

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 janvier 2008 (24.01.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/009843 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 220/18 (2006.01) C08F 297/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051649

(22) Date de dépôt international : 12 juillet 2007 (12.07.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06.53011 18 juillet 2006 (18.07.2006) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
NAVARRO, Christophe [FR/FR]; Quartier Doria,
CD 257, F-64990 Lahonce (FR). CARPENTIER,
Jean-François [FR/FR]; 5, Allée des Lilas, F-35690
Acigne (FR). LIAN, Bing [DE/DE]; Zimmer 526,
Koehlwetter Strasse 8, 52072 Aachen (DE).

(74) Mandataire : BONNEL, Claudine; ARKEMA
FRANCE, D.R.D./Département Propriété Industrielle,
420, rue d'estienne d'orves, F-92705 COLOMBES Cedex
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

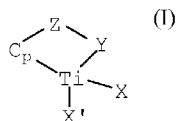
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF (METH)ACRYLIC POLYMERS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE POLYMERES (METH) ACRYLIQUES



(57) Abstract: Method for the preparation of a (meth)acrylic polymer, comprising at least one sequence S predominantly comprising at least one (meth)acrylic monomer M, by means of a titanium complex of formula (I) activated by at least one cocatalyst: characterized in that the sequence S is obtained at a polymerization temperature of >40°C, advantageously >60°C, preferably >100°C. The invention also relates to the method for fabricating a PMMA plate using the casting method consisting of: introduction of a composition to be polymerized comprising the MAM and possibly at least one comonomer which can be copolymerized with the MAM, as well as of the activated titanium complex into a casting mold, followed by placing the casting mold in a heat insulating device; and once the polymerization has been completed, the PMMA plate is removed from the casting mold.

(57) Abrégé : Procédé de préparation d'un polymère (méth)acrylique comprenant au moins une séquence S comprenant majoritairement au moins un monomère (méth)acrylique M à l'aide d'un complexe du titane de formule (I) activé par au moins un cocatalyseur: caractérisé en ce que la séquence S est obtenue à une température de polymérisation >40°C, avantageusement >60°C, de préférence >100°C. L'invention est aussi relative au procédé de fabrication d'une plaque de PMMA par le procédé coulé consistant à : introduire dans un moule une composition à polymériser comprenant le MAM et éventuellement au moins un comonomère copolymérisable avec le MAM, ainsi que le complexe de titane activé; puis à placer le moule dans une enceinte calorifugée; et une fois la polymérisation terminée, on retire du moule la plaque de PMMA.



WO 2008/009843 A2



*abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

**PROCEDE DE PREPARATION
DE POLYMERES (METH)ACRYLIQUES**

[L'objet de l'invention]

5 La présente invention est relative à un procédé de préparation d'un polymère (méth)acrylique à l'aide d'un complexe organométallique de titane. Elle est aussi relative à un procédé de préparation d'une plaque de PMMA par le procédé coulé qui utilise ce complexe de titane.

10

[Le problème technique]

Le contrôle de la polymérisation des monomères (méth)acryliques est un enjeu important pour pouvoir obtenir des polymères ayant une structure bien définie. La polymérisation anionique permet d'obtenir un tel contrôle mais il est nécessaire de travailler à des températures assez basses, comme cela est décrit par exemple dans **EP 0870780**. La polymérisation anionique de monomères (méth)acryliques permet également d'atteindre une stéréosélectivité élevée. On peut par exemple obtenir dans certaines conditions une syndiotacticité c'est-à-dire un % en triades syndiotactiques >60%, ce qui confère à un polymère méthacrylique une température de transition vitreuse élevée.

25

Un objectif important reste toutefois de produire lesdits polymères dans des conditions et avec une productivité compatibles avec un développement à l'échelle industrielle.

30

Dans le cas du procédé coulé qui est décrit plus loin, on recherche à obtenir des plaques coulées en PMMA qui présentent de bonnes performances mécaniques (rigidité, résistance,...) tout en étant aptes à être transformées par thermoformage facilement.

La Demanderesse a mis au point un procédé stéréosélectif de polymérisation de monomères (méth)acryliques qui permet de contrôler la polymérisation et qui présente une productivité élevée. Le procédé s'appuie sur l'utilisation d'un complexe de titane activé. Le procédé peut être plus particulièrement adapté au procédé coulé.

[L'art antérieur]

10 Dans **Macromolecules 2004, 37, 3092-3100**, des complexes de titane sont utilisés pour amorcer et contrôler la polymérisation de (méth)acrylates. La polymérisation est effectuée à la température ambiante.

15 Dans **Macromolecules 2005, 38, 2587-2594**, des complexes de zirconium sont utilisés pour la polymérisation de (méth)acrylates. La polymérisation est effectuée à température ambiante (23°C). Il est précisé que le complexe cationique de zirconium doit être stabilisé par des ligands
20 donneurs pour être stable à la température ambiante.

