

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 647 794

②1 N° d'enregistrement national :

89 07327

⑤1 Int Cl⁵ : C 08 F 4/46, 4/50, 2/06; C 08 F 20/14, 20/18.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 2 juin 1989.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 49 du 7 décembre 1990.

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

⑦1 Demandeur(s) : *Société anonyme dite : NORSOLOR.* —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Philippe Teyssie ; Roger Fayt ; Sunil K.
Varshney.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Chaillot.

⑤4 Procédé et système d'amorçage de polymérisation anionique de (méth)acrylates.

⑤7 Ce système d'amorçage de la polymérisation anionique de (méth)acrylates comprend au moins un amorceur de formule R-M (I) dans laquelle M désigne un métal choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux et R désigne un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant de 2 à 6 atomes de carbone ou un radical aryle ou un radical arylalkyle. Il est caractérisé par le fait qu'il comprend en outre au moins un dérivé organique d'un métal alcalin, à la condition que ce dérivé organique ne soit ni un alcoolate ni un ester d'acide carboxylique substitué en position α par ledit métal.

Application à la polymérisation anionique des (méth)acrylates.

FR 2 647 794 - A1

PROCEDE ET SYSTEME D'AMORCAGE DE POLYMERISATION ANIONIQUE DE
(METH)ACRYLATES

La présente invention est relative à un procédé de polymérisation de monomères acryliques et éventuellement de co-monomères non acryliques à l'aide d'agents initiateurs ou amorceurs de polymérisation de formule :



dans laquelle M désigne un métal choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux et R désigne un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant 2 à 6 atomes de carbone ou un radical aryle.

On connaît des procédés de polymérisation de monomères acryliques ou méthacryliques, tels que des acrylates et méthacrylates d'alkyle, ainsi que des procédés de copolymérisation de tels monomères acryliques ou méthacryliques ainsi que de co-monomères non acryliques, en présence de divers agents initiateurs ou amorceurs de polymérisation, notamment ceux de formule (I) donnée plus haut, comme le sec.-butyl-lithium et d'autres agents initiateurs, comme les alcoolates tertiaires de lithium.

Il est également connu par la demande de brevet EP-A-185 641 d'utiliser dans les réactions de polymérisation de monomères acryliques et méthacryliques, ainsi que dans les réactions de copolymérisation de tels monomères et de co-monomères non-acryliques, des co-catalyseurs ou additifs constitués de sels de métal alcalin ou alcalino-terreux, de préférence des halogènes d'un tel métal. Ces co-catalyseurs permettent d'éviter des réactions secondaires et permettent d'obtenir des polymères d'indice de polydispersité (rapport M_w/M_n) très bas.

Toutefois, deux problèmes restent à résoudre dans ces procédés : d'une part, celui de la cinétique réactionnelle et, d'autre part, celui du contrôle de la masse moléculaire des polymères. En effet, l'utilisation

d'un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux diminue la réactivité de l'agent initiateur, ce qui peut être préjudiciable à la productivité du procédé par le biais d'un allongement de la durée nécessaire pour une conversion totale du monomère. Par ailleurs, dans le cas où le monomère acrylique est le méthacrylate de méthyle, ces procédés connus permettent facilement d'obtenir des polymères de masse moléculaire élevée. Par contre, ils semblent mal adaptés à l'obtention de polymères ou copolymères comportant une séquence polyméthacrylate de méthyle dont la masse moléculaire moyenne en nombre est par exemple inférieure à 35 000.

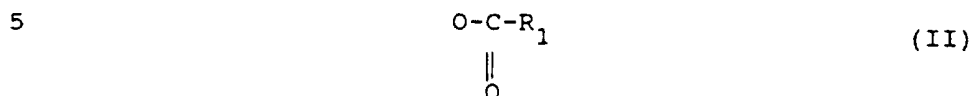
La présente invention est basée sur la découverte surprenante que, pour résoudre au moins l'un des problèmes évoqués ci-dessus, il est avantageux d'effectuer la polymérisation de monomères acryliques ou méthacryliques, le cas échéant avec des co-monomères non-acryliques, à l'aide d'un catalyseur de formule (I) donnée plus haut, en utilisant un co-catalyseur ou additif constitué d'un dérivé organique d'un métal alcalin, à la condition que ce dérivé organique ne soit ni un alcoolate ni un ester d'acide carboxylique substitué en position α par ledit métal.

