

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10 décembre 1982.

③0 Priorité IT, 11 décembre 1981, n° 25517 A/81; 11 octobre 1982, n° 23702 A/82.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 4 du 27 janvier 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : ANIC S.p.A. — IT et Société dite : DOW CORNING CORPORATION. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Alberto Greco, Omero Zavattini et Guglielmo Bertolini.

⑦3 Titulaire(s) :

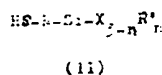
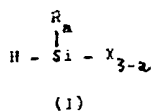
⑦4 Mandataire(s) : D.A. Casalonga, office Josse et Petit.

⑤4 Copolymères isobutylène-triène réticulables dans des conditions d'humidité ambiante, procédé pour leur préparation et intermédiaire utilisable dans le procédé de préparation.

⑤7 Copolymères isobutylène-triène réticulables dans des conditions d'humidité ambiante, procédé pour leur préparation et intermédiaire utilisable dans le procédé de préparation.

Copolymères d'isobutylène et d'au moins un triène réticulable dans les conditions d'humidité ambiante, caractérisés par la présence de fonctions attachées à la chaîne de polymère et contenant un radical silyle.

Ces polymères sont préparés par un procédé comprenant dans un premier stade la copolymérisation de l'isobutylène avec un triène contenant un système de deux doubles liaisons conjuguées en position 1,3 et au moins une autre double liaison du type vinyle, suivie dans un second stade par la silylation des polymères obtenus au premier stade, au moyen d'un dérivé du silicium ayant la formule (I) ou (II) :



Copolymères isobutylène-triène réticulables dans des conditions d'humidité ambiante, procédé pour leur préparation et intermédiaire utilisable dans le procédé de préparation.

5 L'invention concerne de nouveaux polymères d'isobutylène réticulables dans des conditions d'humidité ambiante, préparés par un procédé comprenant la copolymérisation préliminaire de l'isobutylène avec un triène, suivi par la silylation du produit résultant. Les copolymères finals qui constituent l'objet principal de l'invention, sont caractérisés par la présence de fonctions attachées contenant un radical silyle, et leur préparation est rendue possible par la formation, au premier stade, de copolymères d'isobutylène et triène. Le deuxième objet important de l'invention est la présence de groupes attachés du type
10 vinyle.

On sait que l'introduction de groupes vinyle attachés (fixés) aux chaînes polyisobutylènes est difficile.

Lorsqu'on polymérise le butylène avec des polyènes, ces derniers ont une forte tendance vers la polymérisation 1,4
20 chaque fois qu'ils renferment un système de double liaison conjuguée, le résultant étant la production dans la chaîne de double liaisons ayant la configuration trans. Par ailleurs, lorsqu'on utilise des polymères tels que le 2-méthyl-1,5-hexadiène, capables en principe de donner des fonctions vinyle parfaites, ces polyènes présentent une faible réactivité envers l'isobutylène
25 et ne sont incorporés dans la chaîne polymère que partiellement (brevet US 2 384 975), à cause de quoi se pose le problème de leur récupération à la fin de la polymérisation. En outre, de tels polyènes sont des produits qu'on ne trouve pas disponibles dans
30 le commerce et dont la synthèse est coûteuse.

On a découvert qu'il est possible d'introduire des groupes vinyle dans le polyisobutylène en copolymérisant l'isobutylène (IB) avec des triènes qui satisfont la formule générale donnée jusqu'ici, telle que le 5-méthylhepta-1,3,6-triène (MET)
35 ou l'octa-1,3,7-triène (OT), en polymérisant IB avec le comonomère ou un mélange de comonomères en présence de catalyseurs cationiques conventionnels, dans des conditions de polymérisation IB ordinaires. En choisissant de façon appropriée les conditions de copolymérisation, il est possible de polymériser le triène complètement,

évitant ainsi des opérations de récupération compliquées, et il est également possible de produire des copolymères du type élastomère ayant une constitution homogène, avec une distribution étroite de poids moléculaire et une teneur variable en fonction
5 vinyle. Ces copolymères peuvent être produits soit de très haut poids moléculaire et en tant que tel, ils se trouvent sous la forme d'un solide élastique presque non collant ou de faible poids moléculaire, auquel cas ils ont l'apparence de fluide visqueux très collant ou gluant.

10 Les copolymères de faible poids moléculaire peuvent être préparés en réglant en particulier la température de polymérisation et on sait que dans ce cas, les températures élevées favorisent la formation de bas polymères, ou en utilisant des agents de transfert de chaîne qui ont comme caractéristique un
15 effet limité d'empoisonnement de la polymérisation. Un grand nombre de ces agents de transfert sont connus et on peut les utiliser selon les procédés connus dans la technique (Kennedy and Squires, J. Macromol Sc. chem. A1 (6), 995 (1967)).

Les copolymères contenant des fonctions vinyle attachées
20 au squelette de polymère peuvent être, comme indiqué, silylés par des composés de silicium organiques contenant la fonction d'hydrure de silicium. La réaction de silylation est généralement accélérée par des catalyseurs. Les plus actifs de ces derniers sont représentés par des solutions d'acide chloroplatinique dans
25 l'alcool (catalyseur de Speier), et provoquent l'addition anti-Markovnikoff de l'hydrogène et du radical silyle aux oléfines en quantité pratiquement quantitatives. La réaction est très spécifique et ne se produit pas dans le cas d'oléfines non terminales. Lorsqu'un substituant sensible à l'humidité est
30 présent dans le radical silyle utilisé dans la réaction de silylation, tel qu'un radical hydrure, alcoxy, acyloyle, thioalcoxy, phénoxy ou amino ou un halogène, etc., le copolymère silylé est sensible à l'humidité ambiante et il est capable pour cela de réticuler comme résultat de l'hydrolyse des groupes ou radicaux
35 susindiqués, par condensation des groupes silanol provenant de l'hydrolyse, et la formation ultérieure de liaisons syloxanes stables à l'hydrolyse, entre les différentes chaînes moléculaires. Ce procédé est relativement facile et peut être accéléré par la présence de catalyseurs constitués généralement par des composés

et des sels de métaux lourds dans des conditions de température et d'humidité normalement ambiantes.

En particulier, les copolymères IB-OT et IB-MET, après silylation avec des composés organiques de silicium contenant des radicaux sensibles à l'hydrolyse, étant des matières réticulables dans des conditions de température et d'humidité ambiantes, peuvent être utilisés comme scellements, enveloppes, enrobages ou pellicules, les propriétés des élastomères polyisobutylènes étant particulièrement désirables, en particulier faible perméabilité à l'humidité, bonne adhésion et résistance à l'oxydation et bonnes propriétés électriques. La faible tendance du polyisobutylène à l'oxydation, pouvant être attribuée également à l'absence de liaisons non saturées et à l'absence d'atomes de carbone tertiaires le long de la chaîne polymère est également maintenue dans les copolymères IB-OT et IB-MET. A cet égard, il n'y a pas plus d'une double liaison du type trans présent dans la chaîne principale de ces copolymères pour chaque fonction vinyle attachée introduite, et la réticulation peut se produire lorsqu'un très petit nombre de groupes silyle est présent dans la molécule de copolymère. Il est par conséquent suffisant de silyler de 0,2 à 2 moles % de groupes vinyle, suivant le poids moléculaire du copolymère, pour le rendre réticulable. Cependant, si on le désire, on peut silyler des quantités plus élevées de groupes vinyliques en vue d'augmenter la capacité de réticulation du copolymère. En outre, si on le désire, le copolymère peut contenir des groupes vinyle non silylés, étant généralement préférable de minimiser les liaisons non saturées résiduelles du copolymère. Le très faible taux de liaisons non saturées dans la chaîne et dans le squelette de polyisobutylène donne à ces copolymères des caractéristiques qui sont supérieures à tous les autres polymères hydrocarbures pouvant être obtenus par silylation, et par exemple supérieures au polybutadiène 1,2-modifié, revendiqué dans le brevet US 1 303 619 (Dow C.).

