesurées sur plaques sont les suivantes :

Dureté Shore A : 75  
 RR (daN/cm<sup>2</sup>) : 120  
 10 AR (%) : 810

EXEMPLES 17 à 20

Le terpolymère de l'exemple 8, le cas échéant (exemples 18 à 20) mélangé avec y% en poids d'acide stéarique en poudre commercialisé sous la dénomination BAION AC, est moulé en plaques par compression à 200°C. Sur ces plaques on mesure :

- le caractère collant, par toucher,
- l'énergie de rupture à -20°C, exprimée en joules et déterminée dans le test de choc multiaxial selon la norme NFT 51 118,
- l'allongement à la rupture, exprimé en % et déterminé selon la norme NFT 51 034,
- la dureté Shore A.

25 Les résultats des mesures effectuées sont rassemblés dans le tableau VI ci-après.

TABEAU VI

Exemple	y	Collant	ER	AR	Dureté
17	0	oui	44	950	51
18	2	oui	n.d.	1070	52
19	5	non	80	n.d.	58
20	10	non	70	970	65

## REVENDEICATIONS

1. Caoutchouc polyoléfinique consistant en un copolymère éthylène/propylène et/ou butène-1, ayant un indice de fluidité compris entre 0,3 et 15 dg/min. et  
5 une densité comprise entre 0,860 et 0,885, comprenant de 74 à 91% en moles de motifs dérivés de l'éthylène et de 9 à 26% en moles de motifs dérivés du propylène et/ou du butène-1, caractérisé par une température de fusion cristalline J comprise entre 100<sup>0</sup> et 125<sup>0</sup>C, par  
10 un taux de cristallinité résiduelle compris entre 2% et 15% et en ce que la relation entre sa densité d et sa teneur molaire x, exprimée en pourcentage en moles, en motifs dérivés du propylène et du butène-1 se traduit par la double équation  $0,9084 \leq d + 0,002 x \leq 0,918$ .
- 15
2. Caoutchouc polyoléfinique selon la revendication 1, sous forme de granulés dont la surface est enrobée au moyen d'huile de silicone ou d'agent tensio-actif non-  
20 ionique, d'acide gras ou de sel d'acide gras, l'enrobage étant effectué par malaxage à sec, par pulvérisation ou par voie humide.
3. Caoutchouc polyoléfinique selon la revendication 1  
25 ou 2, caractérisé en ce qu'il possède un indice de polydispersité compris entre 3,5 et 15.
4. Caoutchouc polyoléfinique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il possède  
30 une masse moléculaire géométrique moyenne comprise entre 35 et 70 kg/mole.
5. Caoutchouc polyoléfinique réticulé par un système à base de peroxyde ou d'alkoxysilane, caractérisé en ce  
35 qu'il comprend un caoutchouc oléfinique selon l'une

quelconque des revendications 1 à 4 et en ce qu'il possède:

- une dureté Shore A comprise entre 60 et 82,
- un allongement à la rupture au moins égal à 600%,
- 5 - une résistance à la rupture comprise entre 60 et 150 daN/cm<sup>2</sup>, et
- une flexion de Mattia (déterminée selon la norme NFT 51016) inférieure à 12 mm d'entaille après 10<sup>5</sup> flexions.

