(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 829 139**

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **02 10801**

(51) Int Cl[7] : **C 08 F 136/06,** C 08 F 4/70

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 30.08.02.

(30) **Priorité :** 30.08.01 US 09943155.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 07.03.03 Bulletin 03/10.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY* — US.

(72) **Inventeur(s) :** CASTNER KENNETH FLOYD.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** CABINET LAVOIX.

(54) SYNTHESE D'ELASTOMERES TRANS-1,4-POLYBUTADIENE, A HAUTE TENEUR EN MOTIFS TRANS.

(57) La présente invention est basée sur la découverte inattendue que du trans- 1,4-polybutadiène élastomère peut être fabriqué en utilisant un système catalyseur qui comprend un composé organocobalt, un composé organoaluminium, un phénol para-alkyl substitué, et un phénol ortho-phényle dans lequel le rapport molaire du phénol para-substitué au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 1, 2: 1 à environ 1, 8: 1, et dans lequel le rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 0, 7: 1 à environ 1, 3: 1. En conséquence, le trans-1, 4-polybutadiène élastomère fabriqué par le processus de la présente invention n'a pas besoin d'être chauffé, tel que dans une serre chaude, avant d'être utilisé dans la fabrication de mélanges de caoutchoucs. La présente invention décrit de manière plus spécifique un processus pour synthétiser du trans-1, 4-polybutadiène élastomère en polymérisant du monomère de 1, 3-butadiène en présence d'un système catalyseur qui comprend un composé organocobalt, un composé organoaluminium, un phénol para-alkyl substitué, et un phénol ortho-phényle, dans lequel le rapport molaire du phénol para-alkyl substitué au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 1, 2: 1 à environ 1, 8: 1, dans lequel le rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 0, 7: 1 à environ 1, 3: 1, et dans lequel le composé organoaluminium est mis à réagir avec le phénol ortho-phényle avant de venir en contact avec le composé organocobalt.

FR 2 829 139 - A1

Arrière-plan de l'invention

On peut utiliser des systèmes de polymérisation anioniques pour produire du trans-1,4-polybutadiène (TPBD) avec obtention d'un bon contrôle de poids moléculaire. Dans de telles polymérisations anioniques, il existe généralement une relation inverse entre la teneur en catalyseur utilisé et le poids moléculaire obtenu. Un système de polymérisation anionique pour produire du TPBD est décrit dans US 4,225,690. Le système catalyseur décrit dans ce document est basé sur un composé dialkylmagnésium qui est activé avec un alcoolate de potassium. Cependant, de tels systèmes catalyseurs ne se sont pas révélés satisfaisants sur le plan commercial.

Le TPBD est communément préparé en utilisant des catalyseurs métalliques de transition ou des catalyseurs à terres rares. La synthèse de TPBD avec des catalyseurs métalliques de transition est notamment décrite par J. Boor Jr., dans l'ouvrage "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations" (Catalyseurs Ziegler-Natta et Polymérisations), Academic Press, New York, 1979, Chapitres 5 et 6. La synthèse de TPBD avec des catalyseurs à terres rares est décrite par D. K. Jenkins, dans Polymer, 26, 147 (1985). Cependant, le contrôle de poids moléculaire est difficile à obtenir avec de tels catalyseurs à base de métaux de transition ou de terres rares, et les conversions de monomères sont souvent très modestes.

La demande de brevet japonais No. 67187-1967 décrit un système catalyseur et une technique pour synthétiser le TPBD consistant en 75 à 80 pour cent de structure trans-1,4 et en 20 à 25 pour cent de structure 1,2. Le système catalyseur décrit dans ce document consiste en un composé cobalt ayant un sel acide organique de cobalt ou un ligand organique, un composé organoaluminium et du phénol ou du naphtol. La formation de gel est un sérieux problème qui est fréquemment rencontré lorsque ce système catalyseur à trois composants est utilisé dans la synthèse de TPBD. La formation de gel est communément rencontrée dans

des cas où le système catalyseur décrit dans la Demande de Brevet japonais No. 67187-1967 est utilisé dans des polymérisations en continu.

Le Brevet US 5,089,574 est basé sur la constatation que du carbone disulfure agit comme inhibiteur de gel conjointement avec des systèmes catalyseurs à trois composants qui contiennent un composé organocobalt, un composé organoaluminium et un phénol substitué en para par un alkyle (phénol para-alkyl-substitué). Le brevet US 5,089,574 indique également que des conversions peuvent être sensiblement améliorées en utilisant des phénols para-alkyl-substitués qui contiennent d'environ 12 à environ 26 atomes de carbone et qui de préférence contiennent d'environ 6 à environ 20 atomes de carbone.

Le brevet US 5,089,574 divulgue de façon plus spécifique un procédé de préparation de trans-1,4-polybutadiène dans un processus continu qui comprend le chargement en continu de monomère de 1,3-butadiène, d'un composé organocobalt, d'un composé organoaluminium, d'un phénol substitué en para (phénol para-substitué), de disulfure de carbone et d'un solvant organique dans une zone de réaction ; la possibilité pour le monomère 1,3-butadiène de polymériser dans ladite zone de réaction pour former le trans-1,4-polybutadiène ; et la récupération en continu du trans-1,4-polybutadiène de ladite zone de réaction.

Les techniques décrites dans le brevet US 5,089,574 sont très utiles pour améliorer les conversions et réduire la formation de gel. Cependant, les enseignements de ce brevet ne décrivent pas une technique pour contrôler le poids moléculaire du TPBD synthétisé. Dans beaucoup d'applications, il serait souhaitable de produire du TPBD de poids moléculaire inférieur. Il existe, en conséquence, un besoin pour contrôler le poids moléculaire du TPBD produit avec de tels systèmes catalyseurs Ziegler-Natta.