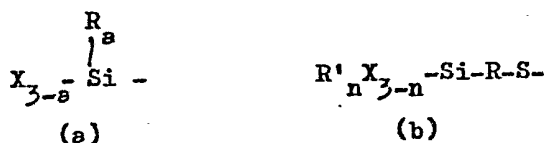
Même si les copolymères IB-MET et IB-OT après leur silylation avec des composés de silicium contenant des radicaux réactifs à l'humidité ambiante, peuvent être utilisés en principe tels quels en présence seulement du catalyseur de condensation silanol, il est généralement préférable de les utiliser sous forme de mélanges. Les constituants de mélanges appropriés sont la silice dans ses formes variées, les carbonates de métaux alcalino-

terreux, les oxydes métalliques, les allongeurs de chaîne, les antioxydants, les absorbeurs de radiations UV, les diluants, etc., comme suggéré par l'expérience et la destination de la matière.

Par conséquent, l'invention a également comme objet des produits du type élastomère réticulables dans des conditions ambiantes d'humidité, qui sont préparés par un procédé comprenant la copolymérisation préliminaire de l'isobutylène avec un triène, suivi par silylation du polymère produit.

Le produit du stade de silylation peut être ultérieurement soumis à un compoundage (combinaison) approprié avec des catalyseurs de condensation silanol et, optionnellement, avec des charges antioxydantes, absorbeurs UV ou diluants.

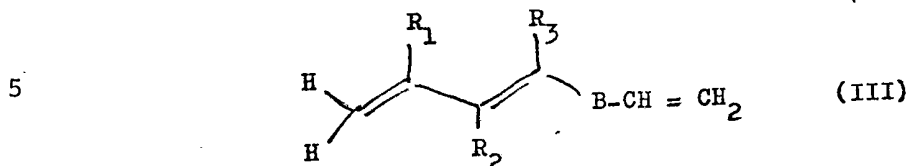
En particulier, les composés de la présente invention sont caractérisés par la présence d'au moins une fonction attachée du type (a) ou (b) :



où :

dans le groupe (a), R est un radical hydrocarboné monovalent contenant de 1 à 10 atomes de carbone, et X est halogène ou un radical alcoxy, alcoxyalcoxy, phénoxy, thioalcoxy, acyloxy, amino, aminoxy, oxime ou silanoxy, le groupe ayant un poids moléculaire variant entre 1000 et 1 000 000, et a peut être égal à 0, 1 ou 2; dans le groupe (b), R est un radical hydrocarboné bivalent contenant de 3 à 10 atomes de carbone; R' est un radical hydrocarboné monovalent contenant de 1 à 10 atomes de carbone; X est halogène ou un radical alcoxy, alcoxyalcoxy, thioalcoxy, acyloxy, amino, aminoxy, oxime ou amide; et n peut être égal à 0, 1 ou 2.

Comme indiqué, la préparation de ces copolymères fonctionnalisés est rendue possible par la synthèse, dans un stade préliminaire, de copolymères d'isobutylène contenant des groupes vinyle attachés, lesdits produits dérivant de la copolymérisation de l'isobutylène avec un triène de formule générale (III) :



10 où R_1 , R_2 , R_3 , identiques ou différents, désignent l'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, alkaryle, aralkyle ou cycloalkyle et B est un radical divalent organique. Comme prévu, l'utilisation du 5-méthylhepta-1,3,6-triène et du octa-1,3,7-triène s'est révélée particulièrement intéressante. Les liaisons conjuguées peuvent également appartenir à un cycle.

15 Les copolymères isobutylène-triène sont caractérisés par la présence de chaînes vinyle dont la concentration peut varier de 0,1 à 30% en poids du poids moléculaire du polymère.

Le procédé est décrit ci-après en détail sous forme des stades mentionnés :

20 a) Synthèse de polyisobutylène vinylé

Le polyisobutylène vinylé peut être préparé, comme indiqué, par polymérisation cationique de l'isobutylène avec un triène ou un mélange de triènes, utilisant des catalyseurs du type acide de Lewis, en présence ou en l'absence d'un solvant. Le catalyseur cationique peut être $AlCl_3$, ajouté de préférence sous la forme d'une solution dans le chlorure de méthyle ou dans le chlorure d'éthyle. Cependant, on peut utiliser d'autres systèmes tels que $AlEtCl_2$, BF_3 , et $MgCl_2$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ activés, etc., seuls ou en présence d'activateurs tels que l'eau, l'acide chlorhydrique, les halogènes, les halogénures d'alkyle, etc.. le catalyseur, tel quel ou en solution, peut être ajouté au mélange des monomères ou à l'un de leurs solutions, soit complètement au début de la polymérisation ou par petites portions pendant le cours de la polymérisation. A la fin de la polymérisation, le catalyseur peut être désactivé soit par entraînement par la vapeur d'eau, soit en ajoutant une petite quantité d'alcool. Après la désactivation du catalyseur, le polymère ou sa solution peut être purifié ou le libérer du résidu catalytique. Un de ces systèmes de purification consiste à laver avec de l'acide chlorhydrique aqueux, cependant, d'autres systèmes peuvent également convenir.

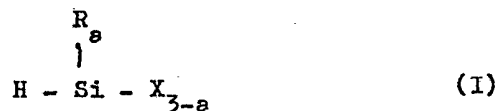
La température de polymérisation est généralement comprise entre 0°C et -100°C, cependant, les limites ne sont pas nécessairement rigides. Les températures plus élevées favorisent la formation de polymère ayant un bas poids moléculaire. Si on désire particulièrement des polymères de bas poids moléculaire, par exemple dont le poids moléculaire soit ≤ 5000 et une viscosité à 25°C $\leq 200\,000$ cp, il peut être avantageux d'utiliser des agents de transfert de chaîne. Ces agents de transfert sont généralement des halogénures organiques ou des oléfines. Ils comprennent le chlorure de t-butyle, le chlorure d'allyle, le bromure de silyle, le cyclopentadiène, l'iso-octène, l'indène, etc. Si on utilise des solvants de polymérisation, on les choisit de préférence parmi les hydrocarbures qui peuvent également être partiellement ou complètement halogénés. Ces derniers englobent le pentane, l'isopentane, l'hexane, le kérosène, le chlorure de méthyle, le chlorure d'éthyle, le chlorure de méthylène, le tetrachlorure de carbone, le chlorobenzène, etc., soit pur ou en mélange.

La concentration du monomère peut varier dans de larges limites dans le solvant, généralement entre 1 et 50% en volume. MET et OT, c'est-à-dire les triènes que l'on a indiqués comme utilisés de préférence dans la copolymérisation, ont été purifiés et utilisés à haute pureté ($\geq 98\%$), cependant, la présence de petites quantités de leurs isomères est bien acceptée. On peut les ajouter soit ensemble avec l'isobutylène au début de l'essai ou par portions au cours de l'essai. La polymérisation a été généralement conduite de façon telle que MET ou OT a été entièrement consommé. On obtient des copolymères ayant une vinylation totale à des degrés différents, selon le rapport IB/MET ou IB/OT, et selon les conditions de polymérisations.

b) Silylation

Les copolymères isobutylène-triène peuvent être utilisés pour la réaction de silylation soit telle quelle, soit en solution provenant directement de la polymérisation ou bien libérés des résidus catalytiques par purification (lavage acide, etc.).

