



NUMERO DE PUBLICATION : 1003592A3

NUMERO DE DEPOT : 9100620

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C08F

Date de délivrance : 28 Avril 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 28 Juin 1991 à 15h15
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : REPSOL QUIMICA S.A.
Juan Bravo 3B, ES-28006 MADRID(ESPAGNE)

représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, BUREAU GEVERS S.A., Rue de Livourne 7 -
B 1050 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION D' HOMOPOLYMERES DE DIENES CONJUGUES ET DE COPOLYMERES DE DIENES CONJUGUES AVEC D' AUTRES DIENES OU COMPOSES VINyliQUES AROMATIQUES.

INVENTEUR(S) : Ruiz Santa Quiteria V., Ayda. Pablo Iglesias 90, 28039 Madrid (ES); Michiels Vega W., Zamora 15, 28804 Alcala de Henares (Madrid) (ES); Mendez Perez A., General Concha 35, 48012 Bilbao (Vizcaya) (ES); Parellada Ferrer M.D., Venezuela 9, 28820 Coslada (Madrid) (ES); Madueno Casado M.A., Corta 4, 13500 Puertollano (Ciudad Real) (ES)

Priorité(s) 29.06.90 ES ESA 9001799

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

Bruxelles, le 28 Avril 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

"Procédé de préparation d'homopolymères de diènes conjugués et de copolymères de diènes conjugués avec d'autres diènes ou composés vinyliques aromatiques."

5

On connaît bien les systèmes catalytiques qui permettent de produire des polymères dans des hydrocarbures solvants avec un degré élevé de stéréospécificité. A cette fin, dans chaque cas, on a utilisé des systèmes catalytiques du type Ziegler-Natta, dans lesquels interviennent principalement des composés de métaux de transition des groupes IVb et IIIa, pour la polymérisation de diènes avec addition 1,4-trans à 90-99% (brevets Etats Unis No.3268500 et No. 5550158). Cependant, ces catalyseurs présentent l'inconvénient d'être insolubles dans les solvants de polymérisation hydrocarbonés et de produire des polymères ramifiés avec distribution très large de poids moléculaire. D'autre part, pour aucun de ces systèmes catalytiques n'a été décrite la copolymérisation d'un diène et d'un composé vinylique aromatique statistique.

25 Un autre procédé décrit pour la polymérisation de diènes avec une teneur élevée en addition 1,4-trans est révélé dans le brevet Etats Unis No.3629213, où l'on utilise un organolithium en combinaison avec un composé de baryum, parmi 30 lesquels on peut indiquer le stéarate de baryum et le t-butoxyde de baryum, ce dernier étant caractérisé en ce qu'il donne des copolymères statistiques de certains diènes et composés vinyliques aromatiques. La teneur en isomère trans

obtenue dans certains exemples de l'invention citée est supérieure à 68%, avec une teneur en vinyle de 8-13%.

Dans le brevet Etats Unis No.3992561 est
5 décrite l'utilisation de t-butoxyde hydroxyde de baryum, $(^t\text{BuO})_x(\text{OH})_{2-x}\text{Ba}$, en combinaison avec du n-butyllithium, pour la préparation de polybutadiène et de copolymère de diènes et d'un composé vinylique aromatique. Les monomères utilisés dans les exemples
10 pratiques sont le 1,3-butadiène et le styrène, les teneurs en isomère trans atteignant, pour la fraction de butadiène, 80%. Cependant, ces polymères présentent une distribution de poids moléculaire qui est extrêmement large et le procédé pour la
15 préparation des alcoolates de baryum est complexe, par le fait qu'il faut utiliser de l'ammoniac ou de la monométhylamine liquides comme solvant.

Dans la demande de brevet européen No.EP61902 a été décrit un système initiateur dans
20 lequel on utilise également un t-butoxyde de baryum en combinaison avec un composé organométallique de sodium, pour la polymérisation du 1,3-butadiène et la copolymérisation de celui-ci avec du styrène, les polymères présentant une teneur en isomère trans ne
25 dépassant pas 54% dans les exemples pratiques.

L'utilisation d'un composé de baryum, tel que le nonylphénolate de baryum, le t-butoxyde de baryum ou l'acétylacétonate de baryum, en
combinaison avec un composé organométallique de
30 lithium et un acide de Lewis, comme un alkylaluminium ou un alkylzinc, a montré que c'était une combinaison catalytique effective dans la préparation de copolymères de butadiène-styrène ayant une teneur en isomère trans pouvant atteindre

83%, et des compositions de styrène à 18%, comme cela est décrit dans le brevet allemand GP No.2524849.

