ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

N° 895.533

Classif. Internat. : C08F

Mis en lecture le: 02 -05- 1983

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

Vu le procès-verbal dressé le 4 janvier *19* 83 *à* 14 *h.* 30

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — *Il est délivré à* la Sté dite : ASHLAND OIL INC. Ashland, Kentucky (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles,

T. 39 - D

un brevet d'invention pour: Polymères contenant un groupe anhydride, dérivés d'un anhydride succinique substitué par un groupement oléfine,

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

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

Bruxelles, le 31 janvier 198 3

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

848533

La Société dite: ASHLAND OIL,INC.

à Ashland, Kentucky

(Etats-Unis d'Amérique)

-:-

"Polymères contenant un groupe anhydride, dérivés d'un anhydride succinique substitué par un groupement oléfine"

4178

898503

Polymères contenant un groupe anhydride, dérivés d'un anhydride succinique substitué par un groupement oléfine.

La présente invention a trait à un polymère contenant un groupement anhydride succinique.

Elle a particulièrement trait à un polymère qui contient un groupement anhydride succinique dans lequel ce groupement anhydride succinique ne fait pas partie du squelette du polymère.

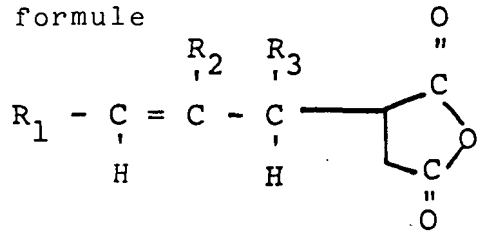
Cette invention a plus particulièrement trait à un polymère formé à partir d'un anhydride succinique substitué par un groupement oléfine dans lequel la portion oléfine est reliée par une double liaison à un ou plusieurs monomères vinyliques de façon à obtenir un copolymère ou un terpolymère dans lequel le groupement anhydride succinique ne fait pas partie du squelette du polymère, mais est plutôt attaché au polymère par une chaîne alcoylique qui relie la seconde ou la troisième position du noyau de l'anhydride succinique au squelette polymère.

Des polymères qui contiennent un groupement anhydride succinique sont bien connus. Ces polymères sont en général obtenus par réaction de l'anhydride maléique avec un deuxième monomère vinylique, en présence d'un catalyseur de polymérisation à radical libre. Dans une telle réaction, la double liaison de l'anhydride maléique réagit avec la double liaison du second monomère vinylique. On obtient ainsi un polymère contenant le radical anhydride succinique, et dans lequel les atomes de carbone en deuxième et troisième position du groupe anhydride succinique sont directement attachés à d'autres radicaux monomères. De telles compositions sont utiles comme agents de condensation pour résines époxy, détartrants de chaudières, composants de détergents, épaississants et additifs pour revêtements, adhésifs, résines échangeuses d'ions, ainsi que résines solubles dans l'eau, pour nommer quelques unes de leurs applications possibles. Pour différentes applications, les polymères contenant des

groupements anhydride connus d'après l'état de la technique, ne sont pas ou peu efficaces, car le groupement anhydride succiques fait partie du squelette du polymère. Ainsi, l'anhydride est physiquement masqué ou ses propriétés sont affaiblies ou d'autres groupements présents dans le squelette du polymère interfèrent avec les réactions du groupe anhydride. De plus, ces polymères ont tendance à être moins flexible et moins soluble dans les solvants organiques communs que cela serait souhaitable. Ceci est particulièrement désavantageux lorsque le polymère est utilisé comme partie d'une composition de revêtement ou comme agent de condensation pour résines époxy.

C'est pourquoi l'un des objets de la présente invention est la production d'un polymère qui contient des groupements anhydride succinique et dans lequel ces groupements anhydride succinique ne font pas partie du squelette du polymère.