Les copolymères isobutylène-triène sont silylés soit avec un composé organique de silicium, tel que l'hydruure de silicium de formule générale (I) :



5 où

R désigne un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone,

X désigne un halogène ou un radical alcoxy, alcoxyalkyle, phénoxy, thioalcoxy, acyloxy, amino, aminoxy, oxime ou silanoxo;

10 a peut être égal à zéro, 1 ou 2,

ou bien avec une thiol de formule générale (II) :



dans laquelle :

R désigne un radical hydrocarboné bivalent ayant de 3 à 10 atomes
15 de carbone,

R' désigne un radical monovalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone,

X désigne un halogène, ou un radical alcoxy, alcoxyalcoxy, thioalcoxy, acyloxy, amino, aminoxy, oxime ou amide:

n désigne zéro, 1 ou 2.

20 La silylation avec des composés de formule générale (I) peut être mise en oeuvre en présence d'un catalyseur constitué par des composés de métaux de transition solubles ou par des métaux à l'état finement divisé sur des supports ou par des peroxydes.

Une solution de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'alcool telle que l'isopropanol , l'octanol , etc., convient particulièrement. La silylation
25

est mise en oeuvre généralement dans des solvants inertes tels que ceux de type hydrocarbure, englobant les solvants aromatiques ou du type éther, à une température comprise entre la température ambiante et 200°C.

30 Les températures comprises entre +50 et +120°C sont généralement préférées. Pour des polymères de basse viscosité, par exemple ayant une viscosité de 10 000 Cp, l'utilisation d'un solvant peut être omise.

Les agents de silylation les plus courants sont HSiCl_3 ,
35 HMeSiCl_2 , HMe_2SiCl .

Lorsque l'agent de silylation utilisé est choisi parmi ces derniers composés, ou parmi d'autres composés qui tout en satisfaisant la formule générale renferment des halogènes hydrolysables, il est nécessaire d'éliminer l'halogène des polymères. Ceci est

généralement effectué en traitant les polymères ou leur solution, après avoir éliminé tout excès d'agent silylant n'ayant pas réagi, avec un léger excès d'alcool (méthanol, éthanol, etc.) ou bien avec un donneur de proton (acide acétique).

- 5 L'acide chlorhydrique formé par interaction entre le donneur de proton et le polymère contenant des chlores hydrolysables, doit être éliminé et ceci peut être réalisé en purgeant le polymère ou sa solution par un courant d'azote sec. Les dernières traces d'acidité peuvent être éliminées en utilisant des substances
10 basiques ou de petites quantités d'éthers cycliques. Enfin, tout solvant présent et l'excès d'alcool sont éliminés sous vide.

- Les tiols de formule générale (II) sont ajoutés aux copolymères isobutylène-triène en solution ou en masse, utilisant des catalyseurs sous forme ionique ou sous forme de radicaux,
15 des systèmes redox, la radiation UV ou simplement par l'action de la chaleur, suivie par des procédés généralement utilisés pour l'addition des thiols aux oléfines.

- Lorsque le thiol est ajouté à des liaisons non saturées du copolymère isobutylène sous forme de radical, à l'aide d'un
20 catalyseur, on peut utiliser des inducteurs constitués de molécules organiques capables de donner naissance à des radicaux par décomposition thermique, ou des systèmes redox.

- Parmi les molécules organiques capables de produire des radicaux acides, les composés azoïques et les peroxydes organiques ainsi
25 que les hydroperoxydes sont particulièrement importants, en particulier les composés azoïques tels que l'azobisisobutyronitrile qui comme on le sait ne dégrade pas de façon appréciable le caoutchouc ou butyle. Si l'on utilise un inducteur ionique, il peut être choisi de préférence parmi les hydroxydes d'ammonium ou
30 de phosphonium ou des systèmes similaires.

- L'hydroxyde de tetrabutylammonium ou l'hydroxyde de tetrabutylphosphonium sont particulièrement appropriés dans ce but. En effet, des systèmes de ce type présentent l'avantage de se décomposer à une température plus élevée que la température nécessaire pour
35 l'utilisation catalytique et peuvent par conséquent être décomposés in situ lorsque la réaction est terminée, pour produire des produits neutres.

La présence de produits neutres dans les copolymères fonctionnalisée de cette façon est particulièrement désirable,

par le fait qu'il est bien connu qu'aussi bien les substances
basiques que les substances acides peuvent accélérer
la condensation du silanol de façon non désirée et réduire ainsi
la stabilité en pot desdits copolymères fonctionnalisés. Le
5 problème n'existe évidemment pas lorsque le thiol est ajouté aux
copolymères isobutylène-triène au moyen de UV.

Lorsque le thiol est ajouté aux copolymères isobutylène-
triène en solution, les conditions optimales sont celles qui
permettent de maintenir la réaction homogène, et de façon spéci-
10 fique le solvant doit dissoudre de façon appropriée non seulement
le polymère et le thiol contenant la fonction silicique réactive
mais également l'inducteur et lors de l'addition, ne doit pas
être préjudiciable à la vie de ce dernier.

Si l'inducteur est par exemple un composé azoïque ou un
15 peroxyde, les solvants hydrocarbonés aromatiques ou aliphatiques
se sont montrés particulièrement appropriés.

Si le polymère est dissous dans l'un de ces solvants, on
peut y ajouter une solution concentrée de l'initiateur dissous
dans un solvant plus approprié. Ainsi, on peut ajouter des hydro-
20 peroxydes, des hydroxydes de tetra-alkylammonium ou des hydroxydes
de tetra-alkylphosphonium aux solutions de polymères hydrocarbonés,
dans des solutions concentrées d'alcool ou d'autres solvants
polaires. Lorsque le thiol est ajouté au copolymère isobutylène-
triène en masse, il est évidemment préférable d'ajouter l'inducteur
25 sous la forme d'une solution concentrée dans un solvant approprié,
à un mélange homogène du thiol avec le copolymère isobutylène-
triène, préparé par exemple dans un appareil du type Banbury.

Selon un autre mode de réalisation, l'inducteur peut être
ajouté pur, sous forme de liquide ou de poudre fine.

30 L'addition du thiol aux doubles liaisons activées par des
inducteurs appartenant aux classes mentionnées, est une réaction
non sélective qui se produit à la fois sur les doubles liaisons non
terminales et sur les liaisons vinyliques.

Cependant, des preuves par l'infrarouge suggèrent qu'au
35 moins dans le présent cas, l'addition au vinyle est généralement
préférée. De ce point de vue, les copolymères isobutylène/1,3,7-
octatriène et isobutylène/5-méthyl-1,3,6-heptatriène mentionnés
ci-dessus représentent des substrats excellents.

L'efficacité de la réaction dépend évidemment des concen-

trations relatives de thiol/copolymère isobutylène-triène, de la concentration de l'inducteur, de sa force relative et de la température.

5 Du point de vue pratique, lorsqu'on ajoute le thiol aux copolymères isobutylène-triène en solution, il est bien d'opérer dans le solvant le plus approprié (voir ci-dessus), à la concentration maximale possible du polymère, c'est-à-dire la concentration à laquelle il reste encore suffisamment mobile pour autoriser une agitation efficace. La température opératoire est
10 généralement choisie dans une gamme dans laquelle la demi-vie du radical, précurseur ionique ou redox est suffisamment longue pour permettre à la réaction de progresser de la meilleure façon.

La concentration du thiol peut être stoéchiométrique
15 déterminé en partie par la teneur des liaisons vinyle ou des doubles liaisons non terminales, mais il peut également être en défaut ou en excès, dépendant des propriétés finales requises du polymère.