Enfin, dans le brevet Etats Unis

- 5 No.4503204, est décrite la préparation d'homopolymères de 1,3-butadiène et de copolymères de celui-ci avec du styrène où la teneur en isomère 1,4-trans est élevée (pouvant atteindre 85-90%) avec une faible teneur en addition vinylique (2-3%). La
- 10 composition catalytique utilisée comprend (a) un complexe d'organoaluminium-organomagnésium, plus concrètement du dibutylmagnésium et du triéthylaluminium et (b) un sel de baryum, de calcium et/ou de strontium d'alcools ou d'alcools et
- 15 d'eau, étant décrite, dans cette invention, une méthode compliquée de préparation de ces sels à partir de baryum métallique, des alcools et de l'eau dans l'ammoniac liquide ou la monométhylamine, pour obtenir le complexe $(^t\text{BuO})_x(^t\text{DecO})_y(\text{OH})_{2-x-y}\text{Ba}$.
- 20 Cette combinaison catalytique est utile pour la préparation de copolymères de butadiène-styrène, ayant observé que le butadiène est plus réactif que le styrène.

Nous avons découvert de manière

- 25 surprenante qu'un nouveau système catalytique à base d'un composé organique de P(III) ou P(V) de baryum, strontium ou calcium métallique, en combinaison avec un organomagnésium et un organoaluminium, permettait la préparation d'homopolymères de diènes conjugués
- 30 et copolymères de diènes avec d'autres diènes ou un composé vinylique aromatique, où la préparation du complexe qui intervient dans le mélange catalytique est extrêmement simple en comparaison avec d'autres systèmes déjà décrits, pour obtenir des homopolymères
- 35 de 1,3-butadiène ou des copolymères de 1,3-butadiène-styrène ayant des teneurs en isomère

1,4-trans supérieures à 70% et vinyliques inférieures à 5% et des distributions de poids moléculaire relativement étroites. La préparation du composé organique du métal alcalino-terreux peut
5 être réalisée au moyen d'une simple réaction acide-base ou d'un échange métallique, ceci pouvant être mené à bien, même en l'absence d'une atmosphère inerte, étant donné sa stabilité, présentant par conséquent des avantages concernant non seulement la
10 simplicité de la méthode de préparation du composé alcalino-terreux mais également son maniement postérieur, facteur très important dans un procédé industriel par rapport aux procédés complexes de préparation déjà décrits.

15 D'autre part, un avantage fondamental et supplémentaire que l'on a observé par rapport aux procédés décrits antérieurement est la stabilité que présente le polymère obtenu lors du passage par les phases de sa préparation puisque, vis-à-vis des
20 produits traditionnels obtenus au moyen de la présence d'un alcoolate de métal alcalino-terreux, celui obtenu par ce procédé ne présente aucune coloration, indiquant sa bonne stabilité.

On a découvert qu'un ou plusieurs
25 monomères vinyliques qui disposent d'une double liaison activée et où n'existe aucun groupe pouvant détruire le complexe actif peuvent être polymérisés dans des conditions inertes dans un solvant hydrocarboné dans lequel sont solubles les monomères
30 et le polymère, en utilisant une composition catalytique qui correspond à la combinaison suivante :

- a) un composé d'organomagnésium,
 b) un composé d'organoaluminium,
 c) un composé du type ester de P(V) ou
 P(III) de baryum, strontium ou calcium
 métalliques,

où les relations molaires du composé (a) au composé
 (b) peuvent osciller entre 100/1 et 2/1 et la
 relation molaire du composé de baryum au composé de
 10 magnésium doit être comprise entre 2,0 et 0,1,
 n'ayant observé aucune activité appréciable au-delà
 de ces limites inférieures.

Le composé d'organomagnésium (a) qui
 intervient dans ladite composition catalytique peut
 15 être représenté par la formule suivante :



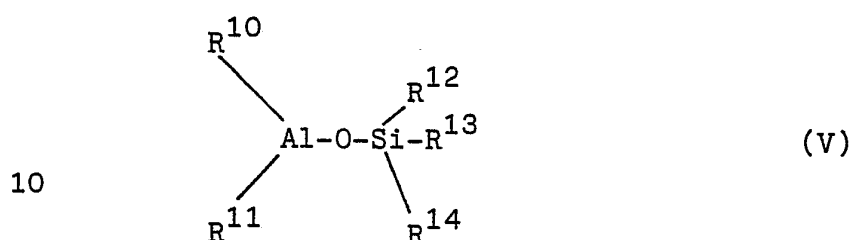
dans laquelle R^1 et R^2 peuvent être identiques ou
 20 différents, étant choisis parmi les groupes alkyles
 normaux, secondaires ou tertiaires, radicaux
 cycloalkyles ou aryles de 2 à 20 atomes de carbone,
 de préférence di-n-butylmagnésium, n-butyl-sec-
 butylmagnésium, n-butyloctylmagnésium, n-butyl-
 25 éthylmagnésium, di-n-hexylmagnésium.

