ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1010529A3

NUMERO DE DEPOT : 09500499

Classif. Internat. : C08G C08L C08F

Date de délivrance le : 06 Octobre 1998

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 07 Juin 1995 à 14H40 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
D-51368 LEVERKUSEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B 1200 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE COCONDENSATS SEQUENCES DE POLYCARBONATE-POLYISOBUTYLENE.

INVENTEUR(S) : Köhler Burkhard, Mündelheimer Str. 94, D-47829 Krefeld (DE); Ebert Wolfgang, Doerperhofstr. 31, D-47800 Krefeld (DE); Horn Klaus, Bahnhofstr.13, D-4153 Dormagen (DE); Weider Richard, In der Dasladen 14, D-51381 Leverkusen (DE); Scholl Thomas, Alte Wipperfürther Str.24a, D-51469 Bergisch Gladbach (DE)

PRIORITE(S) 14.06.94 DE DEA 4420656

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Octobre 1998
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

0950499A3

DESCRIPTION

Procédé de préparation de cocondensats séquencés de polycarbonate-polyisobutylène

La présente invention a pour objet un procédé pour préparer des cocondensats séquencés de polycarbonate-polyisobutylène à partir de polycarbonates aromatiques thermoplastiques et de polyisobutylène réactif, caractérisé en ce que des polycarbonates thermoplastiques de poids moléculaires moyens en poids M_w (obtenus par chromatographie par perméation du gel) de 8 000 à 200 000, de préférence de 12 000 à 80 000, et des polyisobutylènes réactifs de M_n (poids moléculaires moyens en nombre obtenus par chromatographie par perméation du gel ou analyse des groupes terminaux) de 800 à 12 000, de préférence de 1 200 à 7 000 sont mélangés et fondus ensemble dans des appareils adéquats à des températures de 220 à 380 °C, de préférence de 250 à 340 °C, pendant une période comprise entre 0,5 minute et 20 minutes, de préférence entre 1 minute et 5 minutes, ou qu'ils sont mélangés par dissolution des partenaires réactionnels dans des solvants adéquats à des températures comprises entre 15 et 200 °C, de préférence entre 20 et 140 °C, et que les solvants sont évaporés dans l'extrudeuse d'évaporation et que le mélange obtenu est fondu à des températures de 220 à 380 °C, de préférence de 250 à 340 °C, pendant une période comprise entre 0,5 minute et 20 minutes, de préférence entre 1 minute et 5 minutes.

Les rapports quantitatifs des partenaires réactionnels

(polyisobutylène réactif sur polycarbonate) se situent entre 1:200 et 1:1,5, de préférence entre 1:50 et 1:4.

Les appareils adéquats sont une pétrisseuse et une extrudeuse.

Les solvants adéquats sont des hydrocarbures halogénés pour ce qui est des composants des polycarbonates thermoplastiques ainsi que des hydrocarbures halogénés et non halogénés pour ce qui est des composants des polyisobutylènes. CH_2Cl_2, le chlorobenzène et les naphtas en sont des exemples.

Les polycarbonates aromatiques thermoplastiques convenant comme produits de départ sont les composés courants à base de diphénols tels qu'ils sont et peuvent être employés dans l'industrie. Ils sont en outre connus de la littérature (voir par exemple la monographie de H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, New York, 1964).

Les diphénols peuvent être des dihydroxybenzènes, le dihydroxydiphényle, le dihydroxydiphényléther, le dihydroxydiphénylsulfure, la dihydroxydiphénylsulfone, le dihydroxydiphénylméthane (bisphénol F), le dihydroxydiphénylméthane, le dihydroxydiphénylpropane (bisphénol A), le dihydroxydiphénylcyclohexane (bisphénol Z), le 3,3,5-triméthyl-1,1-(dihydroxydiphényl)-cyclohexane, les α,α'-(dihydroxyphényl)-diisopropylbenzènes, la dihydroxybenzophénone ou des mélanges de ces composés dihydroxy aromatiques, de préférence le bisphénol A, le bisphénol Z, le dihydroxydiphénylméthane et le 3,3,5-triméthyl-1,1-(dihydroxydiphényl)-cyclohexane, le bisphénol A étant particulièrement préféré.