Ainsi, un premier objet de la présente invention consiste en un système d'amorçage de la polymérisation anionique de (méth)acrylates comprenant au moins un amorceur de formule R-M (I) dans laquelle M désigne un métal choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux et R désigne un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant de 2 à 6 atomes de carbone ou un radical aryle ou un radical arylalkyle, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un dérivé organique d'un métal alcalin, à la condition que ce dérivé organique ne soit ni un alcoolate ni un ester d'acide carboxylique substitué en position α par ledit métal.

Parmi les dérivés organiques de métal alcalin utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut

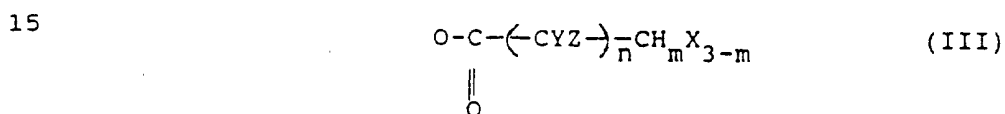
citer notamment les dérivés dans lesquels le métal alcalin est associé à un groupe choisi parmi :

(A) les groupes de formule :



10 dans laquelle R_1 est un radical alkyle linéaire ou ramifié possédant de 1 à 20 atomes de carbone, ou bien un radical cycloalkyle possédant de 3 à 20 atomes de carbone, ou encore un radical aryle possédant de 6 à 14 atomes de carbone,

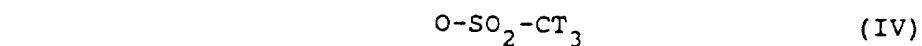
(B) les groupes de formule :



dans laquelle :

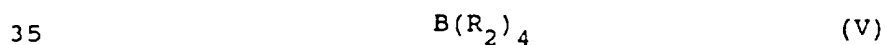
- 20
- Y et Z, identiques ou différents l'un de l'autre, sont choisis parmi l'atome d'hydrogène et les atomes d'halogène ;
 - n est un nombre entier allant de 0 à 4,
 - X est un atome d'halogène, et
 - m est un nombre entier allant de 0 à 2,
- 25

(C) les groupes de formule :



dans laquelle T est choisi parmi l'atome d'hydrogène et les atomes d'halogène, et

(D) les groupes de formule :



dans laquelle R_2 est choisi parmi l'atome d'hydrogène et les radicaux alkyle et aryle.

Des exemples de groupes de formule (II) sont les groupes acétate, propionate et benzoate. Des exemples de groupes de formule (III) sont les groupes α -bromoacétate et trifluoroacétate. Des exemples de groupes de formule (IV) sont les groupes trifluorométhane sulfonique et méthanesulfonique. Des exemples de groupes (V) sont les groupes borohydrure et tétraphénylborure.

Le rapport molaire du dérivé organique de métal alcalin à l'amorceur dans le système d'amorçage selon l'invention peut varier dans des limites très larges. Toutefois, l'obtention de résultats spécifiques dans la polymérisation des (méth)acrylates est généralement subordonnée à la sélection d'un rapport molaire compris entre 0,3 environ et 15 environ, quoique des quantités supérieures de dérivé organique ne puissent être nuisibles. En vue de la résolution des problèmes auxquels s'adresse la présente invention, la quantité de dérivé organique doit être suffisante pour permettre la formation d'un complexe avec le centre actif de polymérisation et, de la sorte, pour stabiliser ce dernier.

Un second objet de la présente invention consiste en un procédé de polymérisation de (méth)acrylates et éventuellement de co-monomères vinyliques à l'aide d'au moins un amorceur de formule $R - M$ (I) dans laquelle M désigne un métal choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux et R désigne un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant 2 à 6 atomes de carbone ou un radical aryle ou un radical arylalkyle, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en présence en outre d'au moins un dérivé organique d'un métal alcalin, à la condition que ce dérivé organique ne soit ni un alcoolate ni un ester d'acide carboxylique substitué en position α par ledit métal.