Le composé d'aluminium (b) peut être
 représenté au moyen des formules suivantes :





5

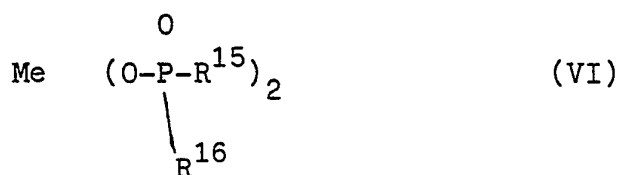


10

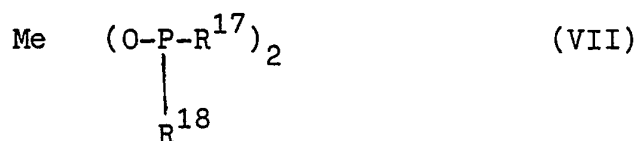
où les groupes R^3 à R^{14} peuvent être H ou des radicaux identiques ou différents choisis parmi des radicaux alkyles normaux, secondaires ou tertiaires, cycloalkyles ou aryles de 2 à 20 atomes de carbone, comme, par exemple, dans le cas des trialkyl-aluminiums : triéthylaluminium, triisobutyl-aluminium, trioctylaluminium, dans le cas de alcoxy ou aryloxydialkylaluminiums : 4-méthoxyphénoxy-diéthylaluminiums, phénoxy-diéthylaluminium, dans le cas des alumino-oxanes : tétraisobutylalumino-oxane, méthylalumino-oxanes ou dans le cas des siloxanes ou siloxalanes : éthyldiméthylsiloxy-diéthylaluminium, éthylhydrométhylsiloxy-di-éthylaluminium (Siloxal H, Schering). On peut également utiliser une combinaison des divers composés indiqués.

Le composé de baryum, strontium ou calcium (c) correspond à un sel d'un ester de phosphate, phosphonate ou dérivé de l'acide phosphinique de P(V), ou phosphite dérivé de l'acide phosphoneux, ou dérivé de l'acide phosphineux de P(III), du type représenté par les formules suivantes :

30



5



10

où le composé du type (VI) représente un ester de phosphate, phosphonate ou dérivé de l'acide phosphinique de P(V) et le composé du type (VII) représente un ester de phosphite, dérivé d'acide phosphinique ou dérivé de l'acide phosphoneux de P(III), ou R^{15} à R^{18} sont des groupes identiques ou différents dérivés de radicaux alkyles, cycloalkyles, aryles, phénoxy ou alcoxy d'au moins 4 atomes de carbone, et Me correspond à l'un des métaux Ba, Sr, Ca, dont des exemples se trouvent parmi le bis-(2-éthylhexyl)phosphate, le dioléylphosphate, le diphénylphosphate, le bis-(p-nonylphényl) phosphate, le mono-p-nonylphényl-2-éthylhexyl phosphonate, le mono-2-éthylhexyl-2-éthylhexyl phosphonate, le bis(2-éthylhexyl)phosphite des métaux indiqués.

Les composés du type (c) peuvent être préparés de manière simple à partir de l'acide correspondant par échange du métal et du sel sodique de l'acide correspondant selon les méthodes décrites dans la littérature de l'état actuel de la technique, en se référant à la préparation de sels de ces dérivés organiques de phosphore.

Le mélange des composants du système initiateur complexe décrit dans la présente invention peut être facultativement soumis à un

vieillissement préalable en l'absence des monomères, au moyen du mélange du dérivé organique de phosphore des métaux baryum, strontium et calcium et des composés d'alkylmagnésium et d'alkylaluminium pendant 15 à 60 minutes. De même, il est possible d'utiliser des combinaisons préparées au préalable du composé d'organomagnésium (a) et d'organoaluminium (b), où l'on a choisit la relation molaire adéquate, en combinaison avec le composé (c) précédemment mentionné.

Une autre caractéristique de ce système catalytique est l'absence d'activité lorsque le composé de magnésium ou de baryum n'est pas présent.