Les polycarbonates servant de produits de départ ont des poids moléculaires moyens en poids M_w (moyenne en poids, obtenue par exemple par chromatographie par perméation du gel) de 8 000 à 200 000, de préférence de 12 000 à 80 000. Les poids moléculaires peuvent être également obtenus en déterminant d'une manière connue la viscosité relative dans CH_2Cl_2 à 25 °C et à une concentration de 0,5 % en poids. Les polycarbonates à modifier de préférence sont les polycarbonates aromatiques thermoplastiques préparés de préférence avec au moins l'un des diphénols énumérés ci-dessous. Il s'agit du

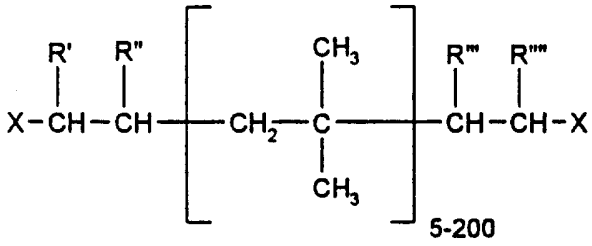
4,4'-dihydroxydiphényle,
2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane (bisphénol A),
2,4-bis-(4-hydroxyphényl)-2-méthylbutane,
1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-cyclohexane,
α,α'-bis-(4-hydroxyphényl)-p-diisopropylbenzène,
2,2-bis-(3-chloro-4-hydroxyphényl)-propane,
2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphényl)-propane,
2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)-propane,
1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-3,3,5-triméthylcyclohexane.

Les polycarbonates à modifier selon l'invention peuvent être également ramifiés d'une manière usuelle en y intégrant des composés comprenant trois fonctions ou plus.

Egalement appelés polyisobutylènes téléchéliques (au sujet des "télechèles", voir Römpp Chemie Lexikon, 9ème édition, tome 6, page 4485), les polyisobutylènes réactifs sont connus ou peuvent être préparés selon des procédés connus (voir par exemple à ce sujet la publication DE-OS 4 122 655 (Le A 28 403), le brevet américain US-PS 5 274 182, les publications DE-OS 3 618 378 (Le A 24 330) et EP-0 305 718).

Les groupes réactifs adéquats des polyisobutylènes sont les groupes OH, les groupes carboxyle, les groupes amino primaires et les groupes amino secondaires.

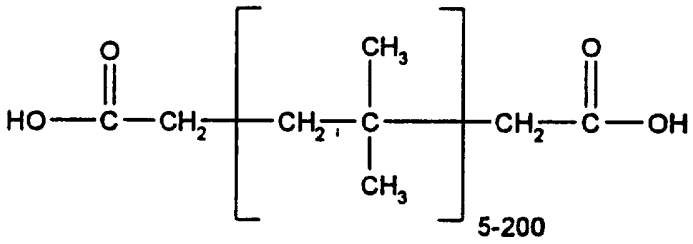
Les polyisobutylènes réactifs préférés sont ceux de formule (I)



(I)

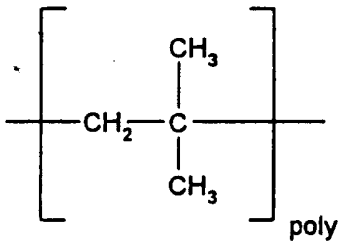
dans laquelle R', R", R'" et R"" représentent l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_3, deux au moins de ces radicaux R' à R"" désignant l'hydrogène, et X représente OH, NH_2 ou un groupe NH-alkyle en C_1-C_{16}.

Les polyisobutylènes réactifs adéquats peuvent aussi être de formule (II)



(II).

Les produits de départ pour la préparation des polyisobutylènes réactifs ne consistent pas en polymères purs d'isobutylène



mais plutôt en caoutchouc dit butyl, disponible dans le commerce, donc en polymères qui peuvent être obtenus par copolymérisation d'isobutylène avec 0,3 à 15 % en mole (quantité rapportée à 1 mole d'isobutylène monomère) d'un

diène en C_4-C_{14} conjugué, éventuellement substitué en position 2 ou 3, mais contenant au moins de l'hydrogène dans une des positions 2 ou 3, comme par exemple le butadiène, l'isoprène, le 2-chloroprène-(1,4), le 2-bromobutadiène-(1,4), le pentadiène, l'hexadiène, le 2-éthylbutadiène-(1,3), le 2-propylbutadiène-(1,3), le 2-phénylbutadiène-(1,3), le 2-méthylpentadiène-(1,3) ou le 3-propylhexadiène-(1,3). Le diène est lié pour l'essentiel en position 1,4. De faibles fractions de liaison en 1,2, comme tous les butylcaoutchoucs du commerce en contiennent et qu'il n'est pas possible de supprimer complètement, donnent des fractions pareillement faibles de groupes fonctionnels latéraux et par conséquent, des téléchèles portant un peu plus de 2 groupes fonctionnels par chaîne de polymère, environ 2,5 au plus, de préférence 2,2 au plus. Le diène préféré est l'isoprène. La préparation des butylcaoutchoucs est décrite par exemple dans le brevet américain 2 356 128.