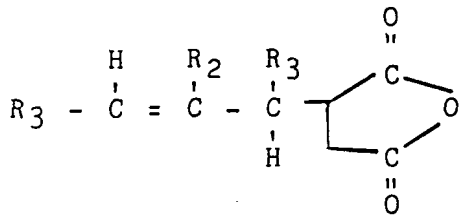
Les anhydrides succiniques substitués par un groupement oléfine sont bien connus. La présente invention a pour objet un copolymère comprenant le produit de la polymérisation par addition, initiée par un radical libre, d'un premier monomère de formule



dans laquelle R_1, R_2 et R_3 représentent chacun H, un groupement alcoyle substitué ou non ou un groupement aroyle substitué ou non, avec un second monomère vinylique choisi dans le groupe constitué par l'anhydride maléique, le maléimide et les maléimides substitués.

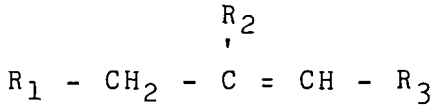
Dans tout le texte de le présente invention, R_1, R_2 et R_3 garderont la même signification: H, un groupe alcoyle substitué ou non ou un groupe aroyle substitué ou non, à l'exclusion de groupes qui interféreraient avec l'étape de polymérisation décrite ci-après ou qui réagiraient avec le groupement anhydride lors de la formation de l'anhydride

succinique substitué par un groupement oléfine ou durant l'étape de polymérisation. Les groupements connus pour réagir avec le groupement anhydride comprennent les groupes hydroxyle, thiol, époxy ainsi que les amines primaires et secondaires. Ceci est réalisé par la réaction d'un anhydride succinique, substitué par un groupement oléfine, de formule:



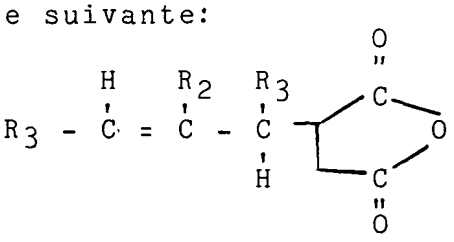
dans laquelle R_1, R_2 et R_3 ont la signification indiquée ci-dessus, avec un monomère vinylique tel que l'anhydride maléique ou le styrène en présence d'un catalyseur à radical libre. Le polymère ainsi formé contient des groupements anhydride succinique qui ne font pas partie du squelette du polymère.

Les composés de la présente invention peuvent être obtenus par la réaction de l'anhydride maléique avec une oléfine ayant la formule suivante:



Cette réaction est en général effectué dans un solvant aromatique, à 220°C, pendant une durée de 20 heures.

Pour obtenir le polymère de la présente invention, on fait réagir l'anhydride succinique substitué par un groupement oléfine de la formule suivante:



avec un ou plusieurs monomères vinyliques qui sont capables de subir une polymérisation par addition. Ces monomères vinyliques comprennent l'anhydride maléique, les maléides substitués ou non, le styrène, l'acétate de vinyle, des éthers alcoyliques de vinyle et des oléfines. Il faut ex-

clure en particulier les monomères contenant un groupe fonctionnel capable de réagir avec le groupe anhydride, tel un groupe hydroxyle, thiol, époxy, et des groupes amine primaires et secondaires.

Les anhydrides succiniques substitués par un groupement oléfine peuvent être copolymérisés avec d'autres monomères vinyliques par les méthodes faisant appel à des polymérisations en masse, en solution, en suspension ou en émulsion. Ces monomères ne peuvent pas être facilement homopolymérisés. C'est pourquoi, il est préférable de fabriquer des copolymères et des terpolymères contenant le groupe anhydride succinique substitué par un groupement oléfine.

La polymérisation par addition de l'anhydride succinique substitué par un groupement oléfine avec un autre monomère vinylique est effectuée en présence d'un initiateur de polymérisation. Les initiateurs utilisables comprennent les peroxydes organiques, tels l'hydroperoxyde de tert-butyle, le peroxyde de di-tert-butyle, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxyde de di-cumyle, le peroxyde de benzoyle et les produits semblables. Les composés organiques peroxygénés, tels le peracétate de tert-butyle, le perbenzoate de tert-butyle, le perphthalate de di-tert-butyle peuvent également être utilisés ainsi que le 2, 2'-azodiisobutyronitrile.