Le brevet US 5,448,002 divulgue que des dialkylsulfoxydes, des diarylsulfoxydes et des dialkarylsulfoxydes agissent comme régulateurs de poids moléculaire lorsqu'ils sont utilisés conjointement avec des systèmes catalyseurs à base de cobalt dans la polymérisation de monomère de 1,3-butadiène en TPBD. Le brevet US 5,448,002 rapporte que le poids moléculaire du TPBD produit diminue

avec l'augmentation des teneurs en dialkylsulfoxyde, diarylsulfoxyde ou dialkarylsulfoxyde présents comme régulateur de poids moléculaire.

Le brevet US 5,448,002 décrit de façon spécifique un procédé de préparation de trans-1,4-polybutadiène qui comprend la polymérisation de monomère de 1,3-butadiène dans des conditions de polymérisation en solution, en présence d'au moins un composé sulfoxyde sélectionné dans le groupe consistant en les dialkylsulfoxydes, les diarylsulfoxydes et les dialkarylsulfoxydes, à titre de régulateur de poids moléculaire, et en présence d'un système catalyseur qui comprend un composé organocobalt, un composé organoaluminium et un phénol para-alkyl-substitué.

On souhaite éviter la présence de cobalt résiduel dans le TPBD fabriqué avec des systèmes catalyseurs à base de cobalt. La raison en est que le cobalt résiduel peut conduire à une instabilité des polymères pendant le stockage. C'est en particulier un problème dans des cas où le TPBD est stocké dans une "serre chaude" avant utilisation, ce qui constitue une procédure standard dans beaucoup d'industries, tel que l'industrie des pneumatiques. Dans tous les cas, des niveaux élevés de cobalt résiduel dans le TPBD conduisent à des problèmes de diminution de la stabilité des polymères. Pour cette raison, il serait grandement souhaitable de réduire le niveau de cobalt nécessaire dans les systèmes catalyseurs qui sont utilisés dans la synthèse de TPBD. La réduction du niveau de cobalt nécessaire est, bien entendu, également souhaitable d'un point de vue du coût puisque les composés cobalt sont relativement coûteux.

Malheureusement, le disulfure de carbone est généralement nécessaire comme agent réducteur de gel dans la synthèse de TPBD avec des systèmes catalyseurs à base de cobalt. Cela est particulièrement vrai dans le cas de systèmes de polymérisation en continu. Cependant, la présence de disulfure de carbone dans de tels systèmes réduit le niveau d'activité catalytique et rend généralement nécessaire l'augmentation du niveau de cobalt dans le système catalyseur. Ainsi, dans les cas où du disulfure de carbone est exigé pour le contrôle de gel, la teneur en cobalt nécessaire est encore augmentée.

En utilisant les techniques décrites dans le brevet US 5,834,573, du trans-1,4-polybutadiène ayant une teneur en trans-isomère dans la plage d'environ 82 pour cent à environ 87 pour cent peut être synthétisé en continu à un niveau élevé de conversion en utilisant un niveau faible d'un système catalyseur à base de cobalt très actif. Le trans-1,4-polybutadiène fabriqué avec le système catalyseur à base de cobalt du brevet US 5,834,573 a également, en général, une viscosité en solution diluée dans la plage d'environ 1,4 à environ 2,4, qui est acceptable pour une utilisation dans les applications pneumatiques, et est essentiellement exempte de gel.

Le brevet US 5,834,573 décrit de manière plus spécifique un procédé de préparation de trans-1,4-polybutadiène selon un processus continu qui comprend le chargement en continu de monomère 1,3-butadiène, d'acétylacétonate de cobalt (III), d'un composé organoaluminium, d'un phénol substitué en para par un alkyle (phénol para-alkyl-substitué) et d'un solvant organique dans une zone de réaction, dans lequel l'acétylacétonate de cobalt (III) est mélangé avec le phénol para-alkyl-substitué avant d'être chargé dans la zone de réaction ; la possibilité pour le monomère de 1,3-butadiène de polymériser dans ladite zone de réaction pour former du trans-1,4-polybutadiène ; et la récupération en continu du trans-1,4-polybutadiène de ladite zone de réaction. Dans la réalisation du procédé de ce brevet, il est préféré que le rapport molaire du phénol para-substitué à l'acétylacétonate de cobalt (III) soit dans la plage d'environ 12:1 à environ 16:1 et que le rapport molaire du composé organoaluminium à l'acétylacétonate de cobalt (III) soit dans la plage d'environ 16:1 à environ 24:1.

Le TPBD peut être mélangé avec différents caoutchoucs pour améliorer les caractéristiques de performances et la résistance en vert (green strenght). Dans la mesure où le TPBD peut subir une cristallisation sous tension, il est particulièrement adapté à une utilisation dans des mélanges de bandes de rechapage pour pneumatiques. Cependant, le TPBD est généralement une résine thermoplastique à température ambiante du fait de son niveau élevé de cristallinité. Ce qui rend nécessaire de chauffer le TPBD classique à une température élevée avant qu'il puisse être incorporé dans des mélanges de caoutchoucs. Une telle

technique est le sujet du brevet US 5,854,351 qui est basé sur la découverte que le TPBD qui contient une huile de traitement peut être rapidement chauffé par rayonnement électromagnétique à haute fréquence.

Le brevet US 5,954,351 décrit de manière plus spécifique une technique pour mélanger un trans-1,4-polybutadiène avec au moins un polymère caoutchouteux qui comprend : (1) le chauffage du trans-1,4-polybutadiène à une température qui est dans la plage de 105 °F (41 °C) à 200 °F (93 °C) en l'exposant au rayonnement électromagnétique ayant une fréquence dans la plage d'environ 2 MHz à environ 80 MHz, dans lequel le trans-1,4-polybutadiène est ramolli à l'huile avec au moins 10 phr d'une huile de traitement ; et (2) mélange du trans-1,4-polybutadiène avec ledit polymère caoutchouteux avant qu'une partie quelconque du trans-1,4-polybutadiène ne refroidisse à une température inférieure à 104 °F (41 °C).

La demande de brevet américaine de No. de Série 09/694.977, déposée le 24 octobre 2000, décrit un processus pour synthétiser un élastomère trans-1,4-polybutadiène en polymérisant un monomère 1,3-butadiène en présence d'un système catalyseur qui comprend un composé organocobalt, un composé organoaluminium, un phénol para-alkyl substitué, et un phénol ortho-phényle, dans lequel le rapport molaire du phénol para-alkyl substitué au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 1,2:1 à environ 1,8:1, et dans lequel le rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 0,7:1 à environ 1,3:1.