La publication DE-OS 1 162 559 révèle un procédé de préparation de copolymères séquencés de polycarbonate-polyoléfine, les séquences de polyoléfine étant toutefois intégrées par l'intermédiaire des esters de l'acide chloroformique.

Selon la publication DE-OS 3 618 378 (Le A 24 330), les acides carboxyliques polyoléfiniques sont d'abord convertis en halogénures d'acide avant d'être transformés à l'aide de polycarbonates contenant des groupes OH.

Selon le document EP-0 305 718, les polyisobutylènes porteurs des groupes carboxyle sont transformés en copolymères séquencés de polycarbonate-polyisobutylène notamment après la transestérification ou l'estérification intermédiaire (page 6, lignes 13-19 du document EP-0 305 718).

Mais aucun détail n'est fourni à ce sujet.

Par contre, il était inattendu que le procédé selon l'invention conduise à une conversion presque complète en des temps de réaction relativement courts. En effet, les polycarbonates modifiés obtenus selon l'invention, c.-à-d. des cocondensats séquencés de polycarbonate-polyisobutylène, perdent au plus 5 % en poids du polyisobutylène réactif mis en oeuvre suivant le cas après extraction au moyen d'hydrocarbures aliphatiques tels que par exemple le n-hexane.

Les cocondensats séquencés de polycarbonate-polyisobutylène qui peuvent être obtenus avec le procédé selon l'invention, sont isolés d'une manière connue par refroidissement et granulation à partir de la masse fondue correspondante.

Les cocondensats séquencés de polycarbonate-polyisobutylène qui peuvent être obtenus avec le procédé selon l'invention, possèdent des propriétés intéressantes, en l'occurrence une résistance améliorée au fendillement par contrainte et une bonne tenue à basse température.

Par conséquent, ils se prêtent à un usage dans l'industrie automobile en raison de leur résistance à l'essence.

Les cocondensats séquencés qui peuvent être obtenus selon l'invention, peuvent être traités pour recevoir une quelconque forme, par extrusion par exemple pour être transformés en films, en semi-finis, en tuyaux souples et en coffrets.

Avant de transformer les cocondensats qui peuvent être

obtenus selon l'invention, il est encore possible de leur ajouter les additifs usuels pour les polycarbonates tels que par exemple des thermostabilisateurs (phosphites) et des stabilisateurs aux U.V. (benzotriazoles), mais également les additifs usuels pour les polyisobutylènes tels que par exemple des phénols présentant un empêchement stérique, dans les quantités habituelles respectivement pour les polycarbonates et les polyisobutylènes, soit 0,1 à 2 % en poids.

En outre, les cocondensats séquencés de polycarbonate-polyisobutylène qu'il est possible d'obtenir avec le procédé selon l'invention, peuvent encore être additionnés de polyisobutylènes inertes pour produire une nouvelle modification.

De ce fait, l'invention a également pour objet des mélanges à base de

A) 75-99 % en poids, de préférence 85-97 % en poids des cocondensats séquencés de polycarbonate-polyisobutylène pouvant être obtenus selon l'invention et

B) 1-25 % en poids, de préférence 3-15 % en poids de polyisobutylènes inertes.

Les polyisobutylènes selon le composant B) de la présente invention sont des polymères cationiques d'oléfines et éventuellement, de diènes dont la teneur en isobutylène est de 85 % au moins. Les polyisobutylènes sont décrits à la rubrique "Polyisobutylene", page 3539, tome 5, in Römpp Chemie Lexikon, 9ème édition, 1992, Georg Thieme Verlag. La masse molaire des polyisobutylènes à mettre en oeuvre selon l'invention va de 1 000 à 5 000 000, de préférence de 10 000 à 1 200 000 g/mol. Elle est obtenue

par dispersion de lumière.

Les diènes pouvant servir de comonomères à l'isobutylène sont par exemple le butadiène, l'isoprène, le 2-chloroprène-(1,4), le 2-bromobutadiène-(1,3), le pentadiène, l'hexadiène, le 2-éthylbutadiène-(1,3), le 2-propylbutadiène-(1,3), le 2-phénylbutadiène-(1,3), le 2-méthylpentadiène-(1,3) ou le 3-propylhexadiène. D'autres comonomères oléfiniques adéquats sont le styrolène, l'α-méthylstyrolène, le m/p-méthylstyrolène ou le divinylbenzène.