Dans **Journal of Organometallic chemistry**, 2005, Vol.690, N°26, 6263-6270, l'article intitulé « Polymerization of MAM by oscillating zirconocene catalysts, diastereomeric
25 zirconocene mixtures, and diastereospecific metallocene pairs », des complexes de zirconium sont utilisés pour la polymérisation de méthacrylate de méthyle. La polymérisation est effectuée à 25°C.

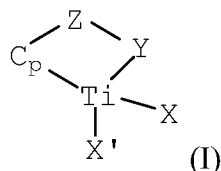
30 Dans **Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry Vol.43, 3337-3348 (2005)**, l'article intitulé « Polymerization of acrylates and bulky methacrylates with the use of zirconocene precursors : block copolymers with methyl methacrylate », des complexes du zirconium sont

utilisés pour préparer des (co)polymères méthacryliques à une température de 0°C. Tout le monomère n'est pas entièrement consommé et la polymérisation ne semble pas bien contrôlée.

5

[Brève description de l'invention]

L'invention est relative à un procédé de préparation d'un polymère (méth)acrylique comprenant au moins une séquence S comprenant majoritairement au moins un monomère (méth)acrylique M à l'aide d'un complexe du titane de formule (I) activé par au moins un cocatalyseur:



caractérisé en ce que la séquence S est obtenue à une température de polymérisation >40°C, avantageusement >60°C, de préférence >100°C.

15

L'invention est aussi relative au procédé de fabrication d'une plaque de PMMA par le procédé coulé consistant à :

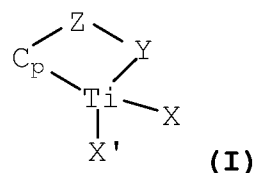
- introduire dans un moule une composition à polymériser comprenant le MAM et éventuellement au moins un comonomère copolymérisable avec le MAM, ainsi que le complexe de titane activé ;
- puis à placer le moule dans une enceinte calorifugée ;
- et une fois la polymérisation terminée, on retire du moule la plaque de PMMA.

20

25

[Description détaillée de l'invention]

S'agissant du complexe du titane utilisé, celui-ci a pour formule (I) :



dans laquelle :

C_p désigne un ligand cyclopentadiényle, indényle, fluorényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle, aryle ou cycloalkyle, lié au titane par une liaison de type η⁵ ;

Z désigne SiR₂, CR₂, CR=CR', CR₂SiR'₂, GeR₂ ;

Y désigne -NR''- ou -PR''- ;

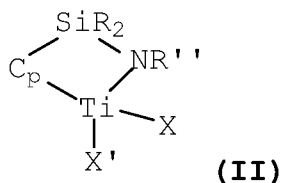
R, R' désignent chacun indépendamment l'un de l'autre H ou un groupement alkyle, aryle, silyle, éventuellement substitué ;

R'' désigne un groupement alkyle ou aryle, de préférence en C₁-C₂₀ ;

X désigne un ligand alkyle, aryle ou alkylaryle (par ex. benzyle) ;

X' désigne un ligand halogène, alkyle, aryle, alkylaryle (par ex. benzyle), alcoxy, aryloxy ou thiolato.

De préférence, le complexe est du type :



Pour pouvoir amorcer la polymérisation, le complexe doit être activé à l'aide d'un cocatalyseur.

25

Le cocatalyseur peut être [HNMe₂Ph⁺][B(C₆F₅)₄⁻], le tris(pentafluorophényl)borane B(C₆F₅)₃ ou tout autre tris(aryl)borane perfluoré, ou un sel de formule C⁺A⁻ dans laquelle C⁺ désigne un ion carbonium stable susceptible

d'arracher un ligand X ou X' et A⁻ un anion non-coordinant. Un ion carbonium est dit stable s'il peut exister en solution sans se décomposer. Un anion est dit non-coordinant s'il ne se coordonne pas ou faiblement avec le titane. Par exemple, C⁺ peut être cation trityl CPh₃⁺ ou tropylium. A⁻ peut être par exemple l'anion tétrakis(pentafluorophényl)borate de formule B(C₆F₅)₄⁻.

Le cocatalyseur préféré est [CPh₃⁺][B(C₆F₅)₄⁻] ou B(C₆F₅)₃.

10

L'activation conduit à la formation d'une ou de plusieurs nouvelles espèces organométalliques du titane. Elle est réalisée en mettant en contact le complexe (I) avec le cocatalyseur, en présence ou non du(des) monomère(s). Une méthode possible consiste à mettre en contact le complexe (I) avec le cocatalyseur, puis après un temps de contact compris généralement entre 0,1 et 60 min, ce mélange est mis au contact du(des) monomère(s). Selon une autre méthode, le complexe (I) est préalablement mis au contact du(des) monomère(s), puis du cocatalyseur. Selon une autre méthode, la mise au contact du complexe (I) avec le cocatalyseur conduit à une nouvelle espèce organométallique du titane qui est isolée, éventuellement purifiée à l'aide des techniques connues de l'homme de l'art (recristallisation, lavage,...). Cette espèce est ensuite mise au contact du(des) monomère(s).