En conclusion, on peut dire que dans le cas d'un copolymère isobutylène-triène idéal, c'est-à-dire ayant un poids moléculaire variable entre 1000 et 100 000, et une teneur en triène de 0,5-10 moles % exprimée sous forme de doubles liaisons, le thiol peut être ajouté en proportion de 10 à 500 moles % par mole de triène présent dans le copolymère, exprimé sous forme
20 de doubles liaisons, et utiliser une quantité d'inducteurs de 0,01 à 3% en poids du poids du copolymère qu'il soit du type radical, ionique ou de système redox. Ce problème n'existe évidemment pas lorsqu'on utilise la radiation ultraviolette. Comme exemples non limitatifs de ces composés, on peut
25 citer :

- 30 γ -mercaptopropyl-triméthoxysilane
 γ -mercaptopropyl-triéthoxysilane.

c) Combinaison (compoundage)

Après silylation et tout traitement décrit sous le point (b), les polymères peuvent être réticulés dans des conditions
35 d'humidité ambiante, cependant le taux de réticulation peut être augmenté en utilisant des catalyseurs de condensation pour les groupes silanol. Ce sont des composés organiques ou inorganiques de métaux lourds tels que dilaurate de dibutylétain, octylate d'étain, oxyde de dibutylétain, cyclohexanebutyrate de plomb,

certains alcoxydes métalliques tels que le tetrabutylate de titane, des amines telles que la butylamine-2-hexanoate ou une variété de catalyseurs acides et basiques. En général, la quantité d'accélérateurs de réticulation ajoutée varie entre 0,01 et 10% du poids du polymère.

Après avoir ajouté ces catalyseurs, la réticulation des polymères s'effectue dans une période comprise entre 1 jour et 1 semaine lorsqu'on les expose à des conditions ambiantes normales, c'est-à-dire à une température autour de 20°C avec une humidité relative comprise entre 30 et 70%. Pendant le stade de réticulation, il se forme d'abord une pellicule de surface après quoi la réticulation se produit en profondeur, l'état collant d'origine disparaissant.

Des charges minérales qui peuvent être chimiquement inertes ou partiellement réactives envers les polymères peuvent être ajoutées à ces derniers. De telles charges comprennent la silice sous toutes ses formes, y compris la poudre de quartz ou combiné sous forme de terres diatomées, des argiles ou des zéolites naturels ou synthétiques, certains carbonates alcalins ou alcalino-terreux, certains oxydes tels que TiO_2 , Fe_2O_3 , des pigments, du noir de carbone, des antioxydants, des absorbeurs d'ultraviolets, etc. Lorsque les thiols de formule (II) sont ajoutés aux copolymères isobutylène-triène, ces derniers sont capables de réticuler par exposition à l'humidité ambiante, par condensation des groupes silanols liés au silicium (X) par suite de l'humidité ambiante.

X de la formule (II) est de préférence un groupe neutre, et en addition, la condensation des silanols peut être accélérée par la présence de catalyseurs.

Ce procédé est relativement facile et peut être accéléré par la présence de catalyseurs constitués en général par les composés organiques, les sels de métaux lourds dans les conditions normales de température et d'humidité. De tels copolymères peuvent être utilisés comme scellement, enveloppes ou films, les propriétés des élastomères polyisobutylène étant particulièrement désirables, en particulier faible perméabilité à l'humidité, bonne adhésion et résistance à l'oxydation ainsi que de bonnes propriétés électriques. La faible tendance du polyisobutylène à l'oxydation est également maintenue dans les copolymères fonctionnalisés.

Les exemples ci-après illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

Copolymérisation d'isobutène/octa-1,3,7-triène (OT).

- On condense 40 ml d'isobutylène et 100 ml de chlorure d'éthyle anhydre à 40°C, dans un réacteur en verre préalablement séché et purgé avec de l'azote sec, le réacteur étant pourvu d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un entonnoir d'introduction, on ajoute ensuite 3,1 ml (28 mmoles) de chlorure de tert.butyle comme agent de transfert de chaîne et 4 ml de OT.
- On introduit dans l'entonnoir d'introduction 0,26 g (2 mmoles) d'une solution de AlCl_3 pur dans 9 ml de chlorure d'éthyle et on maintient la température à -40°C. La polymérisation débute en laissant tomber goutte à goutte, très lentement, la solution de AlCl_3 dans le réacteur où la solution des différents réactifs est maintenue sous agitation efficace à -40°C pendant environ 8 minutes, les variations de température étant limitées à $\pm 5^\circ\text{C}$. Pendant ce temps, on ajoute OT à la solution de polymérisation en deux portions de 3 ml chaque après 4 et 8 minutes. La polymérisation est bloquée par addition de 5 ml de méthanol ammoniacal.
- Après avoir libéré le polymère du chlorure d'éthyle, on le reprend dans le pentane, on le lave soigneusement d'abord avec de l'acide chlorhydrique aqueux puis avec de l'eau, jusqu'à neutralité et enfin on sèche sous vide à 90°C. On obtient 29 g de copolymère ayant les caractéristiques suivantes : viscosité à 25°C 21 000 Cp, $\text{tg } -55, \frac{\text{PM}}{\text{M}_n} 1,6, \text{U } 30,5, \frac{\text{U}}{\text{A}} 1,4$.

- où U représente l'utilisation du monomère et il est exprimé par le rapport en pourcentage de la fraction de triène effectivement copolymérisé pour obtenir des groupes vinyle (calculé à l'absorption à 10,9 μ de spectre infrarouge) à la fraction consommée pendant la copolymérisation, et A représente la fraction de triène copolymérisé pour donner des doubles liaisons trans (calculé par l'absorption à 10,3 μ du spectre infrarouge), de façon que U/A exprime le rapport des doubles liaisons vinyliques aux doubles liaisons trans.

Ces symboles sont utilisés dans les exemples ci-après.

PM : poids moléculaire moyen en poids

Mn : poids moléculaire moyen en nombre

tg : température de transition vitreuse.

EXEMPLE 2

Copolymérisation d'isobutène/5-méthylhepta-1,3,6-triène (MET).

La polymérisation est mise en oeuvre dans les conditions exactes de l'exemple 1, mais en remplaçant OT par un volume égal de MET. Dans ce cas, 34 g de polymère est obtenu ayant les caractéristiques suivantes :

Viscosité 25°C 29 000 Cp, $tg -56$, $\frac{PM}{M_n} 1,5$, $U 32$, $\frac{U}{A} 0,95$.

EXEMPLE 3

On met en oeuvre la polymérisation en respectant les conditions expérimentales de l'exemple 1, sauf que la température est maintenue à -30°C, et on commence avec les réactifs suivants :

$AlCl_3$: 0,133 g, 1 mmole

Isobutène 40 ml

Chlorure d'éthyle 100 ml

Chlorure de tert-butyle 28 mmoles

MET 5 ml.

Dans ces conditions, on obtient 24 g de copolymère ayant une viscosité à 25°C de 19 000 cp, $\frac{PM}{M_n} 1,45$, $U 25$, $\frac{U}{A} 0,73$.

EXEMPLE 4

La polymérisation est mise en oeuvre dans les conditions expérimentales de l'exemple 1 et à la température de l'exemple 3, en partant des réactifs ci-après, dans les quantités indiquées :

$AlCl_3$: 0,390 g (3 mmoles)

Isobutène 40 ml

Chlorure d'éthyle 100 ml

α -diisobutylène 28 mmoles

MET 5 ml

On obtient 23 g de copolymère ayant une viscosité à 25°C de 43 200 cp, $\frac{PM}{M_n} 1,5$, $U 26$, $\frac{U}{A} 1,06$.

EXEMPLES 5-8

Copolymérisation d'isobutylène-OT dans du pentane.

Ces essais de polymérisation sont mis en oeuvre en respectant les conditions de l'exemple 1, de tous points de vue, sauf qu'on ajoute le triène tout au début de la polymérisation qui dure pendant 15 minutes.