L'amorceur de formule (I) et le dérivé organique

de métal alcalin forment ensemble un système d'amorçage de polymérisation conforme au premier objet de la présente invention et pour lequel on se reportera à la description détaillée ci-dessus.

5 Des amorceurs de formule R-M (I) qui peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention sont notamment le diphénylméthylsodium, le diphénylméthylpotassium et le 1,4-disodio-1,1,4,4-tétraphénylbutane, l' α' -méthylstyril-lithium, le diphénylméthyllithium, le sec-butyllithium, le 10 n-butyllithium, le naphthalène sodium, le 1,1-diphényl-3-méthylpentyllithium et le 1,1-diphényl hexyllithium.

Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux pour l'obtention de polyacrylates tertiaires par polymérisation directe, ainsi que pour l'obtention de 15 copolymères à blocs comportant une séquence de polyacrylate tertiaire associée à une séquence de polyméthacrylate.

Les acrylates tertiaires pouvant être soumis au procédé de polymérisation selon l'invention sont notamment les acrylates d'alkyle tertiaire dont le groupe alkyle 20 contient de 4 à 10 atomes de carbone, plus particulièrement l'acrylate de tertio-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle et l'acrylate de 3,5,5-triméthylhexyle.

Le procédé selon l'invention est également avantageux pour la polymérisation du méthacrylate de 25 méthyle, du méthacrylate d'éthyle, du méthacrylate de tertio-butyle et de leurs homologues, ainsi que pour l'obtention de copolymères à blocs comportant une séquence de polyméthacrylate associée à une séquence polymère dérivée d'un co-monomère non-acrylique.

30 Comme comonomère non-acrylique, on utilise avantageusement, dans le procédé suivant l'invention, un comonomère vinylique tel que par exemple le butadiène, l'isoprène, le styrène, le vinylnaphthalène, la vinyl-2-pyridine, la vinyl-4-pyridine, l'alphaméthylstyrène et le 35 tertio-butylstyrène.

Dans le procédé suivant l'invention, la proportion

d'alcoolate alcalin utilisé peut varier fortement par rapport à l'amorceur. Comme on le comprend aisément, cette proportion dépend de l'amorceur choisi, du (méth)acrylate polymérisé et du comonomère non-acrylique, et peut être déterminée facilement en fonction de l'objectif visé.

Dans le procédé suivant l'invention, la polymérisation ou copolymérisation s'effectue de préférence en l'absence d'humidité et d'oxygène, et en présence d'au moins un solvant choisi de préférence parmi les solvants aromatiques, tels que benzène et toluène, ou bien le tétrahydrofurane, le diglyme, le tétraglyme, l'ortho-terphényle, le biphényle, la décaline ou encore la tétraline.

La température de polymérisation peut varier entre -80° et 0°C environ.

Le procédé selon l'invention permet de préparer avec une bonne cinétique toute une gamme de polymères comprenant au moins une séquence d'acrylate d'alkyle tertiaire, le groupe alkyle possédant de 4 à 10 atomes de carbone, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 20 000 environ et un indice de polydispersité des masses moléculaires (défini comme le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids à la masse moléculaire moyenne en nombre), et déterminé par chromatographie d'exclusion généralement compris entre 1,2 et 4 environ.

Le procédé selon l'invention permet également de préparer toute une gamme de polyméthacrylates, tels que définis précédemment, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 7000 et 35 000 et un indice de polydispersité des masses moléculaires, défini et déterminé comme précédemment, généralement compris entre 1,05 et 1,9 environ.

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

Dans tous ces exemples, la chromatographie

d'exclusion a été effectuée en utilisant un appareil WATERS GPC 501 équipé de deux colonnes linéaires, avec le tétrahydrofurane comme éluant à un débit de 1 ml/min. Les masses moléculaires moyennes en nombre ont été déterminées
5 au moyen d'un osmomètre à membrane HP 502.

