

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 562 079**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **84 04824**

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 F 297/00, 210/00, 212/00, 236/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28 mars 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 4 octobre 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBON-
NAGES S.A. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : François Cansell, Michel Fontanille et
Alain Siove.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Thierry Dubost, Société chimique des
charbonnages SA.

⑤4 Copolymères à blocs et un procédé pour leur fabrication.

⑤7 Les copolymères à blocs selon l'invention comprennent des motifs dérivés d'au moins un diène conjugué D, des motifs dérivés d'au moins un composé aromatique vinylique A, et des motifs dérivés d'au moins un troisième monomère M choisi par les α -oléfines ayant de 3 à 12 atomes de carbone et les mélanges de ces α -oléfines avec l'éthylène, la structure desdits copolymères à blocs pouvant être représentée par la formule $(A)_a(D)_b(M)_c$ dans laquelle $20 \leq a \leq 5000$, $1 \leq b \leq 10$ et le degré c de (co)polymérisation de(s) monomère(s) M étant tel que la masse moléculaire moyenne en nombre M_n du bloc polymère constitué à partir de(s) monomère(s) M soit comprise entre 10 000 et 200 000.

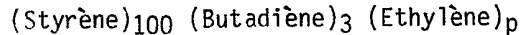
On fabrique les copolymères à blocs selon l'invention par polymérisation de monomère(s) M dans au moins un solvant et en présence d'un système catalytique comprenant au moins un halogénure tétravalent d'un métal de transition M_1 choisi parmi le titane et le vanadium et en outre au moins un précurseur organolithien polymère de formule $(A)_a(D)_bLi$ le rapport atomique Lt/M_1 étant compris entre 1 et 3 et la concentration dudit précurseur dans le milieu réactionnel étant comprise entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ mole par litre.

FR 2 562 079 - A1

D

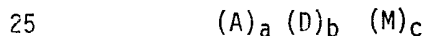
La présente invention concerne des copolymères à blocs et un procédé pour leur fabrication.

On connaît déjà dans la littérature des copolymères à blocs éthylène-styrène obtenus par catalyse Ziegler-Natta. Ainsi A. SOUM, A. SIOVE
5 et M. FONTANILLE ont décrit dans Journal of Applied Polymer Science, vol. 28, pages 961-968 (1983) des copolymères poly(éthylène-b-styrène) de structure :



le degré p de polymérisation de l'éthylène étant tel que la masse moléculaire
10 moyenne en nombre M_n du bloc polyéthylène soit comprise entre 33.000 et 210.000. Ces copolymères poly(éthylène-b-styrène) sont obtenus en polymérisant l'éthylène dans un solvant (tel que hexane, toluène, cyclohexane) à 20°C en présence d'un système catalytique constitué de tétrachlorure de titane et d'un précurseur polystyryl-butadienyl-lithium de formule
15 $(\text{Styrène})_{100} (\text{Butadiène})_3 \text{Li}$, le rapport atomique Li/Ti étant égal à 2 et la concentration du précurseur dans le milieu étant comprise entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $1,3 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Un premier objet de la présente invention consiste en des copolymères à blocs comprenant des motifs dérivés d'au moins un diène conjugué D,
20 des motifs dérivés d'au moins un composé aromatique vinylique A, et des motifs dérivés d'au moins un troisième monomère M, caractérisés en ce que M est choisi parmi les α -oléfines ayant de 3 à 12 atomes de carbone et les mélanges de ces α -oléfines avec l'éthylène, la structure desdits copolymères à blocs pouvant être représentée par la formule :



dans laquelle $20 \leq a \leq 5000$, $1 \leq b \leq 10$ et le degré c de (co)polymérisation de(s) monomère(s) M étant tel que la masse moléculaire moyenne en nombre M_n du bloc polymère constitué à partir de(s) monomère(s) M soit comprise entre 10000 et 200000.

30 Les composés aromatiques vinyliques à utiliser suivant l'invention sont le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinylnaphtalène, et les styrènes substitués sur le noyau comme le vinyltoluène, ou les mélanges de ces substances. Les diènes conjugués à utiliser sont le 1,3-butadiène et les butadiènes substitués tels que l'isoprène, le pipérylène, le
35 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1-phényl-1,3-butadiène, ou les mélanges de ces substances.

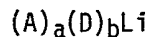
Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, le bloc polymère $(\text{M})_c$ comprend au moins 5 % en moles de motifs dérivés d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone et au plus 95 % en

moles de motifs dérivés de l'éthylène. Des α -oléfines utilisables dans le cadre de la présente invention sont notamment le propylène, le butène-1, le méthyl-4 pentène-1, l'hexène-1, l'octène-1, le décène-1 et le dodécène-1. Lorsque le troisième monomère M est constitué par du propylène, le bloc polypropylène du copolymère à blocs selon l'invention est constitué par un

5 mélange de triades polymères isotactiques, hétérotactiques et syndiotactiques. Ce mélange comprend en général de 30 à 60 % de triades isotactiques, de 20 à 35 % de triades hétérotactiques et de 20 à 35 % de triades syndiotactiques.