$AlCl_3$ 0,26 g, 2 mmoles

Isobutène 40 ml
 OT 3 ml, égal à 2,45 g
 n-pentane 100 ml

5

Exemple	Polymérisation	Rendement	U	$\frac{U}{A}$	tg
No.	température °C	g			°C
5	-100	20	74	1,6	-
6	-60	23	60	1,5	-61
7	-30	23	46	1,8	-61
8	-10	23	37	1,6	-59

10

15 EXEMPLES 9-12

Copolymérisation d'isobutène-OT dans le chlorure d'éthyle.

Ces séries d'essais sont mises en oeuvre d'une façon parfaitement identique à celle des exemples de 5-8, mais en remplaçant le solvant n-pentane par le chlorure d'éthyle (100 ml).

20

Exemple	Polymérisation	Rendement	U	$\frac{U}{A}$	Visc.	tg
No.	température °C	g			25°C	°C
9	-100	30	82	1,8	-	-
10	-60	32	68	1,8	-	-62
11	-30	28	46	1,8	-	-60
12	-10	19	25	1.65	66,000	-62

25

30

EXEMPLES 13-17

Copolymères isobutylène-MET

On les prépare dans les conditions décrites pour les exemples 5-8, mais en remplaçant OT par une quantité identique de MET.

35

5	Exemple	Polymérisation	Rendement	U	$\frac{U}{A}$	Visc.	tg
	No.	temperature °C	g			25°C	°C
	13	-100	22	83	1,7	-	-
	14	-60	24	55	1,4	-	-64
10	15	-30	25	49	1,3	-	-58
	16	-10	15	24	0,7	-	-62
	17	0	23	18	1,03	204,000	-

15 EXEMPLE 18

Silylation du polymère décrit dans l'exemple 1.

20 g de polymère de l'exemple 1 sont dissous dans 80 ml de toluène anhydre. On ajoute à la solution un grand excès de trichlorosilane (10 ml) et une trace de H_2PtCl_6 dissous dans l'isopropanol.

On agite la solution vigoureusement dans un récipient fermé, à 80°C, pendant 4 heures.

A la fin de cette période, on refroidit la solution à la température ambiante et on élimine sous vide le trichlorosilane n'ayant pas réagi. A ce point, on fait coaguler un petit échantillon de la solution dans du méthanol et on transforme le polymère sous forme d'un film par le disulfure de carbone et on le soumet à la spectroscopie infrarouge pour montrer que la bande à 10,9 μ représentant les groupes vinyle a complètement disparue.

On complète la solution dérivant de la silylation jusqu'à 100 ml avec une petite quantité de toluène (10-20 ml) puis on ajoute, goutte à goutte, 15 ml d'éthanol absolu, à la température ambiante. L'acide chlorhydrique dégagé pendant l'opération est éliminé en soufflant de l'azote sec dans la solution. Après 1 heure d'agitation efficace, le polymère est libéré de l'éthanol n'ayant pas réagi et du toluène, sous vide, à 50°C. L'opération est considérée comme complète lorsque le polymère placé sous vide ne perd plus de poids.

Une portion de ce polymère est traitée avec 1% en poids de laurate de dibutylétain, placé sur une feuille d'aluminium pour donner un film ayant une épaisseur de quelques millimètres, puis

exposée à la température et à l'humidité ambiantes, après quoi on constate une réticulation complète en l'espace de 5 à 7 jours.

EXEMPLE 19

Hydroxylation du copolymère décrit dans l'exemple 3.

- 5 Le copolymère de l'exemple 3 est complètement hydrolysé dans les conditions de l'exemple 17, et soumis au même traitement d'alcoolyse.

10 On ajoute 1% en poids de laurate de dibutylétain, 10% en poids de méthyltriéthoxysilane et 10% en poids de silice amorphe à une portion de polymère ainsi modifiée. Ce composé distribué sur la surface de l'eau en une épaisseur d'environ 1 mm n'était plus du tout collant après une exposition de 2 à 4 jours à l'environnement.

EXEMPLE 20

- 15 Préparation de copolymère IB-MET avec un degré de polymérisation (PM) de $50-100 \times 10^3$.

En opérant dans les conditions décrites dans les exemples 9-12 et en débutant avec les quantités de réactif :

- AlCl₃ 0,26 (2 mmoles)
20 Isobutène 40 ml
MET 2 ml
Chlorure d'éthyle 100 ml

25 La polymérisation est mise en oeuvre à -80°C pendant 12 minutes, après quoi on bloque la polymérisation avec 15 ml de méthanol et on coagule la solution dans un large excès de méthanol pour obtenir un copolymère IB-MET (28 g), lequel après séchage dans un four à 70°C jusqu'à poids constant, présentait les caractéristiques suivantes:
Teneur en vinyle (% MET en poids de copolymère) 4,19
Vinyls/trans 2,0

- 25 M_n 19 400
 $\frac{PM}{M_n}$ 4,95

tg (°C) -62

EXEMPLES 21-27

- 30 Préparation de copolymères IB-MET avec un degré de polymérisation (PM) de $50-100 \times 10^3$.

35 En opérant avec les mêmes quantités de réactif mais en mettant en oeuvre la polymérisation à -75°C et, dans les deux cas, variant les quantités de MET (Ex. 27,28), on obtient les polymères avec les rendements et les caractéristiques figurant sur le

tableau 1.

Quelques-uns de ces exemples (21-26) ont été mis en oeuvre dans le but principal de vérifier la reproductibilité de l'essai de polymérisation.

5 EXEMPLE 28

Hydrosylation du copolymère IB-MET ayant un PM (poids moléculaire) de $50-100 \times 10^3$ avec le trichlorosilane.

On dissout 15 g de copolymère IB-MET de l'exemple 20 dans 70 ml de toluène anhydre, dans un tube à essai d'une capacité de 250 ml pouvant être scellé hermétiquement, si nécessaire. 20 ml de toluène sont éliminés du récipient sous vide en vue de dégazer la solution et de supprimer les dernières traces d'humidité.

Après avoir rempli le réacteur avec de l'azote sec et y avoir disposé un agitateur magnétique, on ajoute 3 ml de trichlorosilane et 0,004 g d'acide chloroplatinique en solution isopropanolique. On scelle hermétiquement le tube à essai et on agite vigoureusement la solution de copolymère pendant 5 heures à 100°C , après quoi on le refroidit à 40°C et on élimine sous vide le trichlorosilane n'ayant pas réagi ensemble avec une partie du toluène (10 ml).

Après avoir rétabli l'atmosphère de gaz inerte dans le tube à essai, on ajoute 4 ml d'éthanol absolu, avec précaution, sous forme de gouttelettes, sous agitation à 40°C . Après l'addition de l'éthanol, on fait passer un courant d'azote lentement à travers la solution tout en maintenant cette dernière en agitation à 40°C . Après 2-3 heures, une grande proportion de l'acide chlorhydrique dégagé pendant l'alcoolyse a été éliminée et la solution est de nouveau mise sous vide pour éliminer une quantité supplémentaire de toluène (5-7 ml).

On introduit à nouveau de l'azote sec dans le tube à essai et on ajoute du dilaurate de dibutylétain (1% du poids du polymère) à la solution (40 ml). Après ce traitement, on verse la solution dans des récipients ouverts de façon à faire évaporer le solvant. Il reste un film de polymère d'une épaisseur de 0,5 mm. Après un mois d'exposition à l'humidité ambiante, le film présentait les caractéristiques suivantes :

matière gélifiée (% en poids) 91
Résistance à la traction $3,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Allongement à la rupture 210%.

EXEMPLE 29

Silylation du copolymère IB-MET avec du trichlorosilane.

On silyle avec du trichlorosilane en mélange en poids égal de copolymères IB-MET des exemples 21 et 22 (15 g) et après
5 silylation, on traite avec de l'alcool par le procédé et en utilisant la même quantité de réactifs qu'indiqué dans l'exemple 28. Un film de copolymère traité de cette façon présentait les caractéristiques suivantes après exposition pendant 3 semaines à l'humidité ambiante :

- 10 Teneur en gel (% en poids) 85
Résistance à la traction $4,6 \cdot 10^5$ Pa
Allongement à la rupture 135%

EXEMPLE 30

- 15 Silylation du copolymère IB-MET avec le méthyldichlorosilane.