On ne peut utiliser pour cette polymérisation les catalyseurs du type Ziegler. Ce sont des catalyseurs obtenus par réaction d'un composé d'un métal de transition choisi dans le groupe IV et VIII du tableau périodique, avec un hydrure d'alcoyle, ou un composé d'un métal des groupes I-III, tel par exemple le produit de la réaction d'un alcoyle aluminium avec le tetrachlorure de titane. De tels catalyseurs forment des liaisons irréversibles avec le groupement anhydride et sont rapidement désactivés.

La polymérisation selon la présente invention est effectuée en chauffant le mélange d'anhydride succinique substitué par un groupement oléfine et des autres monomères vinyli-

ques à une température comprise entre 50°C et 150°C jusqu'à complète polymérisation. Elle peut être effectuée en présence de 0,01% à 5%, de préférence de 0,5% à 3%, d'un initiateur approprié à radical libre du type décrit précédemment. Cette réaction peut être effectuée en présence d'un solvant inerte approprié qui reflue dans l'intervalle de température désirée, tels le xylène, le toluène et le benzène. On peut aussi utiliser un monomère vinylique liquide tel le styrène, en tant que solvant. Afin d'empêcher l'oxydation des monomères respectifs, cette réaction est de préférence effectuée en atmosphère inerte, par exemple dans l'hélium ou, de préférence, dans l'azote. Cette réaction sera mieux comprise grâce aux exemples suivants.

Exemple I

Copolymère d'anhydride succinique d'isobuténYle et d'anhydride maléique.

Un mélange de 308 grammes d'anhydride succinique d'isobutényle, de 198 grammes d'anhydride maléique, ainsi que de 10 grammes de peroxyde de di-tert butyle et de 330 grammes de xylène est placé dans un récipient équipé avec un agitateur, une entrée d'azote, un thermomètre et un condensateur. Le mélange est chauffé sous agitation et sous atmosphère d'azote jusqu'à une température entre 145 et 147°C, et maintenu à cette température pendant deux heures. On ajoute d'abord 1 g de peroxyde de di-tert butyle et on chauffe encore le mélange pendant deux heures. Puis on ajoute encore 1 g de peroxyde de di-tert butyle et on chauffe encore deux heures. Puis on refroidit le mélange de réaction et le polymère qui a précipité durant la réaction est sorti du milieu réactionnel. On ajoute 3 g de peroxyde de di-tert butyle dans 12 g de xylène à la solution de xylène, et on rechauffe la solution jusqu'à atteindre une température entre 145 et 147°C qu'on maintient à cette température pendant quatre heures. Ce mélange est ensuite refroidi et le polymère solide qui s'est formé est recueilli et ajouté au polymère recueilli précédemment dans un réacteur avec du xylène frais. On chauffe ce polymère à une température entre 70 et 80°C pendant six heures.

Après refroidissement, on filtre le polymère, on le broie et on le séche. Le rendement en polymère est de 407 g (80%). Le poids moléculaire moyen déterminé par osmométrie à pression de vapeur, dans l'acétone à 30° C, est de 800-850.

Exemple II

Terpolymère d'anhydride succinique d'isobuténylé, d'anhydride maléique et de styrène.

Comme décrit précédemment, un mélange de 30 g d'anhydride succinique d'isobuténylé, de 19,1 g d'anhydride maléique et de 0,51 g de 2,2'-asodiisobutyronitryle est agité et chauffé sous atmosphère d'azote à une température de 75-80°C. Après deux heures, on ajoute 7,2 g de styrène dans 7,2 g de xylène aux produits présents dans le réacteur. Après addition de la solution de styrène, le mélange réactionnel est encore chauffé pendant une heure à 78°C. Le polymère qui précipite est récolté, dissous dans l'acétone et reprécipité dans l'éther de diéthyle. On obtient 42,2 g (75%) de terpolymère.

Exemple III

Copolymère d'anhydride allylsuccinique et de N-phényl-maléimide.