10 Un second objet de la présente invention consiste en un procédé de fabrication des copolymères à blocs décrits précédemment par polymérisation de monomère(s) M dans au moins un solvant et en présence d'un système catalytique comprenant au moins un halogénure tétravalent d'un métal de transition M_t choisi parmi le titane et le vanadium, caractérisé en ce que

15 ledit système catalytique comprend en outre au moins un précurseur organolithien polymère de formule :



dans laquelle A, D, a et b ont les mêmes significations que précédemment, le rapport atomique Li/M_t étant compris entre 1 et 3 et la concentration dudit

20 précurseur dans le milieu réactionnel étant comprise entre 2.10^{-3} et 5.10^{-2} mole par litre. Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre à une température de 0° à $+100^\circ C$, sous une pression comprise entre 0,8 bar et 1000 bars environ et en présence d'au moins un solvant hydrocarboné.

Les solvants hydrocarbonés à employer dans le présent procédé sont

25 les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, le xylène et l'éthylbenzène ; les hydrocarbures aliphatiques tels que l'hexane, l'heptane et similaires ; et les hydrocarbures cycloaliphatiques tels que le cyclopentane, le cyclohexane et le méthylcyclohexane. Ces solvants sont inertes et peuvent être employés soit seuls, soit sous forme de mélanges de

30 deux ou plusieurs d'entre eux. La quantité à utiliser de ces solvants hydrocarbonés est généralement de 1 à 20 parties en poids pour une partie en poids de la totalité des monomères. Ces solvants et les monomères doivent être complètement débarrassés, avant usage, de substances telles que l'eau, l'oxygène, le dioxyde de carbone, certains composés soufrés et les

35 acétylènes, qui détruiraient les initiateurs employés dans le présent procédé et les extrémités actives du polymère en croissance. Suivant un autre mode de mise en oeuvre de l'invention, il est également possible d'obtenir le copolymère à blocs non seulement en solution, mais aussi en suspension dans un solvant, en choisissant convenablement l'ordre d'addition

des solvants et des monomères.

Parmi les halogénures de métal de transition entrant dans la composition du système catalytique selon la présente invention, le tétrachlorure de titane, le tétrachlorure de vanadium et leurs mélanges sont préférés.

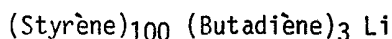
D'autre part la durée de la réaction de polymérisation des monomères M est avantageusement comprise entre 1 et 90 minutes, selon la température choisie et selon la pression choisie.

Comme indiqué précédemment en ce qui concerne les copolymères à blocs selon l'invention, le monomère M est choisi parmi les α -oléfinés ayant de 3 à 12 atomes de carbone et les mélanges de ces α -oléfinés avec l'éthylène. Dans ce dernier cas, compte tenu des réactivités respectives de l'éthylène et de l' α -oléfine en présence du système catalytique considéré, il est préférable que le mélange soumis à polymérisation dans le cadre du procédé selon l'invention comprenne au moins 20 % en moles d' α -oléfine et au plus 80 % en moles d'éthylène.

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

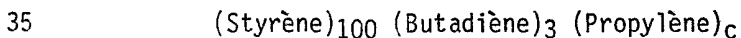
Exemple 1

On prépare d'abord un précurseur organolithien polymère de formule :



selon les méthodes bien connues décrites notamment par J.E.L. ROOVERS et S. BYWATER dans *Macromolecules* **8**,3 (1975). On fait réagir ce précurseur dans le toluène avec le tétrachlorure de titane dans un rapport molaire Li/Ti égal à 2. Le précurseur organolithien ainsi formé est ensuite introduit dans un réacteur en verre maintenu sous atmosphère de gaz inerte, en même temps qu'une quantité supplémentaire de toluène telle que la concentration du précurseur dans le milieu soit égale à $6,5 \cdot 10^{-3}$ mole par litre.

On introduit du propylène dans le réacteur jusqu'à ce que la pression atteigne 850 millibars et on effectue la polymérisation à la température constante de 20°C pendant 60 minutes. On récupère à l'issue de la réaction, avec un rendement de 280 grammes par heure, par atmosphère et par atome gramme de titane par litre, un copolymère biséquenté de formule :



Ce copolymère est analysé :

- d'une part selon la technique de chromatographie par perméation de gel à 140°C dans le 1,2,4 trichlorobenzène au moyen d'un appareil WATERS GPC 200.