EXEMPLE 1

Dans un ballon préalablement séché et sous atmosphère d'azote, on introduit $0,7 \times 10^{-3}$ mole de
10 tétraphénylborure de sodium préalablement purifié puis conservé sous atmosphère inerte en l'absence de lumière. On y ajoute 100 ml de tétrahydrofurane préséché et, sous agitation, au goutte à goutte, $1,23 \cdot 10^{-3}$ mole de
15 sec-butyllithium en solution dans le toluène. On porte le mélange à la température de -78°C au moyen d'un mélange d'acétone et de carboglace puis on ajoute, toujours à -78°C une solution comprenant 0,081 mole d'acrylate de 2-éthylhexyle dans le toluène, ledit acrylate ayant été préalablement agité sur hydrure de calcium pendant 48 heures,
20 distillé puis traité sur fluorényllithium jusqu'à apparition d'une couleur jaune persistante et enfin distillé sur triéthylaluminium immédiatement avant la polymérisation.

On arrête la réaction après 4 heures par addition de 5 ml de méthanol, après quoi on chasse le solvant. On
25 obtient le polyacrylate de 2-éthylhexyle avec un rendement de 73%. L'analyse du polymère par chromatographie d'exclusion indique une masse moléculaire moyenne en nombre égale à 1650.

EXEMPLE 2

On reproduit l'expérience de l'exemple 1 en remplaçant le sec-butyllithium par $0,9 \cdot 10^{-3}$ mole de
35 naphthalène sodium et en utilisant $0,67 \cdot 10^{-3}$ mole de tétraphénylborure de sodium et 17 g d'acrylate de 2-éthylhexyle. Après 4 heures de réaction, on obtient le polyacrylate de 2-éthylhexyle avec un rendement de 100%.

L'analyse du polymère par chromatographie d'exclusion montre les caractéristiques suivantes :

$$M_n = 10\ 200 \qquad M_w/M_n = 3,1$$

5

EXEMPLE 3

On reproduit la procédure expérimentale de l'exemple 1 tout en modifiant les ingrédients comme suit :

10 \backslash -méthylstyryllithium = 10^{-3} mole
 tétraphénylborure de sodium = $2 \cdot 10^{-3}$ mole
 monomère = 10 g d'acrylate de tertiobutyle.

Après 15 minutes de réaction, on obtient avec un rendement de 93% un polyacrylate de tertiobutyle possédant les caractéristiques suivantes :

15

$$M_n = 17\ 000 \qquad M_w/M_n = 3,9$$

EXEMPLE 4

20 On reproduit la procédure expérimentale de l'exemple 1 tout en modifiant les ingrédients comme suit :

diphényl méthyllithium = $0,4 \cdot 10^{-3}$ mole
 tétraphénylborure de lithium = $0,4 \cdot 10^{-3}$ mole
 acrylate de 3,5,5-triméthylhexyle = 10 g.

25 Après 4 heures de réaction, on obtient un polymère possédant les caractéristiques suivantes :

$$M_n = 1050 \qquad M_w/M_n = 1,3$$

EXEMPLE 5

30 On reproduit la procédure expérimentale de l'exemple 1 tout en modifiant les ingrédients comme suit :

α -méthylstyryllithium = $0,46 \times 10^{-3}$ mole
 trifluorosulfonate de lithium = $0,92 \times 10^{-3}$ mole
 méthacrylate de méthyle = 4,7 g

35

Après 15 minutes de réaction, on obtient avec un

rendement de 100% un polyméthacrylate de méthyle possédant les caractéristiques suivantes :

$$M_n = 33\ 000 \qquad M_w/M_n = 1,1$$

5

EXEMPLE 6

On reproduit la procédure expérimentale de l'exemple 1 tout en modifiant les ingrédients comme suit :

10	✓ -méthylstyryllithium	= 0,46 x 10 ⁻³ mole
	trifluoroacétate de lithium	= 0,92 x 10 ⁻³ mole
	méthacrylate de méthyle	= 1,7 g

Après 15 minutes de réaction, on obtient avec un rendement de 91% un polyméthacrylate de méthyle possédant les caractéristiques suivantes :

15

$$M_n = 7000 \qquad M_w/M_n = 1,3$$

EXEMPLE 7

En reproduisant l'expérience de l'exemple 5, à l'exception de la température de polymérisation portée à -40°C, on obtient avec un rendement de 100% un polyméthacrylate de méthyle possédant les caractéristiques suivantes :