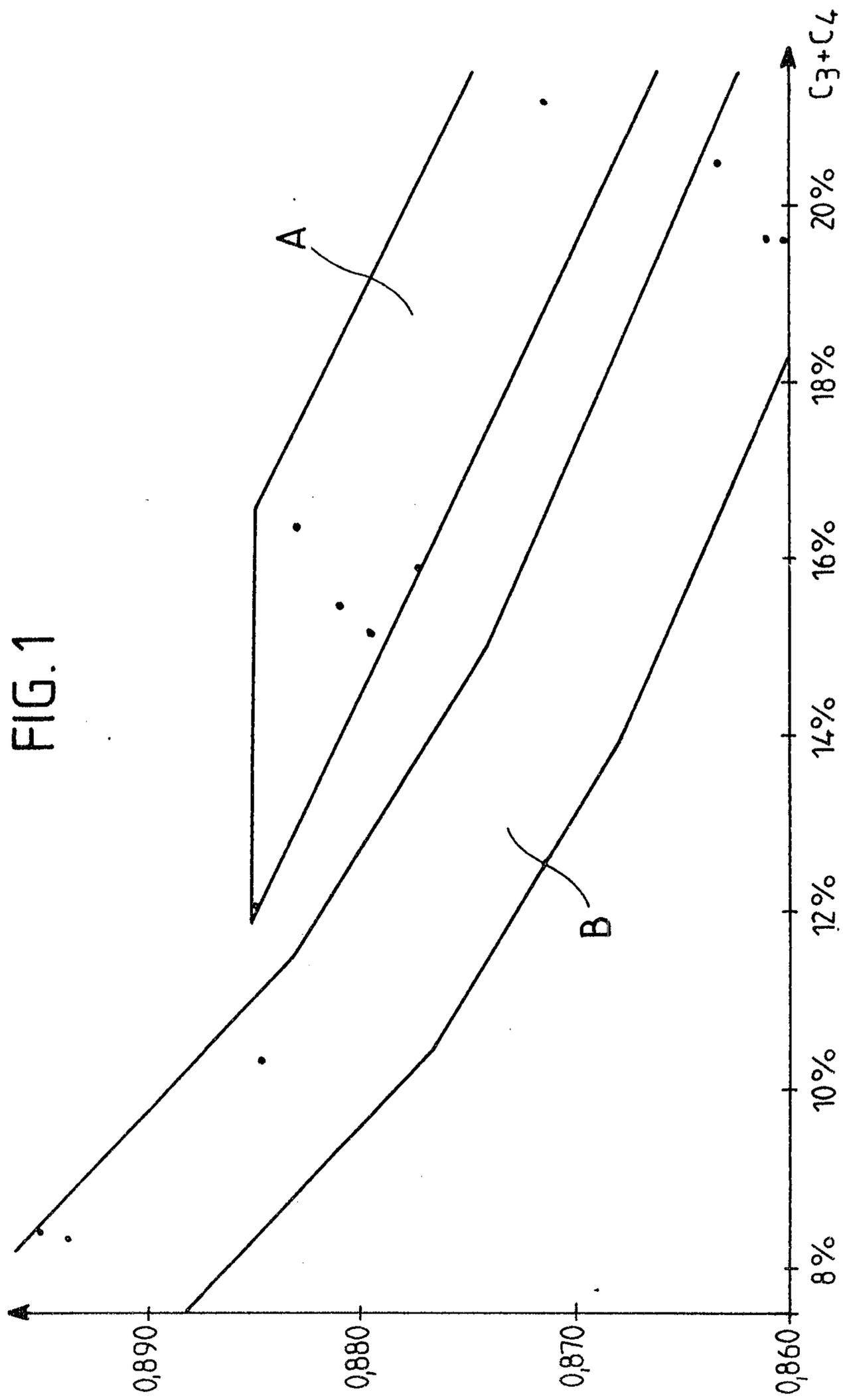
10

6. Procédé d'obtention du caoutchouc polyoléfinique selon la revendication 1, consistant à copolymériser, à une température de 150<sup>0</sup> à 300<sup>0</sup>C et sous une pression de 400 à 2000 bars, un flux gazeux contenant de 15 à 42% en volume d'éthylène et de 58% à 85% en volume de propylène et/ou de butène-1, en présence d'un système catalytique de type Ziegler comprenant d'une part, au moins un composé de métal de transition des groupes IVB, VB, VIB et VIII de la Classification Périodique,
- 15
- 20 et, d'autre part, au moins un composé organoaluminique.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par la présence d'au moins un agent de transfert de chaîne.

- 25 8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que la composition du flux gazeux soumis à la copolymérisation est telle que le rapport en volume propylène/butène-1 dépasse 0,3.