L'essai décrit dans l'exemple 29 est répété exactement, avec le même poids égal du mélange de copolymères, mais en remplaçant le trichlorosilane par le méthyldichlorosilane (3,5 ml). Après alcoolyse avec l'éthanol par le procédé déjà décrit (exemple
20 28), un film de ce copolymère présentait les caractéristiques suivantes après exposition à l'humidité ambiante pendant 3 semaines:

- Teneur en gel (% en poids) 91
Résistance à la traction $5,1 \cdot 10^5$ Pa
Module à 100% d'allongement 4,8
25 Allongement à la rupture 130%
Dureté (Shore A) 25.

EXEMPLE 31

Silylation du copolymère IB-MET avec le diméthylchlorosilane.

- 30 On silyle un mélange de poids égal de copolymères IB-MET des exemples 23 et 24, dans les conditions de l'exemple 28, mais en remplaçant le trichlorosilane par le diméthylchlorosilane (3,5 ml).

- Comme dans les cas précédents, la silylation n'est pas inférieure à 70% en terme d'efficacité et il est hautement
35 sélectif vers le vinyle comme indiqué par le spectre infrarouge ci-joint (figures 1 et 2) dans lequel les bandes relatives à la double liaison vinylique à 6,1 et 10,9 μ ont totalement disparu tandis que la bande à 10,3 μ relative aux doubles liaisons trans est inaltérée .

Après l'alcoolyse et traitement tels que décrit dans l'exemple 28 plus loin, ce copolymère s'est également réticulé sous les conditions d'humidité ambiante (75% en poids de matière gélifiée après 3 semaines d'exposition à l'humidité ambiante).

En se référant au spectre mentionné ci-dessus, les figures représentent :

FIGURE 1 :

Un copolymère IB-MET tel quel.

La bande A représente une double liaison vinylique, la bande B la double liaison trans, et la bande C une double liaison vinylique.

FIGURE 2 :

Copolymère IB-MET après silylation avec HMeSiCl_2 .

EXEMPLE 32

Silylation du copolymère IB-MET avec du trichlorosilane.

Le copolymère IB-MET de l'exemple 27 (15 g) est silylé dans les conditions décrites dans l'exemple 27, mais en utilisant seulement 1,5 ml de trichlorosilane. Après l'éthanololyse du copolymère silylé, une pellicule de cette matière déposée par le toluène présentait les caractéristiques suivantes, après une semaine d'exposition à l'humidité ambiante :

Charge de rupture $4,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Allongement à la rupture 150%.

EXEMPLE 33

On silyle un mélange de quantités égales de copolymères décrit dans les exemples 23-24 (15 g) avec du trichlorosilane (0,5 ml) à 130°C pendant 10 heures par le procédé décrit jusqu'ici. L'examen à l'infrarouge du copolymère montre que seulement une partie des groupes vinyle a été silylée après cette durée (approximativement 50-60%).

Après éthanololyse, une pellicule de ce polymère déposée par toluène présente les caractéristiques suivantes après trois semaines :

Charge de rupture $3,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Allongement à la rupture 310%.

TABLEAU

Ex. No.	MET (ml)	Rendement polymère (g)	Vinyles sous forme de MET dans le copolymère (% en poids)	Vinyles trans	M _n	PM M _n	tg (°C)
21	2	25	3,6	1,7	18,800	3,8	n.d.
22	2	26	4,4	2,0	21,000	3,3	-62
23	2	25	5,1	2,5	20,600	3,6	n.d.
24	2	24,5	4,9	2,1	14,100	4,7	n.d.
25	2	27	n.d.	n.d.	16,700	4,2	n.d.
26	1,2	27	3,4	2,1	18,500	4,6	-62
27	4	22	8,1	2,2	20,000	2,7	-61

INTRODUCTION AUX EXEMPLES 34-49

Les polyisobutylènes vinylés préparés par le procédé décrit ont été greffés avec du γ -mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTS) selon le procédé décrit ci-après à titre d'exemple.

- 5 Dans les exemples, la teneur trans et la teneur vinyle indiquent le poids % de 5-méthyl-1,3,6-heptatriène (MET) contenu dans le copolymère avec l'isobutylène (IB), calculé par rapport aux doubles liaisons trans et aux doubles liaisons vinyle respectivement, considérant comme acquis que chaque unité MET
- 10 contribue avec au moins une double liaison vinyle aux copolymères.

- Les réactions de greffage ont été mises en oeuvre sur les copolymères en solution toluénique, avec une concentration en solides de 30% en poids, avec 10 g de copolymère scellés hermétiquement dans les tubes à essais. Les quantités de réactifs
- 15 (MPTS et l'inducteur) sont exprimées en % en poids par rapport à la quantité de polymère IB-MET utilisé.

EXEMPLE 34

- On ajoute 0,25% de bis-azobisisobutyronitrile (AIBN) à une solution dans le toluène de copolymères IB-MET ayant les caractéristiques suivantes :
- 20

Teneur en MET exprimée en tant que vinyle 2,68

Teneur en MET exprimée sous forme de double liaison 1,53

M_n 16,500

$\frac{PM}{M_n}$ 3,2

25

La solution est agitée vigoureusement à 70°C pendant 6 heures, puis à 80°C pendant 14 heures.

- A ce point, un examen dans l'infrarouge montre que les bandes à 10,35 et 10,4 μ ont une intensité réduite comparativement
- 30 aux copolymères d'origine.

- On ajoute ensuite 0,1% de AIBN et on continue l'agitation pendant encore 14 heures à 80°C. Cette seconde opération ne conduit pas à une modification appréciable des bandes du spectre infrarouge. Une pellicule de polymère obtenue à partir de cette
- 35 solution après addition de dilaurate di-isobutylétain (DLDBE) montre les caractéristiques suivantes après exposition à l'humidité ambiante (humidité relative 50%, température ambiante, 20 jours):
- gel (% en poids) 60

Charge de rupture $1,47 \cdot 10^5$ Pa

Allongement 150%

EXEMPLES 35-40

Dans ces exemples, MPTS a été greffé sur un copolymère ayant les caractéristiques suivantes :

- 5 Teneur en MET exprimée sous forme de vinyle 4,05
Teneur en MET exprimé en doubles liaisons trans 2,16

M_n 11,400

$\frac{PM}{M_n}$ 5,84

- 10 En se référant au tableau ci-après, au cours du traitement
(A) le greffage est mis en oeuvre à 60°C pendant 3 heures, à 70°C pendant 1 heure 1/2, à 80°C pendant 1 heure et à 90°C pendant 0,5 heure, tandis que dans le traitement (B), le greffage est mis en oeuvre à 40°C pendant 4 heures, à 60°C pendant 7 heures et à 100°C pendant 1 heure. On a déterminé les propriétés du gel et les propriétés mécaniques sur des pellicules de polymère obtenues à partir de leur solution après addition de DLDBE (0,1% du polymère) et exposition à l'humidité pendant 48 heures à 65°C et une humidité relative de 70%. Dans le cas des exemples marqués par
- 15 *
- 20 DLDBE n'a pas été ajouté.