On dissout un mélange de 5,0 g d'anhydride allylsuccinique, de 6,18 g de N-phénylmaléimide, de 0,34 g de perbenzoate de tert-butyle dans 2,51 g d'acide acétique et 0,28 g d'anhydride acétique. Le mélange est chauffé à 120°C sous atmosphère d'azote et maintenu ainsi à cette température, pendant deux heures. On ajoute ensuite une solution de 0,22 g de perbenzoate de tert-butyle dissous dans 2,51 g d'acide acétique et 0,28 g d'anhydride acétique. On chauffe encore pendant cinq heures le mélange de polymérisation. Après refroidissement, le mélange réactionnel se solidifie. Le mélange solide est dissous dans l'acétone et précipité dans l'éther de diéthyle. On obtient 8,9 g (80%) de copolymère.

Exemple IV

Copolymère d'anhydride succinique d'isobuténylé et de

N-phénylmaléimide.

On mélange 55.0 g d'anhydride succinique d'isobuténylе, à 61,78 g de N-phénylmaléimide, à 2,33 g de 2, 2'-azodiisobutyronitrile puis on ajoute ce mélange à 32,30 g de cyclohexanone. On chauffe le mélange réactionnel sous atmosphère d'azote, à 80-82°C pendant deux heures. Puis on ajoute une solution de 2,33g de 2,2'-azodiisobutyronitrile dans 7,62 g de cyclohexanone. On continue à chauffer encore cinq heures. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi, dilué avec 60 ml d'acétone et précipité dans l'éther de diéthyle. On obtient 61,78 g (53%) de copolymère.

Les copolymères et terpolymères fabriqués selon ces quatre exemples, démontrent le progrès apporté à l'état de la technique des polymères contenant un groupement anhydride. En général ces polymères contenant un groupement anhydride sont utilisés comme agent de condensation pour résines époxy, comme détartrant pour chaudières, comme composés de détergents, comme additif pour des revêtements et des adhésifs, comme résine échangeuse d'ions et comme polymères solubles dans l'eau.

Bien que les monomères contenant des groupements anhydride connus par l'état de la technique soient utilisés pour ces applications, étant donné que les groupements anhydride dans les polymères de la présente invention ne sont pas directement attachés au squelette des polymères, les produits finals ont une tendance à être plus flexibles lorsqu'ils ont été thermodurcis ou plus réactifs ou les deux.

Agent de condensation pour résine époxy

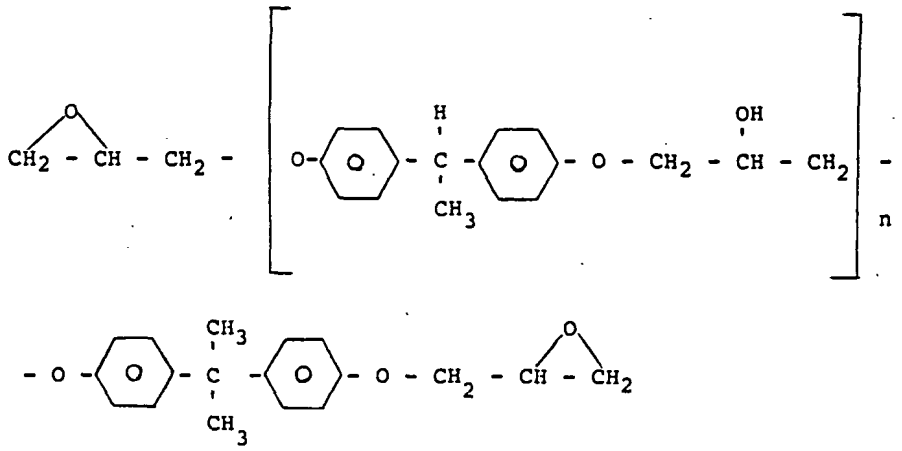
On utilise communément les anhydrides comme agent de condensation pour les résines époxy. C'est pourquoi les polymères de la présente invention sont capables de condenser les résines époxy, permettant ainsi d'obtenir d'excellents revêtements et d'excellents adhésifs. Comme le groupe anhydride est attaché à une chaîne polymère, la résine époxy thermodurcie est particulièrement solide. Mais, comme le groupement anhydride est attaché au squelette polymère grâce

à un groupement alcoyle, la résine thermodurcie est plus flexible que les résines condensées grâce à des agents de condensation de type connu contenant des anhydrides.