15

20

25

On désigne par monomère (méth)acrylique M, un monomère qui peut être :

30

- un monomère acrylique tel que les acrylates d'alkyle, plus particulièrement ceux en C₁-C₁₀, le groupe alkyle pouvant être linéaire ou ramifié, primaire, secondaire ou tertiaire, de cycloalkyle ou d'aryle ou alkylaryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle,

de n-butyle, d'isobutyle, de tertibutyle, de 2-éthylhexyle, les acrylates d'étheralkyle tels que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'aminoalkyle tels que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle, les acrylates silylés, l'acrylate de glycidyle, l'acrylate d'isobornyle,

5

- un monomère méthacrylique tel que les méthacrylates d'alkyle, plus particulièrement ceux en C₁-C₁₀, le groupe alkyle pouvant être linéaire ou ramifié,

10

primaire, secondaire ou tertiaire, de cycloalkyle ou d'aryle ou d'arylalkyle tels que le méthacrylate de méthyle (MAM), d'éthyle, de propyle, de butyle (n-butyle, isobutyle ou tertibutyle), de 2-éthylhexyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels que le

15

méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, les méthacrylates d'aminoalkyle tels que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle, les méthacrylates silylés, le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate d'isobornyle.

20

On désigne par monomère vinylique V, un monomère de formule CH₂=CHX dans laquelle X désigne :

- H ou un groupe alkyle, éventuellement substitué,
 - un groupe aromatique, éventuellement substitué,
- 25
- un groupe carboxylate R-C(=O)-O- dans lequel R désigne un groupe alkyle, aryle ou alkylaryle.

Le monomère vinylique V peut être un monomère vinylaromatique, un diène (par ex. le butadiène, ou l'isoprène), un ester vinylique, une oléfine, notamment une

30

alpha-oléfine.

Par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à insaturation

éthylénique tel que par exemple le styrène, les isomères du vinyltoluène, l'alpha-méthylstyrène, le méthyl-4-styrène, le méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, le diméthyl-3,4-styrène et le
5 vinyl-1-naphtalène.

Comme esters vinyliques, on peut citer par exemple l'acétate de vinyle ou le propionate de vinyle.

10 Comme alpha-oléfines, on peut citer par exemple l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-hexène ou le 1-octène.

S'agissant du procédé objet de l'invention, celui-ci permet de préparer un polymère (méth)acrylique comprenant au moins
15 une séquence S comprenant majoritairement au moins un monomère (méth)acrylique M à l'aide d'un complexe du titane de formule (I) activé par au moins un cocatalyseur caractérisé en ce que la séquence S est obtenue à une température de polymérisation $>40^{\circ}\text{C}$, avantageusement $>60^{\circ}\text{C}$,
20 de préférence $>100^{\circ}\text{C}$. La température peut aller jusqu'à 150°C , voire 190°C .

Le complexe activé a pour fonction d'amorcer et de contrôler la polymérisation. Le contrôle de la longueur
25 d'une séquence dépend du rapport molaire entre la quantité de monomère(s) qui polymérise(nt) pour donner la séquence et la quantité de complexe de titane. Plus le rapport est élevé, plus longue est la séquence. Ce rapport peut varier entre 10 et 100000, de préférence entre 100 et 8000.

30

On entend par « majoritairement » le fait que la séquence S comprenne en poids au moins 50%, avantageusement au moins 75%, de préférence au moins 85%, encore plus préférentiellement au moins 95% d'au moins un monomère

(méth)acrylique M. La séquence S est d'autant mieux contrôlée que la teneur en monomère (méth)acrylique M est élevée. On préfère d'ailleurs pour un meilleur contrôle que M soit un monomère méthacrylique, de préférence un méthacrylate d'alkyle en C₁-C₁₀.

La Demanderesse a constaté avec surprise que ce procédé permet d'obtenir une productivité élevée pouvant être >400 Kg polymère méthacrylique/mol Ti.h) sans qu'il y ait perte du contrôle de la polymérisation pour le(s) monomère(s) (méth)acrylique(s) M et dans une large gamme de températures. Lors du rajout de monomère(s) à des températures élevées, il est possible de continuer à polymériser sur une majorité de chaînes vivantes.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il est possible d'atteindre des masses moléculaires très élevées ($M_n > 350000$ g/mol, de préférence >400000 en équivalents PS) qu'il est difficile d'atteindre avec d'autres procédés de polymérisation comme la polymérisation anionique ou radicalaire.

Le polymère (méth)acrylique comprend au moins une séquence S comprenant majoritairement au moins un monomère (méth)acrylique M. Il peut s'agir d'un homopolymère ou d'un copolymère. Le terme copolymère est utilisé au sens large pour décrire un ensemble de macromolécules dans lesquelles sont incorporés deux monomères ou plus, quel que soit le type de distribution des monomères le long des chaînes (par ex. de type statistique, aléatoire, alternée,...).