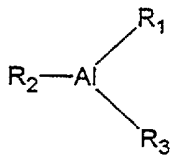
Résumé de l'invention

La présente invention est basée sur la découverte inattendue qu'un élastomère TPBD peut être fabriqué en utilisant un système catalyseur qui comprend un composé organocobalt, un composé organoaluminium, un phénol para-substitué, et un phénol ortho-phényle, dans lequel le rapport molaire du phénol para-alkyl substitué au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 1,2:1 à environ 1,8:1, et dans lequel le rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 0,7:1 à environ 1,3:1. En conséquence, le TPBD élastomère fabriqué par le processus de la

présente invention n'a pas besoin d'être chauffé, tel que dans une serre chaude, avant d'être utilisé dans la fabrication de mélanges de caoutchoucs.

Plus spécifiquement, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un élastomère trans-1,4-polybutadiène, par polymérisation de monomères 1,3-butadiène en présence d'un système catalyseur, qui comprend un composé organocobalt, un composé organoaluminium, un phénol substitué en para par un alkyle, et un ortho-phényl phénol, où le rapport molaire du phénol substitué en para par un alkyle au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 1,2:1 à environ 1,8:1, dans lequel le rapport molaire de l'ortho-phényl phénol au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 0,7:1 à environ 1,3:1, et dans lequel on fait réagir le composé organoaluminium avec l'ortho-phényl phénol avant de le mettre en contact avec le composé organocobalt.

La présente invention a également pour objet un procédé tel que défini ci-dessus, dans lequel le composé organoaluminium a la formule structurelle suivante :



dans laquelle R1 est choisi dans le groupe consistant en les groupes alkyle, les groupes cycloalkyle, les groupes aryle, les groupes alkaryle, les groupes arylalkyle, les groupes alkoxy et l'hydrogène ; dans laquelle R2 et R3 peuvent être identiques ou différents et sont choisis dans le groupe consistant en les groupes alkyle, les groupes cycloalkyle, les groupes aryle, les groupes alkaryle et les groupes arylalkyle ; et dans laquelle on fait réagir le composé organoaluminium l'ortho-phényl phénol avec un rapport molaire de l'ortho-phényl phénol au composé organoaluminium dans la plage d'environ 0,8:1 à environ 1,2:1 avant de mettre en contact le composé organoaluminium avec le composé organocobalt.

Selon un autre aspect, l'invention a également pour objet un procédé tel que défini précédemment, dans lequel le monomère 1,3-butadiène est polymérisé

dans un solvant organique dans une zone de réaction à une concentration qui est dans la plage d'environ 5 pour cent à environ 30 pour cent, sur la base du poids total du monomère de 1,3-butadiène et du solvant organique dans la zone de réaction ; dans lequel la température dans la zone de réaction est dans la plage d'environ 20 °C à environ 125 °C ; et dans lequel on fait réagir le composé organoaluminium avec l'ortho-phényl phénol avec un rapport molaire de l'ortho-phényl phénol au composé organoaluminium qui est dans la plage d'environ 0,9:1 à environ 1,1:1 avant de mettre en contact le composé organoaluminium avec le composé organocobalt.

L'invention a aussi pour objet un procédé tel que spécifié ci-dessus dans lequel le rapport molaire du composé organoaluminium au composé organocobalt est dans la plage d'environ 1:1 à environ 40:1 ; et dans lequel le composé organoaluminium est mis à réagir avec le phénol ortho-phényle à un rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium qui est dans la plage d'environ 0,95:1 à environ 1,05:1 avant que le composé organoaluminium ne vienne en contact avec le composé organocobalt, le composé organocobalt étant de préférence présent en une teneur qui est dans la plage de 0,01 phm à environ 0,6 phm.

L'invention a aussi pour objet un procédé tel que défini ci-dessus, où le composé organoaluminium est choisi dans le groupe consistant en l'hydrure de diéthylaluminium, l'hydrure de di-n-propylaluminium, l'hydrure de di-n-butylaluminium, l'hydrure de diisobutylaluminium, l'hydrure de diphénylaluminium, l'hydrure de di-p-tolylaluminium, l'hydrure de dibenzylaluminium, l'hydrure de phényl éthylaluminium, l'hydrure de phényl-n-propylaluminium, l'hydrure de p-tolyl éthylaluminium, l'hydrure de p-tolyl n-propylaluminium, l'hydrure de p-tolyl isopropylaluminium, l'hydrure de benzyl éthylaluminium, l'hydrure de benzyl n-propylaluminium, et l'hydrure de benzyl isopropylaluminium, l'éthoxyde de diéthylaluminium, l'éthoxyde de diisobutylaluminium, le méthoxyde de dipropylaluminium, le triméthylaluminium, le triéthylaluminium, le tri-n-propylaluminium, le triisopropylaluminium, le tri-n-butylaluminium, le triisobutylaluminium, le

tripentylaluminium, le trihexylaluminium, le tricyclohexylaluminium, le trioctylaluminium, le triphénylaluminium, le tri-p-tolylaluminium, le tribenzylaluminium, l'éthyl diphénylaluminium, l'éthyl di-p-tolylaluminium, l'étyldibenzylaluminium, le diéthylphénylaluminium, le diéthyl p-tolylaluminium et le diéthyl benzylaluminium, le phénol substitué en para par un alkyle ayant de préférence un groupe alkyle qui contient d'environ 6 à environ 20 atomes de carbone.

L'invention a également pour objet un procédé tel que défini précédemment, dans lequel le rapport molaire du phénol para-alkyl-substitué au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 1,3:1 à environ 1,7:1, et dans lequel le rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 0,8:1 à environ 1,2:1, le rapport molaire du composé organoaluminium au composé organocobalt étant avantageusement dans la plage d'environ 2:1 à environ 30:1.

