



N° 891.116

Classif. Internat.: C08L

Mis en lecture le: 01-03-1982

Le Ministre des Affaires Économiques,

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

Vu le procès-verbal dressé le 13 novembre 1981 à 15 h. 30
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : COMBINATUL PETROCHIMIC
PITESTI,
Bdul Petrochimistilor nr. 127, Pitesti, Judetul Arges,
(Roumanie)
repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Terpolymères à base d'éthylène-propylène et
leur procédé d'obtention,

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

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

Bruxelles, le 30 novembre 1981

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

09115

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au nom de :

COMBINATUL PETROCHIMIC PITESTI

pour :

"Terpolymères à base d'éthylène-propylène et leur procédé
d'obtention"

d

La présente invention concerne des terpolymères à base d'éthylène-propylène et leur procédé d'obtention.

On connaît la synthèse des terpolymères d'éthylène-propylène, en solution en milieu inerte (solvant hydrocarboné) ou en suspension (en général dans du propylène liquide), à l'aide de catalyseurs de type Ziegler-Natta. En général, le troisième monomère (termonomère) est un composé qui contient dans sa molécule au moins deux doubles liaisons, dont une participe au processus de polymérisation de l'éthylène et du propylène, l'autre (ou les autres) ne réagissant pas dans ces conditions et restant disponible pour un processus de vulcanisation, où a lieu la réticulation des chaînes de polymère.

Pour obtenir des terpolymères d'éthylène-propylène avec des propriétés de grande valeur, il est nécessaire que les doubles liaisons du terpolymère ne soient pas de réactivité identique (pour ne pas donner naissance à une réticulation pendant la réaction de polymérisation), tandis que la double liaison restée disponible pour la vulcanisation ne se trouve pas dans la chaîne principale (ce qui affecterait négativement la stabilité du polymère par rapport au processus de dégradation par thermooxydation), mais dans un groupe latéral.

Jusqu'à présent les meilleurs résultats du point de vue des propriétés du terpolymère ont été obtenus avec les termonomères cycliques à ponts endométhyléniques, tels que du dicyclopentadiène, de l'éthylidènenorbornène. Ces termonomères sont caractérisés par une grande réactivité de la double liaison du cycle endométhylénique aux conditions de la réaction de

b

polymérisation et par une grande inertie à la polymérisation de la deuxième double liaison, active pour le processus de vulcanisation.

Mais l'utilisation de ces termonomères présente le désavantage de processus d'extraction et de raffinage compliqués et coûteux, processus qui sont nécessaires pour qu'ils soient obtenus à l'état pur.

Conformément à l'invention, des composés élargissant la gamme des terpolymères à base d'éthylène-propylène, par le fait qu'ils sont constitués d'éthylène, de propylène, de propénylnorbornène et de dicyclopentadiène dans un rapport molaire d'éthylène/propylène compris entre 1/1 et 5/1 et un rapport molaire de propénylnorbornène/dicyclopentadiène compris entre 5/1 et 1/1 et qu'ils sont des polymères amorphes de grand poids moléculaire, vulcanisables au soufre, et ayant un taux d'insaturation de 3 à 15 g %.

Le procédé pour obtenir ces terpolymères consiste dans la polymérisation de l'éthylène, du propylène et d'un mélange de diènes, obtenu comme produit intermédiaire de la synthèse du propénylnorbornène et constitué de 70-75 % de propénylnorbornène et de 25-30 % dicyclopentadiène, dans un milieu de solvant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, naphténiques, aromatiques ou leurs mélanges à une température comprise entre -30°C et +30°C et à une pression de 1 à 10 atm, en présence d'un système catalytique constitué par les composés de vanadium solubles et les composés organocaluminiques halogénés avec ou sans addition de modificateurs.

d

L'invention est décrite d'une manière plus détaillée à l'aide des exemples de réalisation non limitatifs donnés ci-dessous.