La proportion d'anhydride par rapport aux groupes époxy variera selon la résine époxy utilisée ainsi que selon l'agent de condensation polymère. En pratique, le rapport de l'équivalent anhydride à l'équivalent époxy a été déterminé empiriquement comme étant de 0,85/1 pour la plupart des anhydrides. On a avantage à utiliser une quantité moins grande d'anhydride lorsque ces derniers sont plus acides. Pour la plupart des résines époxy non-glycidyliques, un rapport anhydride/époxy variant entre 0,5 et 0,75/1 donne généralement les meilleurs résultats.

Une température élevée variant entre 120 et 180°C est généralement requise pour condenser une résine époxy avec un anhydride.

Pour condenser des résines époxy avec des polymères fabriqués à partir d'anhydride succinique substitué par des groupements oléfines, on dissout les polymères dans un solvant organique volatile approprié, tels l'acétone, la cyclohexénone ou le chloroforme et on ajoute la résine époxy. Si la résine époxy est plus visqueuse que ce qui était désiré, un diluant réactif tel l'éther glycidylique de butyle peut être utilisé. Après avoir mélangé la résine époxy et l'agent de condensation contenant les groupements anhydride, on évapore tout le solvant qui est présent et on augmente la température à 120 et même 180°C jusqu'à ce que la résine soit condensée. On comprendra mieux le procédé grâce aux exemples ci-dessous qui expliquent la condensation d'une résine époxy appelée Epon 828. Ces résines Epon sont un type de résine époxy produite par Shell Chemical Company. La résine Epon 828 a une structure chimique générale de formule suivante:



185-190 g de résine Epon 828 contiennent approximativement 1 équivalent gramme d'époxyde.

Exemple V

Etude de la condensation d'une résine époxy.

Le copolymère préparé comme indiqué dans l'exemple I est dissous dans un mélange 50:50 d'acétone et de cyclohexanone afin d'obtenir une solution à 50% de composants solides. 50,6 g (0,04 équivalent) de cette solution est mélangé à 3,80 g (0,02 équivalent) de résine Epon 828. Des films humides épais de trois mil sont moulés sur de l'acier laminé à froid et sur du verre. On condense ces films dans un four à air forcé chauffé à 100°F pendant 30 minutes. puis à 300°F pendant 60 minutes. Les propriétés des films condensés sont indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1

Substrat	% Non-volatiles	Dureté Sward	Test MEK 100 Rub	Adhérence (Crosshatch)	Impact De face	Impact A l'envers
Verre	64	58	Pass 100	100%		
Acier laminé à froid	64		Pass 100	100%	20	0

Exemple VI

Etude de la condensation d'une résine époxy.

Une solution de 2,3 g (0,036 équivalent) du copolymère préparé selon l'exemple I dans 1,5 g d'un mélange en poids 1:1:1 de chloroforme, cyclohexanone et acétone est mélangé à 1,72 g (0,009 équivalent) de résine Epon 828 et à 1,18 g (0,009 équivalent) d'éther glycidylique de butyle. Des films humides épais de trois mil sont moulés sur du verre et sur de l'acier laminé à froid. Ces films sont condensés dans un four à air forcé chauffé à 100°F pendant 30 minutes, puis à 300°F pendant 60 minutes. Les propriétés des films condensés sont indiquées dans le tableau 2.

Tableau 2

Substrat	% Non-volatiles	Dureté Sward	Test MEK 100 Rub	Adhérence (Crosshatch)	Impact	
					De face	A l'envers
Verre	78	26	Pass 100	100%		
Acier laminé à froid	78		Pass 100	100%	25	0

Exemple VII

Etude de la condensation d'une résine époxy.