L'invention a aussi pour objet un procédé tel que défini précédemment, et dans lequel le composé organocobalt est présent en une teneur qui est dans la plage de 0,03 phm à environ 0,2 phm.

L'invention a également pour objet un procédé tel que décrit précédemment, où le phénol substitué en para par un alkyle a un groupe alkyle qui contient d'environ 9 à environ 14 atomes de carbone.

Un autre objet de l'invention est un procédé du type décrit précédemment, caractérisé en ce que le composé organocobalt est présent en une teneur qui est dans la plage de 0,05 phm à environ 0,1 phm.

Selon un autre aspect, la présente invention a également pour objet un procédé tel que défini ci-avant, dans lequel le rapport molaire du phénol para-alkyl-substitué au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 1,4:1 à environ 1,6:1, et dans lequel le rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 0,9:1 à environ 1,1:1, le rapport molaire du composé organoaluminium au composé organocobalt étant de préférence dans la plage d'environ 8:1 à environ 20:1.

Selon un autre aspect, l'invention a aussi pour objet un procédé du type décrit précédemment, où le phénol substitué en para par un alkyle est le para-dodécylphénol.

L'invention a aussi pour objet spécifique un procédé tel que décrit précédemment, dans lequel le monomère 1,3-butadiène est polymérisé dans un solvant organique dans une zone de réaction à une concentration qui est dans la plage d'environ 10 pour cent à environ 25 pour cent, sur la base du poids total du monomère 1,3-butadiène et du solvant organique dans la zone de réaction ; et dans lequel la température dans la zone de réaction est dans la plage d'environ 65 °C à environ 95 °C.

L'invention a aussi pour objet spécifique un procédé tel que décrit précédemment, dans lequel le monomère 1,3-butadiène est polymérisé dans un solvant organique dans une zone de réaction à une concentration qui est dans la plage d'environ 15 pour cent à environ 20 pour cent, sur la base du poids total du monomère 1,3-butadiène et du solvant organique dans la zone de réaction ; et dans lequel la température dans la zone de réaction est dans la plage d'environ 70 °C à environ 90 °C.

L'invention a aussi pour objet spécifique un procédé tel que décrit précédemment, dans lequel le composé organoaluminium est du triéthylaluminium.

L'invention a aussi pour objet spécifique un procédé tel que décrit précédemment, dans lequel le composé organocobalt est l'octanoate de cobalt ou l'acétylacétonate de cobalt.

Description détaillée de l'invention

Le procédé de polymérisation de la présente invention peut être effectué dans un solvant hydrocarburé, qui peut être un ou plusieurs composé(s) aromatique(s), paraffinique(s) ou cycloparaffinique(s). Ces solvants contiendront en général de 4 à 10 atomes de carbone par molécule et seront liquides dans les conditions de la polymérisation. A titre d'exemples représentatifs de solvants organiques appropriés, on peut notamment citer le pentane, l'isooctane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, l'isohexane, le n-heptane, le n-octane, le n-

hexane, le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le diéthylbenzène, l'isobutylbenzène, l'isobutylbenzène, l'éther de pétrole, le kérosène, les essences minérales, l'essence lourde, et similaires, seuls ou en mélange.

Dans une polymérisation en solution selon la présente invention, on met généralement en œuvre de 5 à 30 pour cent en poids de monomère 1,3-butadiène dans le milieu de polymérisation. De tels milieux de polymérisation comprennent, bien entendu, le solvant organique et le monomère 1,3-butadiène. Dans la plupart des cas, on préfère que le milieu de polymérisation contienne de 10 à 25 pour cent en poids de monomère. Il est généralement plus préféré que le milieu de polymérisation contienne de 15 à 20 pour cent en poids de monomère 1,3-butadiène.

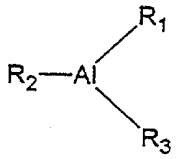
La microstructure du TPBD varie avec la concentration en monomère utilisée dans sa synthèse. Une diminution des concentrations en monomère dans le milieu de polymérisation entraîne une élévation des teneurs en trans. Lorsque la concentration de monomère de 1,3-butadiène dans le milieu de polymérisation est augmentée, le niveau de structure trans-1,4 diminue. Par exemple, pour une concentration de monomère 1,3-butadiène de 5 pour cent en poids, on obtient typiquement des teneurs en trans d'environ 84 pour cent. Dans les cas où le milieu de polymérisation contient environ 30 pour cent en poids de monomère, du TPBD ayant une teneur en trans de seulement environ 68 pour cent est généralement obtenu.

Les polymérisations de l'invention peuvent être effectuées en utilisant des techniques continues, semi-continues, ou discontinues. Dans un processus en continu, du monomère 1,3-butadiène d'addition, un catalyseur et un solvant sont ajoutés en continu à la zone de réaction (récipient de réaction). La température de polymérisation utilisée est typiquement dans la plage d'environ 20 °C à environ 125 °C. On préfère en général que le milieu de polymérisation soit maintenu à une température qui est dans la plage d'environ 65 °C à environ 95 °C d'un bout à l'autre de la polymérisation. Il est généralement plus avantageux que la température de polymérisation soit dans la plage d'environ 70 °C à environ 90 °C. La pression

utilisée est en général telle qu'elle suffit à maintenir une phase sensiblement liquide dans les conditions de la réaction de polymérisation.

La polymérisation selon l'invention est conduite pendant un temps suffisant pour permettre une polymérisation sensiblement complète du monomère 1,3-butadiène. En d'autres termes, la polymérisation est en général effectuée jusqu'à ce que des conversions élevées soient atteintes. Ainsi, dans un système à deux réacteurs en continu, le temps de séjour dans le premier réacteur sera typiquement d'environ 1/2 h à environ 1 h, avec le temps de séjour dans le second réacteur d'environ 1 h à environ 2 h. Dans des opérations commerciales, des conversions supérieures à environ 80 pour cent seront en général atteintes. La polymérisation peut alors être terminée en utilisant une procédure standard.