Le procédé de polymérisation faisant l'objet de la présente invention peut être mis en oeuvre en l'absence de solvant, mais généralement, on préfère le réaliser en présence d'un solvant hydrocarboné. Le solvant employé est de préférence un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique tel que n-pentane, n-hexane, n-heptane, cyclohexane et analogues. Il peut être formé d'un mélange d'un ou plusieurs composants, seule étant nécessaire l'absence pratique d'impuretés telles que CO_2 , O_2 , eau, etc... qui peuvent affecter le centre actif de polymérisation. La concentration du solvant à utiliser est choisie de manière que cela permette une bonne agitation du mélange de réaction et une bonne diffusion de la chaleur produite dans celui-ci.

Le procédé selon la présente invention permet la polymérisation de diènes conjugués ainsi que la copolymérisation de diènes conjugués avec d'autres monomères vinyliques aromatiques. En qualité de diènes conjugués, on peut utiliser, par exemple, le 1,3-butadiène, le 2-méthylbutadiène (isoprène), le 1,3-pentadiène, le 1,3-hexadiène

etc... . Pour le monomère vinylique aromatique, on peut utiliser, par exemple, le styrène, l'alpha-méthylstyrène, le p-méthylstyrène, etc... . Au moyen de ce procédé, on peut préparer des 5 copolymères statistiques de 1,3-butadiène et de styrène ayant la composition souhaitée.

La température de polymérisation peut être comprise entre 0 et 150°C, de préférence entre 40 et 120°C. on a observé que la température exerce une 10 influence aussi bien sur la vitesse de réaction que sur la microstructure du polymère. De même, la réaction peut être mise en oeuvre aussi bien dans un réacteur continu que dans un réacteur discontinu.

Le poids moléculaire du polymère peut être 15 contrôlé par la variation de la concentration du catalyseur et le degré de conversion. La distribution de poids moléculaire obtenue est en général étroite et on peut augmenter l'indice de polydispersibilité en utilisant un agent de 20 ramification tel que le divinylbenzène (DVB), au début ou à la fin de la réaction.

Lorsqu'est atteint le degré souhaité de polymérisation, la réaction peut être arrêtée par addition d'un agent connu terminant la réaction, tel 25 qu'un alcool, un phénol ou de l'eau, avec ensuite les traitements conventionnels d'élimination du solvant et de séchage lors de la production d'homopolymères de butadiène ou de copolymères de butadiène-styrène, pour séparer le polymère du 30 mélange de réaction. on peut ajouter, au polymère, avant élimination du solvant, des additifs anti-oxydants, par exemple, le 2,6-di-tert-butyl-p-crésol ou d'autres additifs stabilisants comme on le sait. Les polymères obtenus 35 en accord avec l'invention présentent une excellente stabilité et sont pratiquement dépourvus de couleur,

vis-à-vis de ceux obtenus avec d'autres systèmes de baryum, comme par exemple, les alcoolates de baryum qui prennent une coloration.

La durée nécessaire de polymérisation
5 dépend de la température de réaction, de la quantité du catalyseur, de type du polymère souhaité et de la concentration initiale du butadiène/styrène. La quantité du catalyseur, exprimée en tant que composé de magnésium, sera déterminée par le poids
10 moléculaire du polymère que l'on veut obtenir. Les quantités utiles du catalyseur pour obtenir un polymère d'un poids moléculaire compris entre 10 000 et 500 000 oscilleront entre 1,5 et 20 mmoles du composé de magnésium pour 100 g du monomère. Le
15 poids moléculaire augmente avec la diminution de la proportion du catalyseur par rapport au monomère, en exprimant en tant que composé de magnésium, ainsi qu'avec l'augmentation de la conversion. Ces quantités seront sensiblement supérieures si l'on
20 souhaite obtenir un polymère ramifié avec DVB, par le fait que ce dernier aura un grand effet sur l'augmentation de la taille moyenne de la molécule. Toute personne compétente en la matière pourra déterminer avec facilité les conditions optimales de
25 réaction pour la préparation d'un polymère ou d'un copolymère ayant la composition et le poids moléculaire souhaités.

La vitesse de polymérisation augmente également si on augmente la relation
30 diène/hydrocarbure vinylique aromatique, ce qui permet généralement de préparer des copolymères de la composition souhaitée.

La polymérisation peut être mise en oeuvre dans un réacteur fermé, pourvu de systèmes pour son
35 chauffage et son contrôle, d'un système pour l'alimentation en azote, en argon ou en néon et pour

l'évent. De même, seront prévus des systèmes pour la charge des matières premières et l'évacuation de la solution du polymère.

La présente invention sera exposée en
5 détail dans les exemples qui suivent, permettant de décrire la façon la plus pratique de préparation de ces élastomères.