- d'autre part selon la technique de spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13, effectuée sur des appareils BRUCKER W.P. 60 D.S. et BRUCKER 250.

5 La masse moléculaire moyenne en nombre de la séquence polypropylène, mesurée par la première technique, est de 30500. La figure 1 représente le spectre obtenu par la seconde technique : ce spectre permet d'identifier sans ambiguïté les différents blocs du copolymère biséquencé et de déterminer que le bloc polypropylène comprend 46 % de triades isotactiques, 27 % de triades hétérotactiques et 27 % de triades syndiotactiques.

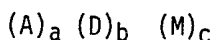
10

Exemple 2

En utilisant le même système catalytique que dans l'exemple précédent, à raison de 3.10^{-3} mole de précurseur par litre, on introduit dans le réacteur jusqu'à une pression de 850 millibars un mélange gazeux constitué
15 de 80 % en moles de propylène et de 20 % en moles d'éthylène. On effectue la copolymérisation de ces monomères à la température constante de 20°C et pendant 60 minutes. On récupère à l'issue de la réaction, avec un rendement de 665 grammes par heure, par atmosphère et par atome-gramme de titane par litre, un copolymère triséquencé que l'on analyse selon les mêmes techniques
20 qu'à l'exemple 1. Le spectre de chromatographie par perméation de gel permet d'établir que la séquence poly-(éthylène,copropylène) a une masse moléculaire moyenne en nombre de 70600 et qu'elle comprend 50 % en moles de motifs dérivés d'éthylène et 50 % en moles de motifs dérivés du propylène. La figure 2 représente le spectre de résonance magnétique nucléaire du
25 carbone 13 effectué sur le copolymère triséquencé obtenu.

REVENDICATIONS

1. Copolymères à blocs comprenant des motifs dérivés d'au moins un diène conjugué D, des motifs dérivés d'au moins un composé aromatique vinylique A, et des motifs dérivés d'au moins un troisième monomère M, caractérisés en ce que M est choisi parmi les α -oléfines ayant de 3 à 12 atomes de carbone et les mélanges de ces α -oléfines avec l'éthylène, la structure desdits copolymères à blocs pouvant être représentée par la formule :



10 dans laquelle $20 \leq a \leq 5000$, $1 \leq b \leq 10$ et le degré c de (co)polymérisation de(s) monomère(s) M étant tel que la masse moléculaire moyenne en nombre M_n du bloc polymère constitué à partir de(s) monomère(s) M soit comprise entre 10000 et 200000.

15 2. Copolymères à blocs selon la revendication 1, caractérisés en ce que le bloc $(M)_c$ comprend au moins 5 % en moles de motifs dérivés d'au moins une α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone et au plus 95 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène.

20 3. Copolymères à blocs selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que l' α -oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone est choisie parmi le propylène, le butène-1, le méthyl-4 pentène-1, l'hexène-1, l'octène-1, le décène-1 et le dodécène-1.

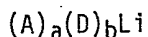
25 4. Copolymères à blocs selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que M est le propylène et en ce que le bloc $(M)_c$ est constitué par un mélange de triades isotactiques, hétérotactiques et syndiotactiques.

5. Copolymères à blocs selon la revendication 4, caractérisés en ce que le mélange constituant le bloc $(M)_c$ comprend de 30 à 60 % de triades isotactiques, de 20 à 35 % de triades hétérotactiques et de 20 à 35 % de triades syndiotactiques.

30 6. Copolymères à blocs selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que le composé aromatique vinylique est choisi parmi le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinylnaphtalène, le vinyltoluène et leurs mélanges.

35 7. Copolymères à blocs selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que le diène conjugué est choisi parmi le 1,3-butadiène, l'isoprène, le pipérylène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1-phényl-1,3-butadiène et leurs mélanges.

8. Procédé de fabrication de copolymères à blocs selon l'une des revendications 1 à 7, par polymérisation de monomère(s) M dans au moins un solvant et en présence d'un système catalytique comprenant au moins un halogénure tétravalent d'un métal de transition M_t choisi parmi le titane et le vanadium, caractérisé en ce que ledit système catalytique comprend en outre au moins un précurseur organolithien polymère de formule :



le rapport atomique Li/M_t étant compris entre 1 et 3 et la concentration dudit précurseur dans le milieu réactionnel étant comprise entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ mole par litre.

9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la pression de réaction est comprise entre 0,8 bar et 1000 bars.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 0° et $+100^\circ C$.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et cycloaliphatiques.

12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le solvant est utilisé à raison de 1 à 20 parties en poids pour une partie en poids de la totalité des monomères.

13. Procédé selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que le monomère M est un mélange comprenant au moins 20 % en moles d' α -oléfines et au plus 80 % en moles d'éthylène.

FIGURE 1