Les composés organoaluminium qui peuvent être utilisés selon l'invention ont de préférence la formule structurelle suivante :

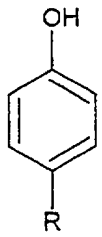


dans laquelle R1 est choisi dans le groupe consistant en les groupes alkyle (incluant les groupes cycloalkyles), les groupes aryle, les groupes alkaryle, les groupes arylalkyle, les groupes alkoxy et l'hydrogène ; R2 et R3, identiques ou différents, sont choisis dans le groupe consistant en les groupes alkyle (incluant les groupes cycloalkyles), les groupes aryle, les groupes alkaryle et les groupes arylalkyle. Certains exemples représentatifs de composés organoaluminium qui peuvent être utilisés sont l'hydrure de diéthylaluminium, l'hydrure de di-n-propylaluminium, l'hydrure de di-n-butylaluminium, l'hydrure de diisobutylaluminium, l'hydrure de diphénylaluminium, l'hydrure de di-p-tolylaluminium, l'hydrure de dibenzylaluminium, l'hydrure de phényl éthylaluminium, l'hydrure de phényl-n-propylaluminium, l'hydrure de p-tolyl éthylaluminium, l'hydrure de p-tolyl n-propylaluminium, l'hydrure de p-tolyl isopropylaluminium, l'hydrure de benzyl éthylaluminium, l'hydrure de benzyl n-

propylaluminium, et l'hydrure de benzyl isopropylaluminium, l'éthoxyde de diéthylaluminium, l'éthoxyde de diisobutylaluminium, le méthoxyde de dipropylaluminium, le triméthylaluminium, le triéthylaluminium, le tri-n-propylaluminium, le triisopropylaluminium, le tri-n-butylaluminium, le triisobutylaluminium, le tripentylaluminium, le trihexylaluminium, le tricyclohexylaluminium, le trioctylaluminium, le triphénylaluminium, le tri-p-tolylaluminium, le tribenzylaluminium, l'éthyl diphénylaluminium, l'éthyl di-p-tolylaluminium, l'étyldibenzylaluminium, le diéthylphénylaluminium, le diéthyl p-tolylaluminium, le diéthyl benzylaluminium et d'autres composés triorganoaluminium. Les composés organoaluminium préférés comprennent le triéthylaluminium (TEAL), le tri-n-propylaluminium, le triisobutylaluminium (TIBAL), le trihexylaluminium et l'hydrure de diisobutylaluminium (DIBA-H).

Les composés organocobalt utilisés dans les systèmes catalyseurs de la présente invention sont typiquement des sels de cobalt ou du cobalt contenant des acides organiques qui contiennent de 1 à environ 20 atomes de carbone. A titre d'exemples représentatifs de composés organocobalt appropriés on peut citer le benzoate de cobalt, l'acétate de cobalt, le naphténate de cobalt, l'octanoate de cobalt, le néodécanoate de cobalt, le bis(α-furildioxime) cobalt, le palmitate de cobalt, le stéarate de cobalt, l'acétylacétonate de cobalt, l'acétylacétonate cobalteux, le salicaldéhyde de cobalt, le bis(cyclopentadiène) cobalt, le cyclopentadienyl-cobalt nitrosyl, le bis(π-allyl cobalt), le bis(π-allyl cobalt trifluoroacétate), et le tétracarbonyle de cobalt. Le naphténate de cobalt, l'octanoate de cobalt, l'acétylacétonate de cobalt, et le néodécanoate de cobalt sont les composés organocobalt fortement préférés. L'éthyl-2 hexanoate de cobalt, qui est appelé couramment octanoate de cobalt, $Co(Oct)_2$, est le composé organocobalt qui est utilisé le plus couramment en raison de facteurs économiques.

Les phénols para-alkyl-substitués qui peuvent être utilisés ont généralement la formule structurelle suivante :



dans laquelle R est un groupe alkyle qui contient d'environ 6 à environ 20 atomes de carbone. De tels phénols para-alkyl-substitués contiennent ainsi d'environ 12 à environ 26 atomes de carbone. Dans la plupart des cas, le groupe alkyle dans le phénol para-alkyl-substitué contiendra d'environ 8 à environ 18 atomes de carbone. De tels phénols para-alkyl-substitués contiennent d'environ 14 à environ 24 atomes de carbone. Il est généralement préféré que le groupe alkyle dans le phénol para-alkyl-substitué contienne d'environ 9 à environ 14 atomes de carbone. De tels phénols para-alkyl-substitués contiennent d'environ 15 à environ 20 atomes de carbone. De bons résultats peuvent être exceptionnellement atteints en utilisant des phénols para-alkyl-substitués ayant des groupes alkyle qui contiennent 12 atomes de carbone. Ces phénols para-alkyl-substitués fortement préférés contiennent 18 atomes de carbone.

Les polymérisations de la présente invention sont amorcées en chargeant les composants catalyseurs dans le milieu de polymérisation. La quantité de composé organocobalt utilisée sera généralement dans la plage d'environ 0,01 phm à environ 1 phm (parties par cent parties de monomère de 1,3-butadiène). La quantité de composé organocobalt utilisée sera plus généralement dans la plage d'environ 0,01 phm à environ 0,06 phm. Il est généralement préféré que le composé organocobalt employé soit à un niveau qui est dans la plage d'environ 0,03 phm à environ 0,2 phm. Il est généralement plus préféré que le composé organocobalt soit utilisé dans une quantité dans la plage d'environ 0,05 phm à environ 0,1 phm. Le composé organocobalt peut être chargé directement dans le milieu de polymérisation contenant le monomère de 1,3-butadiène.

Le composé organoaluminium sera employé dans une quantité suffisante pour atteindre un rapport molaire du composé organoaluminium au composé organocobalt qui est dans la plage d'environ 1:1 à environ 30:1. Il est généralement préféré que le rapport molaire du composé organoaluminium au composé organocobalt soit dans la plage d'environ 2:1 à environ 20:1. Il est plus préféré que le rapport du composé organoaluminium au composé organocobalt soit dans la plage d'environ 8:1 à environ 20:1.