Le copolymère peut être linéaire séquencé, c'est-à-dire si l'on reprend la définition donnée par l'IUPAC (voir IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2^{nde} édition (1997),

1996, 68, 2303), constitué de macromolécules ayant plusieurs séquences polymères accolées, chimiquement différentes c'est-à-dire dérivées de monomères différents ou bien dérivées des mêmes monomères mais selon des distributions différentes. On pourra aussi se reporter à
5 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3^{ème} éd., Vol.6, p.798 pour plus de détails sur ce type de copolymères. Le copolymère séquencé comprend au moins une séquence S comprenant majoritairement au moins un monomère
10 (méth)acrylique M. Il peut comprendre éventuellement au moins une séquence S' comprenant majoritairement au moins un monomère vinylique.

Il peut s'agir d'un copolymère ayant une séquence S
15 comprenant au moins un monomère (méth)acrylique M et éventuellement au moins un monomère vinylique V.

Le polymère (méth)acrylique peut être par exemple:

a) un homopolymère d'un monomère (méth)acrylique M. Dans ce
20 cas, le polymère ne comprend qu'une seule séquence S composée uniquement de monomère M. Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou le poly(méthacrylate de n-butyle) (PBMA) sont des exemples d'homopolymères.

b) un copolymère d'un monomère (méth)acrylique M1 et
25

- d'au moins un monomère (méth)acrylique M2 différent du précédent,
et/ou
- d'au moins un monomère vinylique V.

30 M1 et M2 sont choisis dans la liste des monomères (méth)acryliques définie plus haut.

Le polymère ne comprend qu'une seule séquence S composée uniquement des monomères M1/M2, M1/M2/V ou bien M1/V. De préférence, M1 est le MAM.

5 **c) un copolymère linéaire séquencé** comprenant au moins une séquence S d'un monomère (méth)acrylique M1 et

- d'au moins un monomère (méth)acrylique M2 différent du précédent,
- et/ou

10 • d'au moins un monomère vinylique V,
et éventuellement une séquence S' d'au moins un monomère vinylique V'.

La séquence S est composée uniquement des monomères M1/M2,
15 M1/M2/V ou bien M1/V.

Le copolymère linéaire séquencé est obtenu en formant par étapes successives chaque séquence S et éventuellement S'. On commence par préparer une séquence en amorçant à l'aide
20 du complexe activé la polymérisation du(des) monomère(s) conduisant à cette séquence. Puis, on ajoute le(s) monomère(s) de la séquence suivante (toujours en présence du complexe que l'on a initialement introduit). La conversion du(des) monomère(s) d'une séquence n'est pas
25 nécessairement complète. Il peut donc rester du(des) monomère(s) non converti(s) d'une séquence lorsqu'on ajoute le(s) monomère(s) de la séquence suivante. On peut aussi avant de préparer la séquence suivante éliminer le(s) monomère(s) non converti(s), par exemple par évaporation
30 sous vide.

De préférence, afin d'avoir un bon contrôle ainsi qu'une bonne reproductibilité de la composition pour chaque séquence, on préfère, pour une séquence, atteindre une

conversion élevée avant d'ajouter le(s) monomère(s) de la séquence suivante. La conversion du(des) monomère(s) à chaque étape est ainsi avantageusement supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%.

5

Le copolymère linéaire séquencé peut par exemple consister en deux ou trois séquences du type S accolées. Par exemple, il pourra s'agir du copolymère PMMA-b-PBMA (dibloc) ou PMMA-b-PBMA-b-PMMA (tribloc).

10

Il peut aussi consister en une séquence S' d'une alpha-oléfine (V') accolée à au moins une séquence S. Par exemple, il pourra s'agir du copolymère poly(1-héxène)-b-PMMA. Pour un bon contrôle la température de polymérisation conduisant à la séquence S' est de préférence <20°C, de préférence <0°C. De plus, pour un bon contrôle, on commence de préférence par préparer la séquence S'.

15

Conditions de polymérisation

20

La polymérisation peut être effectuée en masse ou en solution dans un solvant. Le solvant est de préférence un solvant non-coordinant pour le complexe de titane, comme par exemple le toluène ou l'éthylbenzène ou bien un autre hydrocarbure aromatique ou aliphatique. Il peut s'agir aussi d'un solvant chloré comme le dichlorométhane ou le 1,1-dichloroéthane.

25

30

La polymérisation peut être conduite dans un réacteur fermé, continu ou semi-continu. Une forme particulière de polymérisation en réacteur fermé consiste à réaliser la polymérisation dans un moule selon le procédé « coulé » (en Anglais, « *cast polymerization* ») pour conduire à une plaque de PMMA. Le terme PMMA désigne un homo- ou copolymère du MAM comprenant au moins 50% en poids de MAM.