30



*Robet*  
Agents de Brevets

2045141

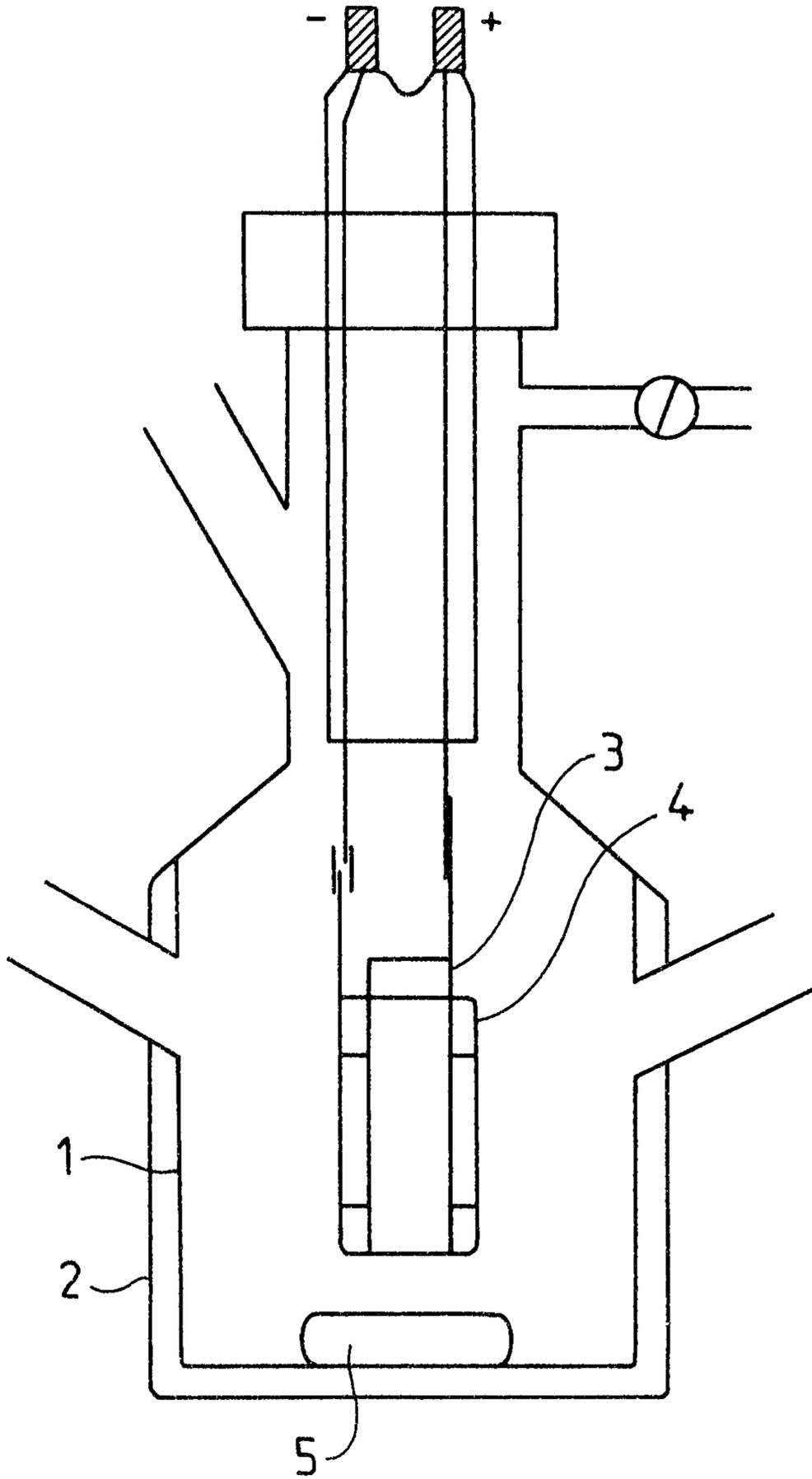


FIG. 2

*Robic*  
Agents de Brevets