Les polymérisations décrites, à moins que le contraire ne soit indiqué, ont été mises en
10 oeuvre dans des bouteilles de verre fermées au moyen d'un septum en caoutchouc et d'un bouchon muni de trois perforations, permettant l'introduction des monomères, des solvants, du catalyseur et de l'agent de terminaison de la réaction au moyen d'aiguilles
15 hypodermiques couplées aux systèmes d'alimentation de ces matières premières.

Le solvant, dans tous les cas, était du cyclohexane, purifié par passage à travers des colonnes d'alumine. Le butadiène et le styrène
20 passeront également par des colonnes d'alumine pour leur purification.

Bien que l'on ait indiqué l'addition séparée de chacun des composés de la composition catalytique, on a signalé que l'on peut ajouter des
25 mélanges antérieurement préparés des trois composés à la proportion adéquate ou, si on le souhaite, le composé de baryum et un mélange de ceux d'aluminium et de magnésium, sans que l'on puisse observer de différence nette.

30 De même, l'ordre d'introduction des composés qui interviennent dans la composition catalytique lorsqu'ils sont ajoutés séparément peut être modifié, tant que ne se présentent pas, dans le réacteur ou les matières premières, des impuretés du
35 type déjà indiqué.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention et ne doivent en aucun cas en limiter le cadre.

Exemple 1.

5 Dans deux bouteilles de polymérisation d'une capacité interne de 500 ml, lavées au préalable à l'eau et séchées pendant une nuit à 120°C, on a fait passer un courant d'azote pendant 5 minutes en fermant ensuite au moyen d'un septum et
10 d'un bouchon de couronne. Dans chacune de celles-ci, on a introduit, au moyen d'aiguilles hypodermiques et par des orifices existants dans le bouchon, 330 ml de cyclohexane purifié antérieurement, 42g de 1,3-butadiène dans la bouteille correspondant à
15 l'essai 1 et 42 g de styrène dans la bouteille correspondant à l'essai 2. Ensuite, elles ont été introduites dans un bain thermostatique, pourvu d'un système d'agitation des bouteilles, jusqu'à ce que soit atteinte la température de 50°C, moment à
20 partir duquel on introduit, dans cet ordre, 0,278 mmole de n-butyl-octylmagnésium (solution dans l'heptane à 12%), suivi de 0,056 mmole de triéthylaluminium (solution dans l'heptane à 10%) et de 0,083 mmole de bis(2-éthylhexyl)phosphate de
25 baryum, préparé à partir de l'acide correspondant, en observant qu'il s'agit d'un système parfaitement homogène et avec le passage du temps, on obtient une augmentation de viscosité de la solution, indiquant l'existence d'une polymérisation.

30 Au bout de 24 heures de réaction, en maintenant la température indiquée constante, on ajoute une quantité stoechiométrique de 2,6-di-tert-butyl-p-crésol en tant qu'agent terminant la réaction et de plus 0,5 phr de ce
35 composé comme agent anti-oxydant. La solution obtenue est versée sur de l'alcool isopropylique,

précipitant ainsi un polymère qui est ultérieurement chauffé dans une étuve sous vide pendant 24 heures à $1,33.10^{-2}$ mbars et à 60°C.

Les conditions de synthèse ainsi que les 5 paramètres de structure obtenus sont donnés au tableau I.

Tableau I.

Essai	Monomère	R_2Mg (mmole)	R'_2Ba (mmole)	R''_3Al (mmole)	% conversion	Polybutadiène % 1,4-trans % 1,2
1	Butadiène	0,380	0,114	0,076	93	88 2
2	Styrène	0,380	0,114	0,076	66	- -
Microstructure : IR		$T_{polymérisation} : 50^\circ C$		Durée : 24 heures		

Exemple 2.

En suivant le même procédé de polymérisation que celui de l'exemple 1, on a utilisé, dans ce cas, différents composés de métaux alcalino-terreux, pour démontrer l'utilité dans la polymérisation de copolymères de butadiène-styrène à forte addition 1,4-trans. Dans trois bouteilles en verre, on a introduit 330 ml de cyclohexane avec ensuite 30,3g de 1,3-butadiène et 10,1g de styrène.

10 Après stabilisation thermique des bouteilles à la température d'essai de 50°C, on ajoute, dans l'ordre indiqué, 0,760 mmole de n-butyl-octylmagnésium, 0,152 mmole de triéthylaluminium et 0,228 mmole du composé de

15 baryum, de strontium et de calcium dans les essais 3, 4 et 5, respectivement, comme cela est visible au tableau II.

Au bout de 24 heures, la réaction se termine et on isole un échantillon par le procédé

20 indiqué à l'exemple 1. Sur le tableau, on peut voir les valeurs de conversion ainsi que les données de microstructure comme la composition, obtenues au moyen de l'infrarouge, en observant que les valeurs les plus élevées de conversion et en teneur

25 1,4-trans sont données dans le cas du sel de baryum et les plus basses dans le cas du sel de calcium.