Ex. No.	MPTS %	AIBN %	Type de traitement	gel %	Charge de rupture (Pa)	Allongement %
25	35	5	0,3	A	56,5	-
	36*	7,6	0,6	A	51	-
	37*	11,5	0,6	A	57	-
30	38	11,5	0,7	B	73,1	1,76
	39	23	0,3	A	87,6	3,57
	40	23	0,7	A	91,9	-

35

EXEMPLE 41

- Une solution dans le toluène du même copolymère que dans les exemples 35-40 est greffée avec MPTS (7,6%) utilisant du (n.butyl)₄ NOH (0,3%), ajouté sous forme d'une solution alcoolique en tant
- 40 qu'inducteur. Le greffage est mis en oeuvre à 60°C pendant 2 heures

Une pellicule de ce copolymère obtenue à partir de la solution après addition de DLDBE (0,1%) donne 42,5% de gel après exposition à l'humidité dans les conditions indiquées dans les exemples 35-40.

5 EXEMPLE 42

Une solution dans le toluène du copolymère IB-MET utilisée dans les exemples 35-40 est greffée avec MPTS dans les mêmes proportions que dans l'exemple 4, en utilisant du (n.butyl)₄POH (0,3%) sous forme d'une solution alcoolique en tant qu'inducteur, tout en maintenant la solution à 100°C pendant 7 heures.

Après l'addition de DLDBE (0,1%), un pellicule de ce copolymère indique les caractéristiques suivantes après exposition à l'humidité ambiante (humidité relative 50%, 3 semaines d'exposition à la température ambiante):

15 Gel 74%

Charge de rupture $2,5 \cdot 10^5$ Pa

Allongement 120%

EXEMPLE 43

Une solution dans le toluène du copolymère IB-MET des exemples 35-40 est greffée avec MPTS (11,5% par radiation UV avec une lampe de 400 Watts) dans un tube à essai en quartz pendant 6 heures à la température ambiante. La pellicule de polymère obtenue de ces solutions après addition de DLDBE (0,1%) donne 71,9% en gel après exposition à l'humidité dans les conditions indiquées dans les exemples 35-40.

EXEMPLES 44-47

Pour ces séries d'expérience, on a utilisé deux copolymères IB-MET différents ayant les caractéristiques suivantes :

	Copolymère 1	Copolymère 2
30 Teneur en MET exprimée sous forme de vinyle	8,29	9,7
Teneur en MET exprimée sous forme de double liaison trans	4,00	5,37
35 M_n	24,000	15,000
PM		
$\overline{M}_n$	3,4	4,4

Le greffage avec MPTS est mis en oeuvre en utilisant des inducteurs ioniques précisés ci-après, en agitant les solutions vigoureusement à 100°C pendant 7 heures.

La teneur en gel est déterminée dans une pellicule de copolymère obtenue à partir des solutions après addition de DLDBE (0,1%).

5	Ex. No.	Copolymère MPTS Type	Inducteur Type	%	Gel %	Charge de rupture (Pa)	Allongement %
	44	1	8,7 (nbut) ₄ NOH	0,7	45,3	-	-
10	45	1	8,7 (nbut) ₄ POH	0,7	68,4	3,1	150
	46	11	3 " "	0,3	30,0	-	-
	47	11	5 " "	0,3	46,0	-	-

15

EXEMPLE 48

Un copolymère IB-MET ayant les caractéristiques suivantes :

Teneur en MET exprimée sous forme de vinyle 3,54

Teneur en MET exprimée sous forme de double liaison trans 1,72

20 M_n 54,600

$\frac{PM}{M_n}$ 9,98

en solution dans le toluène (7% de solide) est greffé avec MPTS (5%) dans les conditions suivantes : 70°C pendant 7 heures, 90°C

25 pendant 8 heures, 110°C pendant 8 heures, en présence de AIBN (0,6%).

Une pellicule de polymère obtenue à partir de sa solution après addition de DLDBE (0,1%) présente les propriétés suivantes après exposition à l'humidité dans les conditions de l'exemple 35-40 :

Gel 82%

30 Charge de rupture $9,3 \cdot 10^5$ Pa

Allongement 220%.

EXEMPLE 49

Un copolymère commercial IB-isoprène (teneur en isoprène 2 moles %, M_n 150,300, $\frac{PM}{M_n}$ 3,91) est greffé avec MPTS utilisant les réactifs, les quantités relatives et les conditions de

35

réaction indiquées dans l'exemple 48.

Une pellicule de copolymère obtenue dans les conditions de l'exemple 48 donne 30% de gel.

REVENDEICATIONS

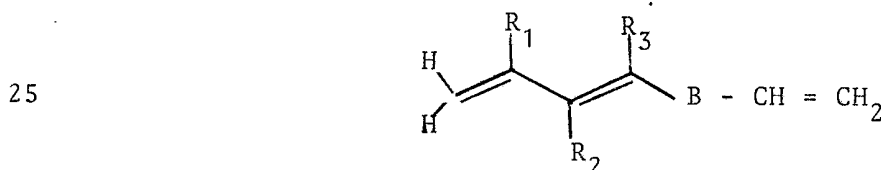
1. Copolymères d'isobutylène et d'au moins un triène, ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 1000 000 et réticulables dans les conditions d'humidité ambiante, caracté-
 5 risés par la présence de fonctions attachées contenant un radical silyle du type :



10 où :

- dans le groupe (a), R est un radical hydrocarboné monovalent comprenant 1 à 10 atomes de carbone, X désigne un halogène ou un radical alcoxy, alcoxyalcoxy, phénoxy, thioalcoxy, acyloxy, amino, aminoxy, oxime ou silanoxy, et a désigne 0, 1 ou 2 ;
 15 dans le groupe (b), R est un radical hydrocarboné bivalent contenant 3 à 10 atomes de carbone, R' est un radical hydrocarboné monovalent contenant 1 à 10 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical alcoxy, alcoxyalcoxy, thioalcoxy, acyloxy, amino, aminoxy, oxime ou amide et n désigne 0, 1 ou 2.

- 20 2. Copolymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait que le triène est choisi parmi les composés de formule :

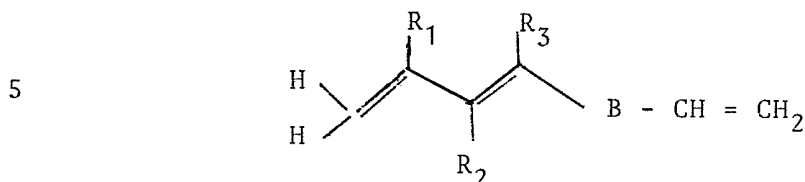


- où R₁, R₂ et R₃, identiques ou différents, désignent de l'hydro-
 30 gène ou un radical alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle ou cycloalkyle, B désigne un radical organique bivalent, le système de double liaisons conjuguées pouvant appartenir à un cycle.

3. Copolymères selon les revendications 1 ou 2, caractérisés par une concentration de fonctions vinyle attachées
 35 variant de 0,1 à 30% en poids.

4. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il comprend la copolymérisation préliminaire de

l'isobutylène avec un triène de formule générale :



où R_1 , R_2 , R_3 , identiques ou différents, désignent de l'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle, B désigne un radical organique bivalent quelconque, suivie par la silylation du produit résultant avec un composé de silicium de formule :



où dans la formule (I)

R désigne de l'hydrogène ou un radical hydrocarboné monovalent comprenant 1 à 10 atomes de carbone, X désigne un halogène ou un radical alcoxy, alcoxyalcoxy, phénoxy, thioalcoxy, acyloxy, amino, aminoxy, oxime ou silanoxy et a désigne 0, 1 ou 2 ; dans la formule (II)

R est un radical hydrocarboné bivalent contenant 3 à 10 atomes de carbone, R' est un radical hydrocarboné monovalent contenant 1 à 10 atomes de carbone, X désigne un halogène ou un radical alcoxy, alcoxyalcoxy, thioalcoxy, acyloxy, amino, aminoxy, oxime ou amide et n désigne 0, 1 ou 2.

5. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la copolymérisation préliminaire de l'isobutylène avec le triène est mise en oeuvre en présence d'un catalyseur cationique.