Il est fortement recommandé de faire "préréagir" le phénol para-alkyl substitué et/ou l'ortho-phényl phénol avec le composé organoaluminium avant de le charger dans le milieu de polymérisation. Cela peut être accompli en mélangeant simplement le phénol para-alkyl substitué et l'ortho-phényl phénol avec le composé organoaluminium avant leur introduction dans la zone de réaction. Il est préféré de faire réagir le composé organoaluminium avec 1 mole d'ortho-phényl phénol avant de le faire entrer en contact avec le composé organocobalt. Le composé organoaluminium sera généralement mis à préréagir avec le phénol ortho-phényle à un rapport molaire du phényle ortho-phényle au composé organoaluminium qui est dans la plage d'environ 0,8:1 à environ 1,2:1. Le composé organoaluminium sera de préférence mis à préréagir avec le phénol ortho-phényle à un rapport molaire du phényle ortho-phényle au composé organoaluminium qui est dans la plage d'environ 0,9:1 à environ 1,1:1. Le composé organoaluminium sera plus de préférence mis à préréagir avec le phénol ortho-phényle à un rapport molaire du phényle ortho-phényle au composé organoaluminium qui est dans la plage d'environ 0,95:1 à environ 1,05:1.

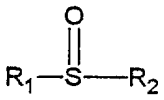
Le rapport molaire du phénol para-alkyl substitué au composé organoaluminium sera généralement dans la plage d'environ 1,2:1 à environ 1,8:1. Il est généralement préféré que le rapport molaire du phénol para-alkyl substitué au composé organoaluminium soit dans la plage d'environ 1,3:1 à environ 1,7:1. Il est généralement plus préféré que le rapport du phénol para-alkyl substitué au composé organoaluminium soit dans la plage d'environ 1,4:1 à environ 1,6:1. Le rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium sera généralement dans la

plage d'environ 0,7:1 à environ 1,3:1. Le rapport molaire de l'ortho-phényl phénol au composé organoaluminium sera de préférence dans la plage d'environ 0,8:1 à environ 1,2:1. Le rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium sera plus de préférence dans la plage d'environ 0,9:1 à environ 1,1:1.

Du bisulfure de carbone peut être introduit dans le milieu de polymérisation comme composant séparé dans des cas où il est employé comme inhibiteur de gel ou il peut être prémélangé avec le monomère et du solvant avant d'amorcer la polymérisation. Dans de tels cas, le rapport molaire du bisulfure de carbone au cobalt sera généralement dans la plage d'environ 0,05 à environ 1. Dans tous les cas, le bisulfure de carbone peut être ajouté "in situ" à la zone de réaction en le chargeant séparément des autres composants. Cependant, dans des polymérisations en discontinu, il ne sera pas nécessaire d'ajouter du bisulfure de carbone à la polymérisation comme inhibiteur de gel. En d'autres termes, les polymérisations de la présente invention seront généralement effectuées en absence de bisulfure de carbone.

Dans la pratique de la présente invention, il ne sera en général pas nécessaire d'utiliser un régulateur de poids moléculaire. Ainsi, les polymérisations de la présente invention seront normalement conduites en absence de régulateurs de poids moléculaire. Cependant, un dialkyl sulfoxyde, un diaryl sulfoxyde ou un dialkaryl sulfoxyde peut facultativement être inclus dans le milieu de polymérisation comme régulateur de poids moléculaire. Le poids moléculaire du TPBD produit naturellement diminue avec l'augmentation des niveaux du régulateur de poids moléculaire de sulfoxyde présent pendant la polymérisation. Dans des cas où un régulateur de poids moléculaire est utilisé, le rapport molaire du régulateur de poids moléculaire de sulfoxyde au composé de cobalt sera normalement dans la plage d'environ 0,05:1 à environ 10:1.

Les sulfoxydes qui peuvent facultativement être employés comme régulateurs de poids moléculaire peuvent être des dialkyl sulfoxydes, des diaryl sulfoxydes ou des dialkaryl sulfoxydes. Ces composés ont la formule de constitution générale :



dans laquelle R1 et R2 peuvent être identiques ou différents et sont sélectionnés dans des groupes alkyle, des groupes aryle et des groupes alkaryle. R1 et R2 contiennent généralement de 1 à environ 12 atomes de carbone. R1 et R2 contiendront plus généralement de 1 à environ 6 atomes de carbone.

Certains exemples représentatifs de dialkyl sulfoxydes qui peuvent être utilisés incluent le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diéthylsulfoxyde, le dipropylsulfoxyde et le dibutylsulfoxyde. Le diphénylsulfoxyde est un exemple d'un diaryl sulfoxyde qui peut être employé comme régulateur de poids moléculaire. Certains exemples représentatifs de dialkaryl sulfoxydes qui peuvent être utilisés incluent le di-3-phénylpropyl sulfoxyde, le di-phénylméthyl sulfoxyde et le di-para-méthylphényl sulfoxyde.

Dans le TPBD produit par le processus de la présente invention, au moins 65 pour cent des motifs répétés du butadiène dans le polymère sont de la structure trans-1,4-isomère. Le TPBD fabriqué en utilisant le système catalyseur de la présente invention a généralement une teneur en trans-isomère d'au moins environ 70 pour cent. Dans la plupart des cas, le TPBD fabriqué par le processus de la présente invention aura une teneur en trans-isomère qui est dans la plage d'environ 75 pour cent à environ 85 pour cent. Ce qui est plus important, le TPBD fabriqué en utilisant le processus de la présente invention est élastomère à température ambiante (environ 20 °C) et a une faible teneur en gel. Le TPBD fabriqué par le processus de la présente invention a généralement un point de fusion à l'état cristallin qui est dans la plage d'environ 20 °C à environ 30 °C, et plus généralement a un point de fusion à l'état cristallin qui est dans la plage d'environ 22 °C à environ 27 °C.