25	$M_n = 16\ 500$	$M_w/M_n = 1,3$
----	-----------------	-----------------

EXEMPLE 8

En reproduisant l'expérience de l'exemple 6, à l'exception de la température de polymérisation portée à -40°C, on obtient avec un rendement de 81% un polyméthacrylate de méthyle possédant les caractéristiques suivantes :

35

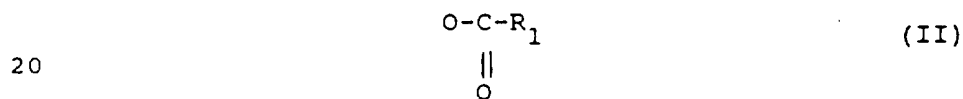
$$M_n = 10\ 500 \qquad M_w/M_n = 1,5.$$

REVENDEICATIONS

1 - Système d'amorçage de la polymérisation anionique de (méth)acrylates comprenant au moins un amorceur de formule R-M (I) dans laquelle M désigne un métal choisi
 5 parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux et R désigne un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant de 2 à 6 atomes de carbone ou un radical aryle ou un radical arylalkyle, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un dérivé organique d'un métal alcalin, à la condition
 10 que ce dérivé organique ne soit ni un alcoolate ni un ester d'acide carboxylique substitué en position α par ledit métal.

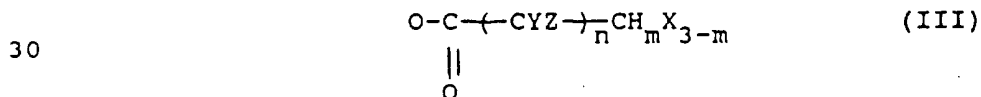
2 - Système d'amorçage selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dérivé organique est un composé
 15 dans lequel le métal alcalin est associé à un groupe choisi parmi :

(A) les groupes de formule :



dans laquelle R_1 est un radical alkyle linéaire ou ramifié possédant de 1 à 20 atomes de carbone, ou bien un radical cycloalkyle possédant de 3 à 20 atomes de carbone, ou encore
 25 un radical aryle possédant de 6 à 14 atomes de carbone,

(B) les groupes de formule :



dans laquelle :

- Y et Z, identiques ou différents l'un de l'autre, sont choisis parmi l'atome d'hydrogène et les atomes
 35 d'halogène ;
- n est un nombre entier allant de 0 à 4,

- X est un atome d'halogène, et
- m est un nombre entier allant de 0 à 2,

(C) les groupes de formule :

5



dans laquelle T est choisi parmi l'atome d'hydrogène et les atomes d'halogène, et

10

(D) les groupes de formule :



dans laquelle R₂ est choisi parmi l'atome d'hydrogène et les radicaux alkyle et aryle.

15

3 - Système d'amorçage selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la proportion molaire de dérivé organique de métal alcalin vis-à-vis de l'amorceur est au moins égale à 0,3 et au plus égale à 15.

20

4 - Système d'amorçage selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le groupe auquel est associé le métal alcalin est choisi parmi les groupes acétate, propionate, benzoate, α -bromoacétate, trifluoroacétate, méthane sulfonique, trifluorométhane sulfonique, borohydrure et tétraphénylborure.

25

5 - Procédé de polymérisation de (méth)acrylates et éventuellement de comonomères vinyliques à l'aide d'au moins un amorceur de formule R-M (I) dans laquelle M désigne un métal choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux et R désigne un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée contenant 2 à 6 atomes de carbone ou un radical aryle ou un radical arylalkyle, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en présence d'un système d'amorçage conforme à l'une des revendications 1 à 4.

30

35

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on effectue la polymérisation à une température entre -80°C et 0°C.

7 - Procédé selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en présence d'au moins un solvant.

5 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant est le tétrahydrofuranne.

9 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le solvant est le toluène.

10 10 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que le (méth)acrylate est choisi parmi le méthacrylate de méthyle et les acrylates d'alkyle tertiaire.

15

20

25

30

35