Dans ce procédé, la polymérisation est réalisée dans un moule. On introduit tout d'abord une composition à polymériser dans le moule, puis celui-ci est placé dans une

5 enceinte calorifugée (par ex. une étuve ventilée ou une piscine chauffée). La température de l'enceinte est réglée de façon à minimiser la durée de la polymérisation tout en évitant les défauts à la surface de la plaque ou à l'intérieur de celle-ci. Pour cela, on applique souvent un

10 cycle de température qui dépend notamment de l'épaisseur de la plaque. Au cours du cycle, la température de polymérisation peut être initialement $<40^{\circ}\text{C}$, puis augmenter jusqu'à atteindre une température $>80^{\circ}\text{C}$.

15 Le moule est généralement constitué de deux plaques en verre parallèles séparées par un joint en polymère, en PVC par exemple, qui assure l'étanchéité et dont l'épaisseur détermine l'épaisseur de la plaque de polymère. Lorsque la polymérisation est terminée, on refroidit le moule et on

20 retire du moule la plaque obtenue.

La composition à polymériser comprend le MAM et éventuellement au moins un comonomère copolymérisable avec le MAM, ainsi que le complexe de titane activé. Elle

25 comprend aussi des additifs (anti-UV, charge(s) minérale(s), colorant(s), agent(s) de renforcement à l'impact,...). On préfère un comonomère qui ne désactive pas les espèces actives. De préférence, le comonomère est un monomère (méth)acrylique, avantageusement un (méth)acrylate

30 d'alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. Lorsqu'on souhaite obtenir une plaque ayant une température VICAT élevée, la composition à polymériser ne comprend comme monomère que le MAM.

Pour plus de détails sur le procédé coulé, on pourra se reporter par exemple à l'ouvrage « Le PMMA » isbn : 2-86479-426-4, édité par Editions Nathan Communication en pages 27-30. L'avantage de ce procédé coulé est qu'il est possible d'obtenir une masse moléculaire moyenne élevée, c'est-à-dire d'obtenir une plaque ayant une résistance mécanique élevée, sans avoir recours à un agent réticulant comme cela est classiquement le cas dans le procédé coulé utilisant un amorceur radicalaire. Cela permet à la plaque de conserver une bonne aptitude au thermoformage. Un autre avantage du procédé est de minimiser l'effet Tromsdorf qui est responsable des défauts de la plaque.

[Exemples]

La stéréosélectivité est déterminée à l'aide de la spectroscopie RMN du proton dans CDCl_3 par intégration relative des résonances attribuées aux différentes diades (notamment les signaux des groupements méthyles à 0,9-1,5 ppm pour le PMMA). On note dans les exemples :

- rr : le taux de triades syndiotactiques (racemo/racemo) ;
- mm : le taux de triades isotactiques (meso/meso) ;
- mr : le taux de triades atactiques (meso/racemo).

Les masses moléculaires moyennes sont déterminées à l'aide de la chromatographie d'exclusion stérique (GPC) dans les conditions suivantes : température ambiante, éluant THF à un débit de 1,0 mL/min, standards polystyrène ou PMMA pour calibration universelle, appareil Waters équipé de 5 colonnes PL gel (Polymer Laboratories Ltd) et d'un réfractomètre différentiel Shimadzu RID 6A.

Procédure pour les polymérisations

Dans un tube de Schlenk de 10 mL équipé d'une agitation par barreau magnétique, contenant le complexe de titane (0,05 mmol) dans le toluène, on introduit l'activateur dans le toluène. Le mélange est laissé quelques secondes (20 s environ) à la température du bain. On introduit le monomère rapidement à l'aide d'une seringue. La polymérisation est laissée ensuite se dérouler. Dans le cas de la préparation d'un copolymère séquencé linéaire, on introduit après la polymérisation du monomère une nouvelle charge de monomère.

On termine la polymérisation en introduisant du méthanol acidifié (3%vol HCl, 200 mL). Le polymère qui a précipité est recueilli, lavé au méthanol et séché une nuit sous vide à 60°C.

Homopolymérisation du MAM

Le Tableau I reprend les essais d'homopolymérisation du MAM réalisés à plusieurs températures. On a utilisé le complexe $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(t\text{-BuN})\text{TiMe}_2$ activé par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ou par $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ pour l'exemple 3.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- quantité de toluène : 2 mL;
- quantité de complexe : 0,05 mmol;
- quantité d'activateur : 1 equiv./complexe de titane;
- rapport molaire MAM/Ti : 200;
- durée de la polymérisation: 24 h;
- ordre d'addition des réactifs : complexe + activateur, puis MAM en moins de 20 sec

Les masses moléculaires en nombre M_n et en poids M_w ont été déterminées par GPC et sont données en équivalent PS.

Tableau I

Ex.	T (°C)	Rdt (%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	rr (%)	mm (%)	mr (%)
1 comp.	0	95	28600	1,54	73	5	24
2 comp.	20	92	24700	1,17	80	2	18
3 comp.	20	96	24000	1,23	78	4	18
4 inv.	40	95	22100	1,09	75	5	20
5 inv.	60	96	17600	1,07	71	5	24
6 inv.	80	93	19200	1,06	64	7	29
7 inv.	100	>99	21200	1,06	60	7	33

Dans le tableau I, sont rassemblés les exemples 1 à 7, où il est montré que le système est utilisable dans une large gamme de températures. De façon surprenante, pour des températures élevées (ex. 4 à 7), le catalyseur reste non seulement très actif mais conduit à des polymérisations du MAM de mieux en mieux contrôlées (l'indice M_w/M_n décroît) avec des rendements quasi-quantitatifs.