Exemple 1

Dans un récipient de réaction de 2,5 litres équipé d'un mélangeur et d'une chemise de refroidissement, dont on a fait sortir l'air et l'humidité par balayage à l'azote purifié, on introduit 2 litres de n-heptane fraîchement distillé en portant la température à 10°C. Le solvant est saturé par barbotage d'un mélange d'éthylène et de propylène ayant un rapport molaire de 60/40, à un débit de 250 l/h, pendant 20 minutes. Après la saturation du solvant, pendant 30 minutes, on introduit continuellement, à l'aide de pompes doseuses, des solutions de VOCl_3 (0,5 mole/l) et de $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ (rapport molaire Al/V de 9/1) et un mélange diénique de propénylnorbornène-dicyclopentadiène de 70/30 en poids (6g) dans 100 cm^3 de n-heptane. Après l'introduction de ces solutions, on continue le barbotage du mélange d'éthylène et de propylène pendant 20 minutes encore, après quoi la masse réactionnelle est désactivée au méthanol, lavée à l'eau distillée et précipitée avec de l'acétone.

On obtient 148 g de polymère ayant une viscosité inhérente de 2,3 et la composition suivante : 59 moles% d'éthylène 41 moles % de propylène et une insaturation de 3,24 g/100. La viscosité Mooney ML(1+4)125 est de 58.

On caractérise le polymère du point de vue physico-mécanique en employant la formule suivante :

d

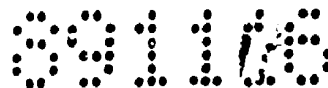
Terpolymère	100 g
ZnO	5
Acide stéarique	1
Noir de carbone FEF	70
Noir de carbone SRF	40
Huile I 92	70
Diéthylldithiocarbamate de zinc	2
Disulfure de tetraméthyltiuram	0,5
Mercaptobenzothiazole	0,5
Soufre	1,5

On fait le mélange sur un cylindre de laboratoire. Les échantillons sont vulcanisés à 160°C, pendant 30 minutes. On obtient les résultats suivants : résistance à la traction : 125 kg/cm² ; module 300 % : 114,6 kg/cm² ; allongement au déchirement : 348% ; dureté Shore : 66.

Exemple 2

On effectue la réaction dans une installation continue ayant un récipient de réaction de 6 litres, équipé d'une chemise de refroidissement et d'un manomètre à mercure. On travaille dans du toluène avec un système catalytique formé par du triacétylacétonate de vanadium (VAc₃) et du monochlorure de diéthylaluminium, à une concentration de VAc₃ de 1 mole/l et avec un rapport molaire Al/V de 15/1, à une température de 5°C et à une pression de 50 mm de Hg. Le solvant saturé est introduit en continu dans le réacteur, simultanément à des solutions de VAc₃, Al(C₂H₅)₂Cl et à un mélange diénique de propénylnorbornène-

e



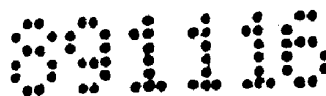
dicyclopentadiène de 75/25 en poids (la concentration du mélange diénique dans le milieu réactionnel est de 20 moles/l). La pression est maintenue avec un mélange molaire d'éthylène-propylène de 70/30. Le temps de séjour de la masse réactionnelle dans le réacteur est de 1,5 h. La quantité totale de solvant est de 20 litres. La masse réactionnelle désactivée au méthanol est soumise à une opération de séparation du polymère à l'aide d'eau très chaude.

On obtient 1,3 kg de terpolymère (ce qui correspond à une teneur en matières solides de 5,1 g/100) présentant une viscosité inhérente de 1,75, une teneur en propylène de 30 moles %, une insaturation de 5,20 g % et une viscosité Mooney ML (1+4)125 de 50.

On caractérise le polymère du point de vue physico-mécanique en employant la même formule que dans l'exemple 1. Le mélange est fait dans un agitateur de type Banbury; les échantillons sont vulcanisés à 160°C pendant 30 minutes.