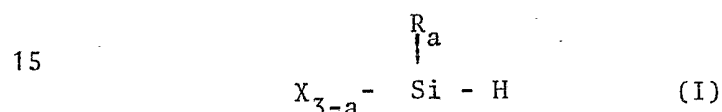
6. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la copolymérisation préliminaire de l'isobutylène avec le triène est mise en oeuvre en présence d'un solvant choisi parmi les hydrocarbures, les hydrocarbures halogénés ou leurs mélanges.

7. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la copolymérisation préliminaire de l'isobutylène avec le triène est mise en oeuvre à une température comprise entre 0 et -100°C .

8. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la réaction de copolymérisation est mise en oeuvre en présence d'agents de transfert de chaîne.

5 9. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la copolymérisation préliminaire de l'isobutylène avec le triène est mise en oeuvre en utilisant un triène qui est de préférence le 5-méthyl-hepta-1,3,6-triène ou le octa-1,3,7-triène.

10 10. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la silylation est effectuée à l'aide d'un composé de silicium de formule :



où R désigne de l'hydrogène ou un radical hydrocarboné monovalent comprenant 1 à 10 atomes de carbone, X désigne un halogène ou un radical alcoxy, alcoxyalcoxy, phénoxy, thioalcoxy, acyloxy, amino, aminoxy, oxime ou silanoxy et a désigne 0, 1 ou 2.

20 11. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 10, caractérisé par le fait que la réaction de silylation est mise en oeuvre en présence d'un catalyseur choisi parmi les composés solubles des métaux de transition, les métaux à l'état finement divisé ou les peroxydes.

25 12. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 10 ou 11, caractérisé par le fait que la réaction de silylation est mise en oeuvre en présence d'un solvant inerte.

30 13. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 12, caractérisé par le fait que le solvant est choisi de préférence parmi les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques et les éthers.

35 14. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé par le fait que la réaction de silylation est mise en oeuvre à une température comprise entre la température ambiante et 200°C.

15. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 14, caractérisé par le fait que la

réaction de silylation est mise en oeuvre à une température comprise entre +50 et +120°C.

16. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caracté-
 5 risé par le fait que la réaction de silylation est mise en oeuvre en présence d'un catalyseur constitué par une solution de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ dans l'alcool ou par un autre complexe soluble de Pt.

17. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, caracté-
 10 risé par le fait que la réaction de silylation est mise en oeuvre en utilisant comme agent de silylation un composé de silicium choisi de préférence parmi $HSiCl_3$, $HMeSiCl_2$, ou des hydrures d'alcoxy-silicium.

18. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la silylation est effectuée à l'aide d'un composé de silicium de formule :



20 où R est un radical hydrocarboné bivalent comprenant 3 à 10 atomes de carbone, R' est un radical hydrocarboné monovalent comprenant 1 à 10 atomes de carbone, X est un halogène ou un radical alcoxy, alcoxyalcoxy, thioalcoxy, acyloxy, amino, aminoxy,
 25 oxime ou amide et n désigne 0, 1 ou 2.

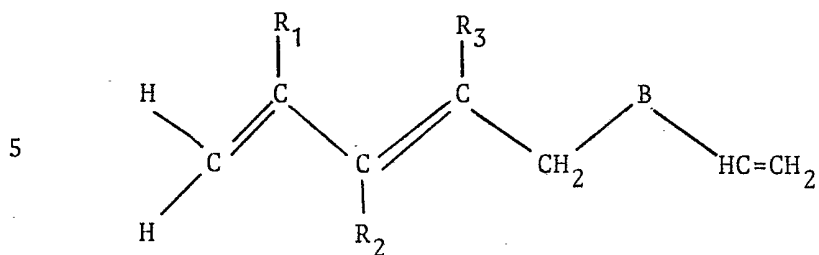
19. Procédé de préparation de copolymères d'isobutylène selon la revendication 18, caractérisé par le fait que le composé de silicium de formule (II) est choisi parmi le γ -mercaptopropyltriméthoxysilane et le γ -mercaptopropyltriéthoxy-
 30 silane.

20. Composition comprenant les copolymères silylés revendiqués dans l'une quelconque des revendications 1 à 3, des catalyseurs de condensation et éventuellement des charges et des agents de réticulation.

21. Copolymères d'isobutylène et d'un triène, caractérisés par une teneur de fonctions vinyle libres dans la molécule.

22. Copolymères d'isobutylène et d'un triène

de formule :



où R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, sont choisis parmi
 10 l'hydrogène et un radical alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle
 et cycloalkyle, B désigne un radical organique bivalent quelconque.

23. Copolymères d'isobutylène selon les revendica-
 tions 21 ou 22, caractérisés par le fait que le triène est le
 1,3,7 -octatriène.

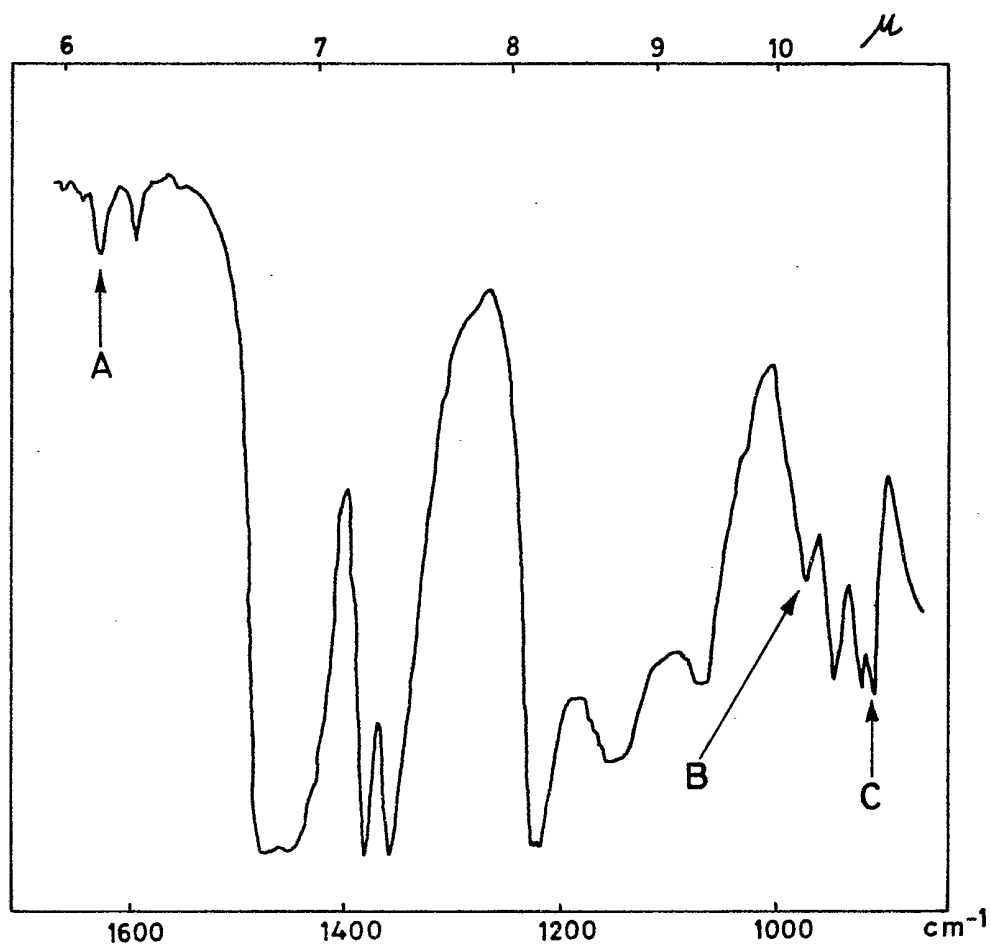
Fig.1

Fig.2