10

Dans le tableau II, sont rassemblés les exemples 8 à 15, où il est montré que le procédé de l'invention est extrêmement actif et efficace pour une large gamme de conditions opératoires, et ce, à une température de 80°C.

15

Le système étudié est : Me₂Si(Me₄C₅)(*t*-BuN)]TiMe₂ (0,06 mmol)/B(C₆F₅)₃ (rapport molaire Ti/B = 1 :1). La température de la polymérisation est de 80°C pour tous les exemples sauf pour l'exemple 9 pour lequel la température est de 100°C. Le solvant est le toluène.

20

Tableau II

ex	MAM/Ti	toluène (mL)	durée (h)	Rdt (%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	rr (%)
8 inv.	200	2	0,5	96	20000	1,06	69
9 inv.	200	2	0,5	>99	21200	1,06	60
10 inv.	400	4	0,5	98	37200	1,05	67
11 inv.	1000	10	1	98	95600	1,05	67
12 inv.	1000	<0,1	18	96	92600	1,13	64
13 inv.	2000	20	2	95	180100	1,08	67
14 inv.	5000	50	5	95	365500	1,28	66
15 inv.	5000	50	18	98	531100	1,24	66

Dans le tableau III sont rassemblés les exemples 16 à 19,
 5 qui montrent qu'à une température de 80°C, il est possible
 de polymériser le MAM de façon stéréorégulière pour donner
 un PMMA de masse molaire élevée avec un rendement quasi-
 quantitatif pour un temps de polymérisation avantageusement
 court, de 20 minutes.

10

conditions opératoires :

toluène : 20 ml

Me₂Si (Me₄C₅) (t-BuN)]TiMe₂ : 0,05 mmol

MAM/Ti/ B(C₆F₅)₃ = 2000:1:1

15 température de polymérisation = 80°C

Tableau III

ex	durée (min)	toluène (mL)	Rdt (%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	rr (%)
16 inv.	3	2	15	35400	1,05	67
17 inv.	6	4	45	82600	1,05	67
18 inv.	10	10	65	113800	1,06	66
19 inv.	20	20	96	175700	1,06	66

Préparation de copolymères méthacryliques du MAM

20 Le tableau IV rassemble les exemples 20 à 23 qui décrivent
 l'obtention de copolymères de méthacrylate de méthyle (MMA)

avec du méthacrylate de n-butyle ou du 1-hexène pour l'obtention de copolymères diblocs, statistiques ou triblocs

5 conditions opératoires :

toluène : 6 ml

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(t\text{-BuN})\text{TiMe}_2$: 0,05 mmol

$\text{Ti}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 = 1:1$

10 **Tableau IV**

ex	copolymère	durée (h)	T (°C)	Rdt (%)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	rr (%)
20 inv.	PMMA-b-PBMA (mol 200:200)	1 h pour chaque séquence	80	>99	49500	1,06	65
21 inv.	PMMA-b-PBMA-b-PMMA (mol 200:200:200)	1 h pour chaque séquence	80	97	56600	1,07	64
22 inv.	PMMA-stat-PBMA (mol 200:200)	1	80	97	57400	1,05	65
23 inv.	P(1-hexène)	72	-20	pas mesuré	12400	1,24	
	P(1-hexène)-b-PMMA	1	80	92	25600	1,35	

L'exemple 20 montre qu'il est possible d'obtenir en un temps court par ajout séquencé du méthacrylate de méthyle puis du méthacrylate de butyle un copolymère dibloc tout acrylique de façon parfaitement contrôlée avec un rendement quantitatif. De même pour l'exemple 21, on peut obtenir un copolymère tribloc.

L'exemple 22 montre qu'il est possible d'obtenir en un temps court un copolymère statistique tout acrylique de façon parfaitement contrôlée avec un rendement quantitatif, par ajout simultané du MAM et du méthacrylate de butyle.

L'exemple 23 montre qu'il est possible d'obtenir un copolymère dibloc entre un monomère apolaire (1-héxène) et

un monomère polaire (MAM) de façon parfaitement contrôlée avec un rendement quantitatif, par ajout séquencé de 1-hexène puis de MAM, et ceci sans avoir à ajouter un quelconque intermédiaire réactionnel entre chaque séquence.

5

Les figure 1 et 2 représentent les traces GPC (c'est-à-dire le signal du détecteur de la GPC en fonction du volume d'élution):

Figure 1 : trace du copolymère PMMA-b-PBMA (1-b) et de la séquence PMMA (1-a) de l'ex. 20 ;

10

Figure 2 : trace du copolymère PMMA-b-PBMA-b-PMMA (2-b) et de la séquence PMMA (2-a) de l'ex. 21.