Dans aucun des polymères obtenus, on a observé de résidu par oxydation de dégradation de ceux-ci au moyen d'un hydroperoxyde, ce qui indique

30 l'absence de polystyrène séquence, au moins sous la forme de grandes séquences.

Tableau II

Essai	Composé alcalino-terreux	R ₂ Mg (mmole)	R' ₂ Ba (mmole)	R'' ₃ Al (mmole)	% conversion	Composition du copolymère %styrène % 1,4-trans % 1,2		
3	BaP ₂ [*]	0,760	0,228	0,152	84	17,9	84,7	1,5
4	Sr P ₂ [*]	0,760	0,228	0,152	67	7,3	76,7	7,3
5	Ca P ₂ [*]	0,760	0,228	0,152	44	6,0	72,6	6,5

16

Microstructure et composition : IR T_{polymérisation} : 50°C Durée : 24 heures

P₂^{*} : bis(2-éthylhexyl)phosphate

Exemple 3.

On a obtenu des copolymères de butadiène-styrène dans des bouteilles en verre en utilisant le même procédé de réaction que celui de 5 l'exemple 1. Cependant, les quantités des monomères, du solvant et du catalyseur employés étaient celles indiquées ci-après.

On introduit 320 ml de cyclohexane purifié par passage à travers des tours d'alumine, avec 10 ensuite 32,2g de 1,3-butadiène et 8,1 g de styrène. On introduit ensuite 0,456 mmole de n-butyl-octyl-magnésium et des quantités variables de bis-(2-éthylhexyl)phosphate de baryum et d'un composé d'aluminium comme on peut le voir par les 15 données de synthèse du tableau III.

Au bout de 24 heures de réaction, on termine celle-ci par addition d'une quantité stoechiométrique de 2,6-di-tert-butyl-p-crésol et de 0,5'phr de plus en tant qu'agent anti-oxydant. Par 20 précipitation dans l'alcool isopropylique, on obtient des copolymères de butadiène-styrène, dont le tableau III donne les paramètres de structure et de composition. La copolymérisation était pratiquement statistique, comme on peut le déduire 25 par le fait que l'on n'observe aucun résidu dans une analyse par oxydation de dégradation des échantillons au moyen d'un hydroperoxyde.

Tableau III

Essai	R ₂ Mg (mmole)	R' ₂ Ba (mmole)	R" ₃ Al (mmole)	% conversion	COMPOSITION DU COPOLYMERE		
					styrene % total	butadiene % trans	% 1,2
6	0,456	0,137	0,091*	83	16,3	84,0	3,3
7	0,456	0,228	0,091*	81	15,2	77,5	4,3
8	0,380	0,137	0,150*	65	14,5	87,2	2,2
9	0,380	0,114	0,076**	74	14,0	89,9	1,3
10	0,380	0,114	0,076***	73	13,6	86,1	2,7

Microstructure et composition : IR t_{réaction} : 24 heures T_{polymérisation} : 65°C

* Triéthylaluminium

** Ethyl-diméthyl-diéthyl siloxalane

*** 4-méthoxy-phénoxy-diéthylaluminium

Exemple 4.

Pour illustrer l'influence que la température exerce sur le procédé de polymérisation, on donne l'exemple suivant qui permet de montrer les 5 variations observées dans la conversion et la microstructure des polymères obtenus.

On effectue des essais dans un réacteur de 3 litres de capacité interne, pourvu de systèmes de contrôle de la température et d'agitation variable, 10 ainsi que des moyens pour le passage de l'azote, pour l'évent et l'évacuation du polymère. En ce qui concerne le traitement des matières premières et le procédé de chargement, ils sont les mêmes que ce qui a été décrit à l'exemple 1, de manière que l'on 15 introduise 1440 ml de cyclohexane, avec ensuite 245,7g de 1,3-butadiène et 27,3 g de styrène. A la suite, on ajoute 1,86 mmoles de n-butyl-octylmagnésium et 0,373 mmole de triéthylaluminium et enfin 0,559 mmole de 20 bis-(2-éthylhexyl)phosphate de baryum. Ce procédé est suivi dans les trois essais réalisés à différentes températures que l'on peut voir au tableau IV ainsi que les paramètres de structure et de composition obtenus dans les polymères.

Tableau IV.