Les polymérisations de la présente invention entraînent la formation de solutions contenant le TPBD. Des techniques standards peuvent être utilisées pour

récupérer le TPBD dans la solution dans laquelle il est dissous. Des techniques de coagulation seront généralement employés pour récupérer le TPBD dans le solvant organique. De telles procédures de coagulation mettent généralement en oeuvre l'addition d'un alcool ou d'une cétone à la solution de TPBD pour amorcer la coagulation. Cependant, le TPBD peut également être récupéré dans le solvant organique par des procédures d'évaporation, telle que l'extraction à la vapeur. De telles procédures d'évaporation mettent généralement en oeuvre le chauffage de la solution de polymère à une température légèrement élevée conjointement avec l'application de vide.

Le TPBD fabriqué en utilisant le technique de la présente invention est un polymère caoutchouteux qui peut être utilisé pour augmenter la résistance en vert de mélanges de caoutchoucs. Il peut être mélangé et cocuit avec d'autres caoutchoucs ou du caoutchouc naturel. Le TPBD fabriqué par le processus de la présente invention a également la capacité de cristalliser sous tension ce qui améliore les propriétés, telles que la résistance à la traction, la résistance à la rupture et la fatigue due à la flexion. Il peut en conséquence être utilisé dans la fabrication d'articles en caoutchouc tels que flexibles, courroies et pneus qui ont des caractéristiques de performances améliorées. Puisque le TPBD fabriqué par le processus de la présente invention est caoutchouteux à température ambiante, il peut être mélangé directement avec d'autres caoutchoucs sans l'exigence d'être préchauffé dans une serre chaude ou par chauffage à haute fréquence.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants qui sont simplement dans le but d'illustration et ne doivent pas être considérés comme limitant le cadre de l'invention ou la manière selon laquelle elle peut être réalisée. Sauf stipulation contraire spécifique, tous les pourcentages et parties sont donnés en poids.

Exemples

Dans cette série d'expériences, le TPBD a été synthétisé en utilisant la technique de la présente invention. Dans la procédure utilisée, une solution catalytique au cobalt a été fabriquée en ajoutant d'abord de l'octanoate de cobalt à des hexanes pour fournir une concentration finale de 0,05 M de cobalt.

Des solutions catalytiques à l'aluminium ont été fabriquées en mélangeant du triéthylaluminium avec des hexanes et en faisant réagir lentement ensuite la solution avec une solution contenant du p-dodécylphénol et de l'o-phényl phénol dans des hexanes. Différents rapports ont été utilisés dans la préparation.

Des polymérisations ont été effectuées en chargeant des solutions contenant 14,5 pour cent de 1,3-butadiène dans des hexanes dans des bouteilles de polymérisation de 4 onces (118 ml) suivies de l'addition de la solution catalytique à l'aluminium et de la solution catalytique au cobalt. Dans cette série d'expériences, le rapport molaire d'aluminium au cobalt a été maintenu constant à 6:1 et le niveau de cobalt a été maintenu constant à 0,24 phm. Le rapport molaire du p-dodécylphénol au triéthylaluminium et le rapport molaire de phénol ortho-phényle au tritéhylaluminium sont présentés dans le Tableau I.

Pendant les polymérisations, les bouteilles de polymérisation ont été tournées bout à bout dans un bain-marie qui était maintenu à une température de 65 °C. Après un temps de polymérisation d'environ 2 h, une solution régulatrice a été ajoutée pour donner 1,0 phm de 2-propanol et 1,0 phm d'un anti-oxydant. Le TPBD a été ensuite isolé par séchage à l'air suivi d'un séchage dans une étude à vide. Les rendements de polymères sont présentés dans le Tableau I. Le point de fusion à l'état cristallin (Tm), la température de transition vitreuse (Tg), la viscosité de la solution diluée, et la microstructure des échantillons de TPBD récupérés sont également présentées dans le Tableau I.

TABLEAU I

Essai	1	2	3	4	5	6
$Co(Oct)_2$ (phm)	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Et3Al/Co	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
p-dodécylphénol/Al	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
o-phénylphénol/Al	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Rendement (%)	74	45	66	82	86	82
DSV (dl/g)	4,85	3,92	4,64	4,36	3,20	2,61
Tm (°C)	- 11,5	- 11,5	+ 5,5	+ 25,0	+ 33,2	+ 36,4
Tg (°C)	- 75	- 75	- 75	- 76	- 77	- 75
Trans-1,4 (%)	72	73	75	80	82	85
Cis-1,4 (%)	3	3	3	2	2	1
1,2-vinyle (%)	25	23	22	18	16	14
Aspect	Caoutchouc	Caoutchouc	Caoutchouc	Caoutchouc	Résine	Résine

Comme on peut le voir dans le Tableau I, l'utilisation d'un rapport molaire de p-dodécylphénol au triéthylaluminium de 1,5:1 et d'un rapport molaire de o-phénylphénol au triéthylaluminium de 1:1 a entraîné la synthèse de TPBD caoutchouteux ayant un point de fusion à l'état cristallin de 25 °C. A des rapports inférieurs du o-phénylphénol au triéthylaluminium, un polymère thermoplastique résineux a été produit. Par ailleurs, des rapports supérieurs du o-phénylphénol au triéthylaluminium a entraîné la synthèse du polymère de poids moléculaire supérieur qui avait des points de fusion à l'état cristallin inférieurs. Ainsi, cette expérience a montré la nature critique de l'utilisation d'un rapport molaire de p-dodécylphénol au triéthylaluminium d'environ 1,5:1 et un rapport molaire de o-phénylphénol au triéthylaluminium d'environ 1:1 pour produire des polymères qui sont élastomères à température ambiante, avec des viscosités de la solution diluée inférieures et des conversions élevées. Ce rapport a fourni la teneur en trans la plus élevée en maintenant les propriétés d'un élastomère.