15

Les traces GPC montrent que le séquençage des copolymères est quasiment parfait. Les signaux représentatifs de chaque séquence montrent bien un accroissement des masses molaires pour l'ensemble des chaînes (non superposition ou même recouvrement des signaux). Chaque séquence de polymère reste vivante, et est capable d'amorcer de façon

20

quantitative un nouveau monomère mis en présence.

Le tableau V rassemble d'autres exemples de copolymères méthacryliques à base de MAM.

25

conditions opératoires :

toluène : 4 ml

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(t\text{-BuN})\text{TiMe}_2$: 0,05 mmol

$\text{Ti}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 = 1:1$

température : 80°C

30

Tableau V

Ex	MMA/BA (mol)	durée (h)	Rdt global (%)	Rdt individuel (%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
24 inv.	0/200	1	52	–	25300	1,74
25 inv.	5/200	1	35	MAM (100) BA (33)	44100	1,23
26 inv.	50/200	1 +1	75	MAM (100) BA (70)	33800	1,26
27 inv.	100/200	1 +1	84	MAM (100) BA (78)	34500	1,26
28 inv.	200/200	1 +1	90	MAM (100) BA (82)	41400	1,25
29 inv.	400/200	1 +1	95	MAM (100) BA (87)	57700	1,15

Ces exemples montrent qu'il est possible d'obtenir des
 5 copolymères dibloc tout acrylique entre du méthacrylate de
 méthyle et de l'acrylate de butyle sans intermédiaire
 réactionnel, par ajout séquencé du méthacrylate puis de
 l'acrylate. Il est aussi montré que le fait de polymériser
 l'acrylate de butyle par amorçage d'une chaîne de
 10 polyméthacrylate de méthyle est favorable à l'obtention
 quasi-quantitative de copolymère dibloc de masse élevée en
 un temps court.

15 **Exemple de préparation d'une plaque de PMMA par le procédé
 coulé selon l'invention :**

Dans un tube de Schlenk de 10 mL, sous atmosphère inerte,
 équipé d'une agitation magnétique, on introduit le complexe
 de titane $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(\text{t-BuN})]\text{TiMe}_2$, soit 0,596 g (0,75
 20 mmol) en solution dans 5 mL de toluène, puis l'activateur
 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (tris-pentafluorophenyl borane), soit 0,384 g (0,75
 mmol).

Le mélange est gardé pendant environ 5 s sous agitation, puis est ajouté rapidement à l'aide d'une seringue au MAM monomère (environ 150 g) préalablement mis dans un moule formé de 2 plaques de verre de dimension 200 mm * 200 mm
5 séparées par un joint en Poly(chlorure de vinyle) (PVC) de 3mm d'épaisseur.

Il est important de noter que le complexe activé doit être rapidement mis en présence de MAM monomère car pour des
10 temps d'attente > 20 s, le catalyseur commence à se désactiver et les masses molaires obtenues sont bien supérieures à celles attendues.

Le moule est placé dans une piscine d'environ 1 m3 contenant de l'eau à une température de l'ordre de 70°C.
15 L'eau est maintenue sous forte agitation pour permettre une évacuation correcte des calories générées par la forte exothermie de la réaction. La polymérisation est effectuée durant 24 h.

20 On retire du moule la plaque obtenue, qui a une épaisseur correspondant à l'épaisseur du joint utilisé. La plaque est ensuite découpée pour retirer le joint PVC, puis testée.
Sont réalisés des mesures de module par tests de flexion,
25 de vicat B et de monomère résiduel par analyse en chromatographie phase gazeuse selon les normes ISO en vigueur, sur la plaque obtenue et comparés à une plaque de la marque Altuglas® de référence 100.10000.

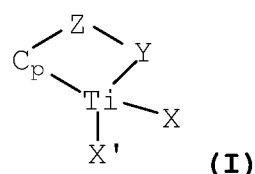
Tableau VI

Référence	Module en flexion (Mpa) (ISO 178)	Vicat B 50 (°C) (ISO 306)	Monomère résiduel (% en poids)
Plaque commerciale 100.1000	3300	110	< 1
Plaque selon l'invention	3250	132	< 1

- 5 Les résultats indiquent clairement qu'il est possible par cette technique d'obtenir une plaque de PMMA ayant une valeur de Vicat plus élevée qu'une plaque de PMMA commerciale faite par un procédé conventionnel de polymérisation, sans altérer ses autres propriétés.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un polymère (méth)acrylique
 5 comprenant au moins une séquence S comprenant majoritairement au moins un monomère (méth)acrylique M à l'aide d'un complexe du titane de formule (I) activé par au moins un cocatalyseur:



- 10 formule dans laquelle :

C_p désigne un ligand cyclopentadiényle, indényle, fluorényle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle, aryle ou cycloalkyle, lié au titane par une liaison de type η^5 ;

- 15 Z désigne SiR₂, CR₂, CR=CR', CR₂SiR'₂, GeR₂ ;