Essai	Température (°C)	R ₂ Mg (mmole)	R' ₂ Ba (mmole)	R" ₃ Al (mmole)	% con- version (heures)	COMPOSITION styrene % total	COPOLYMERE butadiène % total	1,2
11	50	1,86	0,559	0,373	40(7)	3,2	88,4	1,9
12	70	1,86	0,559	0,373	62(4,5)	4,7	80,5	3,8
13	90	1,86	0,559	0,373	77(2,0)	6,5	74,6	5,8

Microstructure et composition : IR

Exemple 5.

Dans l'exemple qui suit, on peut observer l'influence que la concentration du catalyseur 5 exerce sur la structure et sur le poids moléculaire. De même, il illustre la possibilité d'utiliser des agents de ramification tels que le divinylbenzène (DVB) pour augmenter la distribution de poids moléculaire, situation qui est souhaitable dans tout 10 type de caoutchouc pour améliorer l'aptitude au traitement.

On effectue des essais de polymérisation dans quatre bouteilles du type décrit à l'exemple 1, en les ayant soumis au même traitement et en 15 utilisant la même méthodologie. Dans chacune de celles-ci, on introduit 330 ml de cyclohexane, 32,2g de 1,3-butadiène et 8,1 g de styrène. Ensuite, on introduit le composé de magnésium, le composé d'aluminium et celui de baryum qui ont été décrits 20 aux exemples antérieurs, dans cet ordre, et en une quantité variable, comme cela est indiqué au tableau V. A l'essai 17, une fois que la réaction a atteint une conversion de 80%, on ajoute 0,266 mmole de divinylbenzène (DVB) comme agent de 25 ramification, et on augmente la température à 80°C en continuant la réaction pendant trois heures supplémentaires. Sur le même tableau, on peut apprécier la façon dont la concentration du catalyseur ainsi que l'utilisation d'agents de 30 ramification affectent le poids moléculaire, augmentant notamment dans ce dernier cas la distribution de poids moléculaire.

Tableau V.

Essai	R ₂ Mg (mmole)	R' ₂ Ba (mmole)	R'' ₃ Al (mmole)	DVB (mmole)	% conver- sion	COMPOSITION COPOLYMERE					M _n	M _w	M _n x 10 ⁻³	IH
						styrène %total	% 1,4-trans	butadiène %1,2						
14	0,380	0,114	0,076	-	82	15,2	86,5	2,1	86	56	1,53			
15	0,570	0,171	0,114	-	80	14,6	85,3	1,9	68	48	1,62			
16	0,760	0,228	0,152	-	83	14,8	85,0	1,6	55	38	1,60			
17	0,760	0,228	0,152	0,266	88	16,8	87,0	1,6	126	57	2,20			

Microstructure et composition : IR T : 50°C t : 24 heures + 3 h (80°C) DVB

22

Microstructure et composition : IR T : 50°C t : 24 heures + 3 h (80°C) DVB

Exemple 6.

L'exemple qui suit démontre la possibilité de préparer des polymères ayant une composition
5 distincte des monomères, qui est influencée principalement par la concentration initiale des deux monomères et par la conversion vers laquelle est dirigée la réaction. Pour cela, et en suivant le même procédé que dans les exemples antérieurs où
10 l'on utilise des bouteilles en verre pour la polymérisation, on réalise trois essais. En premier lieu, on introduit 320 ml de cyclohexane purifié dans chacune des bouteilles et les quantités de 1,3-butadiène et de styrène qui sont indiquées au
15 tableau VI. Ensuite, et dans chaque bouteille, on introduit du n-butyloctylmagnésium, du triéthylaluminium et du bis(2-éthylhexyl)phosphate de baryum aux quantités indiquées sur ce même tableau. On introduit ensuite dans un bain
20 thermostatique à la température indiquée et on maintient sous agitation. Dans tous les essais, on contrôle la conversion par une extraction d'un échantillon à certains intervalles, et une fois qu'elle atteint environ 80%, on ajoute la quantité
25 de divinylbenzène (DVB) définie au tableau pour chacun des essais et on augmente la température à 80°C, en maintenant la réaction pendant 4 heures supplémentaires. Quand ce temps est passé, on termine la réaction comme dans les exemples
30 antérieurs et on obtient l'échantillon sec par le procédé déjà décrit dans les exemples antérieurs.

Au tableau VI sont montrés les résultats de la composition de chacun des échantillons ainsi que la microstructure, la composition et le degré de
35 conversion finale dans chaque essai.