Ces mélanges sont eux aussi préparés par fusion à des températures de 220 à 380 °C.

En ce qui concerne l'isolement, la transformation et les possibilités de mise en oeuvre industrielle de ces mélanges selon l'invention, on se reportera aux détails donnés ci-avant sur les cocondensats séquencés de polycarbonate-polyisobutylène qui peuvent être obtenus selon l'invention.

Exemple 1

On dissout 100 g d'un polyisobutylène téléchélique, bifonctionnel pour l'essentiel, à groupe terminal méthylamino, possédant un nombre de NH égal à 29 et pouvant être obtenu selon l'exemple 5 de la publication DE-OS 4 122 655 ou du brevet US-PS 5 274 182 dans 900 g de chlorobenzène et 1 900 g d'un homopolycarbonate à base de 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane de η_{rel} égal à 1,28 (mesuré dans CH_2Cl_2 à 25 °C et à une concentration de 0,5 g dans 100 ml de CH_2Cl_2), dans un mélange de 3 l de chlorobenzène et de 8 l de CH_2Cl_2, puis les solutions sont mélangées et évaporées à 280 °C dans l'extrudeuse d'évaporation (ZSK 32 à dôme sous

vide). Le polycarbonate modifié obtenu a les propriétés suivantes: transition cassure ductile-rupture de fragilité à -20 °C lors de l'essai sur entaille. Une barre de 80 x 10 x 4 mm est tendue avec application d'un allongement de 0,6 % sur les fibres périphériques, puis exposé pendant 2 min à un mélange isooctane/toluène 1:1. L'essai ne révèle aucun fendillement. Le composé a une couleur brun clair-brun.

Revendications

1. Procédé pour préparer des cocondensats séquencés de polycarbonate-polyisobutylène à partir de polycarbonates thermoplastiques et de polyisobutylènes réactifs, caractérisé en ce que des polycarbonates thermoplastiques de poids moléculaires moyens en poids $\overline{M}_w$ (obtenus par chromatographie par perméation du gel) de 8 000 à 200 000 et des polyisobutylènes réactifs de $\overline{M}_n$ (poids moléculaires moyens en nombre obtenus par chromatographie par perméation du gel ou analyse des groupes terminaux) de 800 à 12 000 sont mélangés et fondus dans des appareils adéquats à des températures de 220 à 380 °C pendant une période comprise entre 0,5 minute et 20 minutes, ou sont mélangés par dissolution des partenaires réactionnels dans des solvants adéquats, à des températures comprises entre 15 et 200 °C, les solvants étant évaporés dans l'extrudeuse d'évaporation et le mélange obtenu fondu à des températures de 220 à 380 °C pendant une période comprise entre 0,5 minute et 20 minutes.

2. Mélanges à base de

A) 75-99 % en poids, de préférence 85-97 % en poids de cocondensats séquencés de polycarbonate-polyisobutylène qui peuvent être obtenus selon la revendication 1, et

B) 1-25 % en poids, de préférence 3-15 % en poids, de polyisobutylènes inertes.

Numero de la demande nationale

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2 de la loi belge sur les brevets d'invention du 28 mars 1984

BO 5613
BE 9500499

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,A	EP 0 305 718 A (GEN ELECTRIC) * revendications 12,13 * * exemples 1-6 * ---	1	C08G81/02 C08L69/00 C08G64/18 C08L23/22
A	EP 0 258 689 A (BAYER AG) * revendications 1,2 * ---	1	C08F8/00
A	EP 0 580 991 A (BRIDGESTONE CORPORATION) * revendications 1,2 * -----	1	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)

C08G
C08F
C08L

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
11 décembre 1997	Niaounakis, M

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BO 5613
BE 9500499

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11-12-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0305718 A	08-03-89	US 4845158 A	04-07-89
		DE 3884532 D	04-11-93
		DE 3884532 T	28-04-94
		JP 1103605 A	20-04-89
		US 4994526 A	19-02-91
		US 5041502 A	20-08-91
EP 0258689 A	09-03-88	DE 3628258 A	25-02-88
		CA 1303268 A	09-06-92
		DE 3773450 A	07-11-91
		JP 63051452 A	04-03-88
		US 4912165 A	27-03-90
EP 580991 A	02-02-94	BR 9302689 A	08-02-94
		CA 2099338 A	30-12-93
		JP 6065420 A	08-03-94
		MX 9303830 A	31-01-94
		US 5385459 A	31-01-95
		US 5527170 A	18-06-96
		US 5593701 A	14-01-97

EPO FORM P0463