Y désigne -NR''- ou -PR''- ;

R, R' désignent chacun indépendamment l'un de l'autre H ou un groupement alkyle, aryle, silyle, éventuellement substitué ;

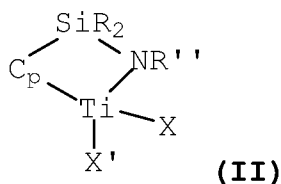
- 20 R'' désigne un groupement alkyle ou aryle, de préférence en C₁-C₂₀ ;

X désigne un ligand alkyle, aryle ou alkylaryle ;

X' désigne un ligand halogène, un groupe alkyle, aryle, alkylaryle, alcoxy, aryloxy ou thiolato,

- 25 caractérisé en ce que la séquence S est obtenue à une température de polymérisation >40°C, avantageusement >60°C, de préférence >100°C.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que
 30 le complexe de titane a pour formule (II) :



3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le complexe de titane est $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_5)(t\text{-BuN})\text{TiMe}_2$.

5

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la séquence S comprend en poids au moins 50%, avantageusement au moins 75%, de préférence au moins 85%, encore plus préférentiellement au moins 95% d'au moins un monomère (méth)acrylique M.

10

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que M est un monomère méthacrylique, de préférence un méthacrylate d'alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$.

15

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique est un homopolymère constitué d'une seule séquence S de monomère M.

20

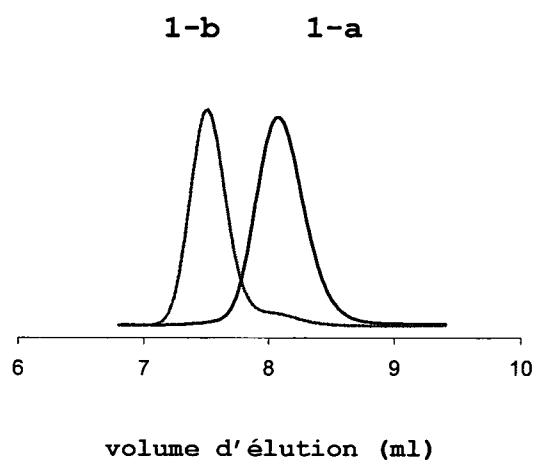
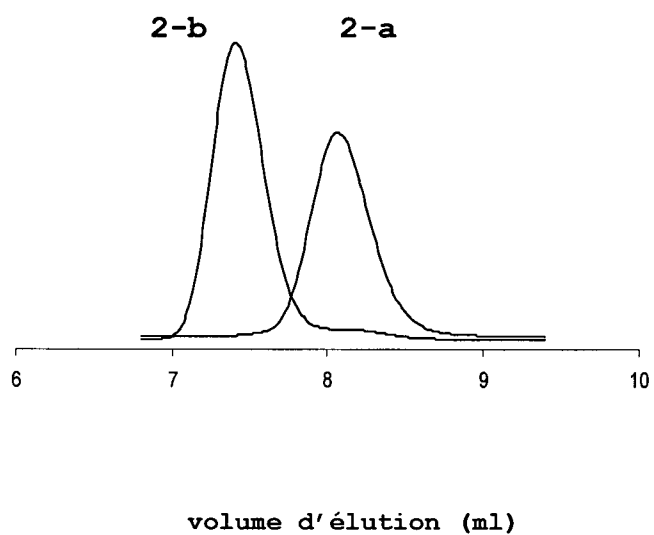
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique est un copolymère constitué d'une seule séquence S d'un monomère (méth)acrylique M1 et

25

- d'au moins un monomère (méth)acrylique M2 différent du précédent,
- et/ou
- d'au moins un monomère vinylique V.

30

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique est un copolymère linéaire séquencé comprenant au moins une S d'un monomère (méth)acrylique M1 et
- 5 • d'au moins un monomère (méth)acrylique M2 différent du précédent,
et/ou
- d'au moins un monomère vinylique V,
et éventuellement une séquence S' d'au moins un monomère
- 10 vinylique V'.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique consiste en une séquence S accolée à une séquence S' d'une alpha-oléfine.
- 15
10. Procédé de fabrication d'une plaque de PMMA par le procédé coulé consistant à :
- introduire dans un moule une composition à polymériser comprenant le MAM et éventuellement au moins un
- 20 comonomère copolymérisable avec le MAM, ainsi qu'un complexe de titane activé tel que défini à l'une des revendications 1 à 3 ;
- puis à placer le moule dans une enceinte calorifugée ;
- et une fois la polymérisation terminée, on retire du
- 25 moule la plaque de PMMA.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le cocatalyseur qui permet d'activer le complexe de titane est
- 30 $[\text{HNMe}_2\text{Ph}^+][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]$, le tris(pentafluorophényl)borane $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ou un tris(aryl)borane perfluoré, ou un sel de formule C^+A^- dans laquelle C^+ désigne un ion carbonium stable et A^- un anion non-coordinant.

**FIGURE 1/2****FIGURE 2/2**