Tableau VI

Essai	Alimentation (g)		R ₂ Mg (mmole)	R' ₂ Ba (mmole)	R"Al (mmole)	DVB (mmole)	T (°C)	% conver- sion (h)	COMPOSITION COPOLYMERE		
	But	St.							styrène % total	% 1,4-trans	butadiène % 1,2
18	34,7	8,7	0,532	0,160	0,106	0,186	80	94(7)	15,5	80,3	4,4
19	34,4	3,0	0,532	0,160	0,106	0,186	80	94(6)	4,7	81,0	3,0

Microstructure et composition : IR t_{couplage} : 4 h (80°C) DVB

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation
d'homopolymères de diènes conjugués et de
5 copolymères de diènes conjugués avec un autre diène
ou avec des composés vinyliques aromatiques, du type
où la teneur en addition vinylique est inférieure à
5% et cependant la teneur en addition 1,4-trans est
supérieure à 70% environ, caractérisé en ce qu'on
10 utilise une composition catalytique constituée de :
 - (a) un composé organique de baryum, de
strontium ou de calcium qui correspond à un sel
d'ester de phosphate, de phosphonate ou dérivé de
l'acide phosphonique, P (V), ou phosphite, dérivé de
15 l'acide phosphoneux ou phosphineux, P(III) où les
radicaux sont alkyles, cycloalkyles, aryles, phénoxy
ou alcoxy, d'au moins 4 atomes de carbone,
 - (b) un composé d'organomagnésium dans
lequel le groupe organique est un groupe alkyle,
20 cycloalkyle, aryle ou des mélanges de ceux-ci ou le
nombre d'atomes de carbone est de 3 à 20 ; et
 - (c) un composé d'organoaluminium où
mélange de ceux-ci du type trialkyl ou triaryl-
aluminium, alcoxy ou aryloxy-di-alkylaluminium,
25 aluminoxane, siloxane ou siloxalane où le groupe
organique de ceux-ci est de 3 à 20 atomes de
carbone.
2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que le diène conjugué précité est
30 le 1,3-butadiène et le composé vinylique aromatique
est du styrène.
3. Procédé selon la revendication 2,
caractérisé en ce que l'incorporation du styrène est
statistique, avec possibilité de préparer des
35 copolymères ayant la composition souhaitée, de
préférence entre 5 et 35% de vinylique aromatique.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il permet de préparer des copolymères en bloc du type poly(1,3-butadiène-b-styrène).

5 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est effectué dans des solvants hydrocarbonés, dans des conditions inertes et à une température entre 0 et 150°C, de préférence entre 40 et 120°C.

10 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé de baryum est le bis(2-éthylhexyl)phosphate de baryum et ceux de magnésium et d'aluminium sont respectivement le n-butyl-octylmagnésium et le triéthylaluminium, pour
15 former un système de départ qui est parfaitement homogène.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition catalytique du composé de baryum par rapport au magnésium est dans
20 une relation molaire de 0,1 à 2,0, et le composé d'aluminium par rapport à celui du magnésium est dans une relation molaire de 2 à 100.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il permet la préparation de
25 l'homopolymère ou du copolymère ramifié avec un agent approprié tel que le divinylbenzène (DVB), pour obtenir une distribution étroite de poids moléculaire.

9. Procédé selon la revendication 1,
30 caractérisé en ce que la relation de l'agent de ramification au composé de magnésium peut être comprise entre 0,1 et 3,0.



Europees
Octrooibureau

VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK

opgesteld krachtens artikel 21 § 1 en 2
van de Belgische wet op de uitvindingsoctrooien
van 28 maart 1984

Nummer van de
nationale aanvraag:

BE 9100620
BO 2989

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG(Int.Cl.5)
D,A	US-A-4 503 204 (R.E. BINGHAM ET AL.) * conclusie 1 * -----	1	C08F36/04 C08F4/52
			ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK(Int.Cl.5)
			C08F
Datum waarop het onderzoek werd voltooid		Vooronderzoeker	
DEN HAAG 25 OCTOBER 1991		VAN HUMBEECK F.	
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR			
X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : eerdere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur			

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE BELGISCHE OCTROOIAANVRAGE NR.**

BE 9100620
BO 2989

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd. 25/10/91
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US-A-4503204	05-03-85	US-A- 4302568	24-11-81
		AU-B- 521746	29-04-82
		AU-A- 6453880	17-09-81
		BE-A- 887676	15-06-81
		CA-A- 1166400	24-04-84
		DE-A, C 3023785	03-09-81
		DE-C- 3050303	07-08-86
		FR-A, B 2476653	28-08-81
		GB-A, B 2070034	03-09-81
		JP-A- 60228511	13-11-85
		JP-C- 1429514	09-03-88
		JP-A- 56118403	17-09-81
		JP-B- 62035401	01-08-87
		LU-A- 83119	10-09-81
		NL-A- 8003688	16-09-81
		US-A- 4297240	27-10-81
		US-A- 4307218	22-12-81
		US-A- 4355156	19-10-82