Le terpolymère d'anhydride succinique d'isobuténylé, d'anhydride maléique et de styrène préparé selon l'exemple II est dissous dans un mélange 50:50 en poids d'acétone et de cyclohexanone afin de former une solution contenant 50% de solides. 4,0 g de cette solution de polymère est mélangé à 2,4 g de résine Epon 828. Des films humides épais de trois mil sont moulés sur du verre et sur de l'acier laminé à froid. Les films sont condensés dans un four à air forcé chauffé à 100°F pendant 30 minutes, puis à 300°F pendant 60 minutes. Les propriétés des films condensés obtenus sont indiquées dans le tableau 3.

Tableau 3

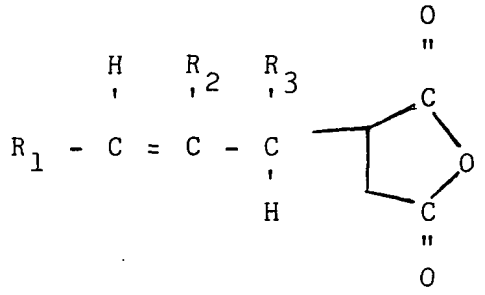
Substrat	% Non-volatiles	Test MEK 100 Rub	Adhérence (Crosshatch)	Impact	
				De face	A l'envers
Verre	69	Pass 85	100%		
Acier laminé à froid	69	Pass 100	100%	15	0

Les polymères de la présente invention sont également d'excellents détartrants pour chaudières. De plus, ces polymères sont très utiles comme résines échangeuses d'ions. Ces résines sont plus réactives que les résines connues d'après l'état de la technique car le site de réaction, c'est-à-dire le groupe anhydride, est attaché aux polymères par une chaîne latérale, ce qui est très différent de celles dans lesquelles il fait partie du squelette du polymère. Ainsi le squelette du polymère est moins susceptible d'interférer avec le groupe anhydride.

Les copolymères de la présente invention permettent également d'obtenir d'excellents composants pour des détergents lorsqu'ils sont hydrolisés. Comme ces polymères sont solubles dans l'eau, ils sont également d'excellents épaississants pour les solutions aqueuses. De plus, on peut utiliser ces polymères comme revêtement lorsqu'ils ont été réticulés, par exemple, avec une amine primaire, comme agent détartrant de chaudière, et pour le prétraitement des fibres. Les méthodes d'utilisation des polymères de la présente invention sont bien connues par les hommes de l'art des différentes techniques concernées.

REVENDICATIONS

1. Copolymère comprenant le produit de la polymérisation par addition, initiée par un radical libre, d'un premier monomère de formule



dans laquelle R_1, R_2 et R_3 représentent chacun H, un groument alcoyle substitué ou non, ou un groupement aroyle substitué ou non, avec un second monomère vinylique choisi dans le groupe constitué par l'anhydride maléique, le maléimide et les maléimides substitués.

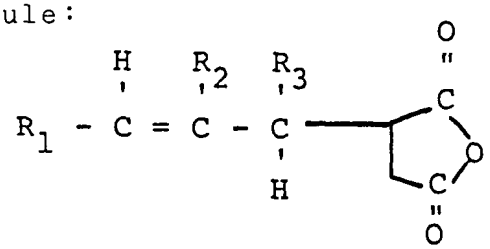
2. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le premier monomère est l'anhydride succinique d'isobuténylе.

3. Colopymère selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le second monomère est l'anhydride maléique.

4. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le second monomère est le maléimide.

5. Copolymère selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé par le fait que le premier monomère est l'anhydride succinique d'isobutényle.

6.Terpolymère selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend le produit de la polymérisation par addition, initiée par un radical libre , d'un premier monomère de formule:



898533

dans laquelle R_1, R_2 et R_3 ont la signification décrite à la revendication 1 avec, de l'anhydride maléique et du styrène.

7. Terpolymère selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le premier monomère est l'anhydride succinique d'isobutényle.

Bruxelles, le 4 janvier 1983
P.Pon. Ashland Oil, Inc.
P.Pon. CABINET BEDE,R. van Schoonbeek