Le polymère a les propriétés suivantes : résistance à la traction : 119,7 kg/cm² ; module 300 % : 102,7 kg/cm² ; allongement au déchirement : 395 %, et dureté Shore : 58.

Conformément à l'invention on obtient les terpolymères par polymérisation en présence de quelques systèmes catalytiques V - Al avec ou sans addition de modificateurs. On utilise comme composant de vanadium les composés de vanadium solubles dans des solvants hydrocarbonés tels que VCl₄, VOCl₃, VAc₃, tandis que comme composant d'aluminium on utilise des composés organo-aluminiques halogénés tels que Al₂(C₂H₅)₃ Cl₃, Al(C₂H₅)₂Cl. En qualité de modificateur, on peut utiliser des bases de Lewis ou



des substances à effet oxydant qui ramènent le vanadium surréduit à l'état de valence active.

On travaille dans des solvants hydrocarbonés qui peuvent être aliphatiques, naphthéniques, aromatiques ou des mélanges de ceux-ci. La température de réaction peut varier entre -30°C et $+30^{\circ}\text{C}$, et la pression varie entre 1 et 10 atm.

On peut travailler en discontinu ou en continu.

On peut expliquer les résultats très bons obtenus à la synthèse des terpolymères d'éthylène-propylène par l'utilisation du mélange de propénylnorbornène et de dicyclopentadiène par le fait que les deux diènes ont de grandes vitesses de réaction à la polymérisation avec l'éthylène et le propylène en présence des systèmes catalytiques de V-Al. C'est la raison pour laquelle il n'apparaît pas un phénomène de polymérisation préférentielle d'un quelconque des diènes et il en résulte une bonne valorisation du mélange diénique, toute la quantité se retrouvant dans le polymère.

L'invention présente les avantages suivants :

- réalisation d'une économie substantielle par élimination des opérations de séparation et de purification avancée des monomères individuels

- obtention de quelques grands rendements à la polymérisation et une très bonne valorisation du mélange diénique, les deux diènes du mélange réagissant à grande vitesse en présence des catalyseurs utilisés et se retrouvant dans le polymère

- obtention de quelques terpolymères à propriétés

b

correspondantes à l'état cru, de même que vulcanisé.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.

REVENDEICATIONS

1. Terpolymères à base d'éthylène-propylène, caractérisés en ce qu'ils comprennent de l'éthylène, du propylène, du propénylnorbornène et du dicyclopentadiène, avec un rapport molaire d'éthylène/propylène compris entre 1/1 et 5/1 et un rapport molaire de propénylnorbornène/dicyclopentadiène compris entre 5/1 et 1/1 et en ce qu'ils sont des polymères amorphes de grande masse moléculaire, vulcanisables au soufre, et présentant un taux d'insaturation de 3 à 15 g %.

2. Procédé de préparation de terpolymères suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet à une réaction de polymérisation de l'éthylène et du propylène et un mélange de diènes obtenus comme produit intermédiaire de la synthèse du propénylnorbornène, constitué de 70 à 75 % de propénylnorbornène et de 25 à 30 % de dicyclopentadiène, dans un milieu de solvant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, naphténiques, aromatiques ou les mélanges de ceux-ci, à une température de -30°C à +30°C et à une pression de 1 à 10 atm, en présence d'un système catalytique constitué par les composés de vanadium solubles et les composés organoaluminiques halogénés, avec ou sans addition de modificateurs.

b

3. Procédé de préparation de terpolymères à base d'éthylène-propylène, tel que décrit ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

4. Terpolymères à base d'éthylène-propylène, tels que décrits ci-dessus et/ou tels qu'obtenus selon le procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 2 et 3.

Bruxelles, le 13 novembre 1981

P. Pon de COMBINATUL PETROCHIMIC PITESTI

P. Pon du Bureau GEVERS, société anonyme