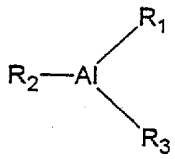
Bien que certains modes de réalisation et détails représentatifs aient été représentés dans le but d'illustrer la présente invention, il apparaîtra à l'homme du

métier que différents changements et modifications peuvent être apportés dans celle-ci sans sortir du cadre de la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un élastomère trans-1,4-polybutadiène, par polymérisation de monomères 1,3-butadiène en présence d'un système catalyseur, qui comprend un composé organocobalt, un composé organoaluminium, un phénol substitué en para par un alkyle, et un ortho-phényl phénol, où le rapport molaire du phénol substitué en para par un alkyle au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 1,2:1 à environ 1,8:1, dans lequel le rapport molaire de l'ortho-phényl phénol au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 0,7:1 à environ 1,3:1, et dans lequel on fait réagir le composé organoaluminium avec l'ortho-phényl phénol avant de le mettre en contact avec le composé organocobalt.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organoaluminium a la formule structurelle suivante :



dans laquelle R1 est choisi dans le groupe consistant en les groupes alkyle, les groupes cycloalkyle, les groupes aryle, les groupes alkaryle, les groupes arylalkyle, les groupes alkoxy et l'hydrogène ; dans laquelle R2 et R3 peuvent être identiques ou différents et sont choisis dans le groupe consistant en les groupes alkyle, les groupes cycloalkyle, les groupes aryle, les groupes alkaryle et les groupes arylalkyle ; et dans laquelle on fait réagir le composé organoaluminium avec l'ortho-phényl phénol avec un rapport molaire de l'ortho-phényl phénol au composé organoaluminium qui est dans la plage d'environ 0,8:1 à environ 1,2:1 avant de mettre en contact le composé organoaluminium avec le composé organocobalt.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le monomère 1,3-butadiène est polymérisé dans un solvant organique dans une zone de réaction à une concentration qui est dans la plage d'environ 5 pour cent à environ 30 pour

cent, sur la base du poids total du monomère de 1,3-butadiène et du solvant organique dans la zone de réaction ; dans lequel la température dans la zone de réaction est dans la plage d'environ 20 °C à environ 125 °C ; et dans lequel on fait réagir le composé organoaluminium avec l'ortho-phényl phénol avec un rapport molaire de l'ortho-phényl phénol au composé organoaluminium qui est dans la plage d'environ 0,9:1 à environ 1,1:1 avant de mettre en contact le composé organoaluminium avec le composé organocobalt.

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel le rapport molaire du composé organoaluminium au composé organocobalt est dans la plage d'environ 1:1 à environ 40:1 ; et dans lequel le composé organoaluminium est mis à réagir avec le phénol ortho-phényle à un rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium qui est dans la plage d'environ 0,95:1 à environ 1,05:1 avant que le composé organoaluminium ne vienne en contact avec le composé organocobalt.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le composé organocobalt est présent en une teneur qui est dans la plage de 0,01 phm à environ 0,6 phm.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé organoaluminium est choisi dans le groupe consistant en l'hydrure de diéthylaluminium, l'hydrure de di-n-propylaluminium, l'hydrure de di-n-butylaluminium, l'hydrure de diisobutylaluminium, l'hydrure de diphénylaluminium, l'hydrure de di-p-tolylaluminium, l'hydrure de dibenzylaluminium, l'hydrure de phényl éthylaluminium, l'hydrure de phényl-n-propylaluminium, l'hydrure de p-tolyl éthylaluminium, l'hydrure de p-tolyl n-propylaluminium, l'hydrure de p-tolyl isopropylaluminium, l'hydrure de benzyl éthylaluminium, l'hydrure de benzyl n-propylaluminium, et l'hydrure de benzyl isopropylaluminium, l'éthoxyde de diéthylaluminium, l'éthoxyde de diisobutylaluminium, le méthoxyde de dipropylaluminium, le triméthylaluminium, le triéthylaluminium, le tri-n-propylaluminium, le triisopropylaluminium, le tri-n-butylaluminium, le triisobutylaluminium, le tripentylaluminium, le trihexylaluminium, le tricyclohexylaluminium, le trioctylaluminium,

le triphénylaluminium, le tri-p-tolylaluminium, le tribenzylaluminium, l'éthyl diphénylaluminium, l'éthyl di-p-tolylaluminium, l'étyldibenzylaluminium, le diéthylphénylaluminium, le diéthyl p-tolylaluminium et le diéthyl benzylaluminium.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le phénol substitué en para par un alkyle a un groupe alkyle qui contient d'environ 6 à environ 20 atomes de carbone.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le rapport molaire du phénol para-alkyl-substitué au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 1,3:1 à environ 1,7:1, et dans lequel le rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 0,8:1 à environ 1,2:1.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le rapport molaire du composé organoaluminium au composé organocobalt est dans la plage d'environ 2:1 à environ 30:1.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé organocobalt est présent en une teneur qui est dans la plage de 0,03 phm à environ 0,2 phm.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le phénol substitué en para par un alkyle a un groupe alkyle qui contient d'environ 9 à environ 14 atomes de carbone.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le composé organocobalt est présent en une teneur qui est dans la plage de 0,05 phm à environ 0,1 phm.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le rapport molaire du phénol para-alkyl-substitué au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 1,4:1 à environ 1,6:1, et dans lequel le rapport molaire du phénol ortho-phényle au composé organoaluminium est dans la plage d'environ 0,9:1 à environ 1,1:1.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le rapport molaire du composé organoaluminium au composé organocobalt est dans la plage d'environ 8:1 à environ 20:1.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le phénol substitué en para par un alkyle est le para-dodécylphénol.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le monomère 1,3-butadiène est polymérisé dans un solvant organique dans une zone de réaction à une concentration qui est dans la plage d'environ 10 pour cent à environ 25 pour cent, sur la base du poids total du monomère 1,3-butadiène et du solvant organique dans la zone de réaction ; et dans lequel la température dans la zone de réaction est dans la plage d'environ 65 °C à environ 95 °C.

17. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le monomère 1,3-butadiène est polymérisé dans un solvant organique dans une zone de réaction à une concentration qui est dans la plage d'environ 15 pour cent à environ 20 pour cent, sur la base du poids total du monomère 1,3-butadiène et du solvant organique dans la zone de réaction ; et dans lequel la température dans la zone de réaction est dans la plage d'environ 70 °C à environ 90 °C.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composé organoaluminium est du triéthylaluminium.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le composé organocobalt est l'octanoate de cobalt.

20. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le composé organocobalt est l'acétylacétonate de cobalt.