



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006727A3

NUMERO DE DEPOT : 09300142

Classif. Internat. : C08G C08F

Date de délivrance le : 29 Novembre 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

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 15 Février 1993 à 11H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : FINA RESEARCH S.A.
Zone Industrielle C, B-7181 SENEFFE / FELUY(BELGIQUE)

représenté(e)s par : DE KEZEL Eric, FINA RESEARCH S.A. Prop. Industrielle, Zone Industrielle C - B 7181 FELUY.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE COPOLYMERES SEQUENCES.

INVENTEUR(S) : Lanza Emmanuel, avenue du Champ de Mai 12 Bte 47, B-1410 Waterloo (BE); Naveau Jean, rue du Paradis 89, B-1400 Nivelles (BE)

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 29 Novembre 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

PROCEDE DE PREPARATION DE COPOLYMERES SEQUENCES

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé pour préparer des copolymères séquencés en présence d'agents de couplage des séquences polymériques. En particulier, la présente invention se rapporte à un procédé pour préparer des copolymères séquencés radiaux, formés de séquences polyvinylaromatiques-polydiènes conjugués couplés par des agents de couplage comportant des groupements époxy.

La présente invention se rapporte également à des copolymères séquencés radiaux préparés avec de nouveaux agents de couplage, et ayant des propriétés physiques améliorées par rapport à celles des copolymères séquencés préparés avec les agents de couplage usuels.

Le couplage de chaînes polymères terminées par un atome de lithium (encore appelées polymères de base vivants) est bien connu ainsi que les agents de couplage utilisés à cet effet. Généralement, on fait réagir une chaîne polymère terminée par un atome de lithium avec un composé ayant deux ou plusieurs groupes fonctionnels capables de réagir avec la liaison carbone-lithium de la chaîne polymère terminée par un atome de lithium.

Lorsque l'on désire former des polymères radiaux ou pluribranchés, on utilise des agents de couplage ayant plus de deux sites réactifs ou groupes réactionnels.

Le brevet européen n° 2012 décrit l'utilisation de systèmes d'agents de couplage polyfonctionnels ; on utilise en premier lieu l'addition d'un monomère polyvinylique qui agit comme agent de couplage non-désactivant, et en second lieu un agent de couplage di- ou tri- fonctionnel qui peut être désactivant ou non désactivant. Ce type de système d'agent de couplage conduit à de nombreux branchements difficilement contrôlables.

Le brevet US-4 304 886 décrit l'utilisation de mélanges d'agents de couplage, quels qu'ils soient, en vue d'obtenir un polymère ayant une fonctionnalité globale désirée supérieure à 2 sans devoir mélanger plusieurs polymères. Cependant, ce brevet enseigne que ce système de mélange d'agents de couplage conduit à de moins bonnes propriétés mécaniques.

Le brevet US 3.880.954 décrit l'utilisation d'alkylpolyalkoxysilane comme seul agent de couplage ayant au moins deux et de préférence trois groupes alkoxy; cependant, ce type d'agent ne permet pas à lui seul d'obtenir les propriétés souhaitées et de plus il conduit à la formation de sous-produits gênants tels que les alcools correspondants.

De plus, il est bien connu que le résidu de l'agent de couplage reste dans le copolymère formé et est donc susceptible de laisser des résidus toxiques ou autres produits indésirables dans les polymères, ce qui peut être gênant dans certaines utilisations et notamment dans le domaine de l'emballage alimentaire. Ce phénomène est particulièrement important lorsque l'un des agents de couplage est du tétrachlorure de silicium (SiCl_4). En effet, on a remarqué que lorsque l'on utilise le SiCl_4 comme agent de couplage, il y a formation de chlorure de lithium (LiCl) comme sous-produit ; or la présence de LiCl est non seulement détrimentale pour les propriétés optiques des copolymères qui deviennent opaques mais de plus favorise le vieillissement thermique de ces copolymères.

C'est la raison pour laquelle il existe donc un besoin pour concevoir un procédé de préparation de copolymères séquencés qui met en oeuvre des agents de couplage ne donnant pas lieu à formation de produits toxiques ou indésirables tout en conservant au moins les propriétés physiques souhaitées et notamment la transparence.

La présente invention a pour objet un procédé pour préparer des copolymères vinylaromatiques-diènes conjugués avec des nouveaux agents de couplage qui permette d'obtenir des copolymères séquencés ayant des propriétés physiques améliorées, en particulier de meilleures propriétés optiques.

La présente invention a également pour objet un procédé pour préparer des copolymères séquencés monovinylaromatiques-diènes conjugués permettant de faire intervenir des agents de couplage essentiellement sans toxicité résiduelle.

Le procédé de l'invention pour la production de copolymères séquencés par couplage de copolymères de base séquencés terminés par un atome de lithium de formule type S-B-Li dans laquelle S est une séquence d'hydrocarbure monovinylaromatique et B une séquence de diène conjugué, est caractérisé en ce que l'on utilise au moins un agent de couplage comportant de 3 à 7 groupements époxy par mole, de préférence de 4 à 6 groupements époxy par mole.

Selon le procédé de la présente invention, on prépare un copolymère de base séquencé par polymérisation d'un monomère vinylaromatique pour former une première séquence dénommée S, et ce en présence d'un composé organolithium comme catalyseur, et en présence d'un hydrocarbure inerte comme solvant. On ajoute ensuite un monomère de diène conjugué (au milieu réactionnel) pour former un copolymère séquencé du type S-B-Li dans lequel B représente la séquence de diène conjugué.

Comme catalyseur, on utilise généralement des alkylolithium, éventuellement branchés comme les alkyles secondaires, ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Cependant, on préfère utiliser le n-butyllithium pour des raisons de facilité d'approvisionnement et de stabilité au stockage.

Comme solvant, on utilise généralement les hydrocarbures paraffiniques, cycloparaffiniques et aromatiques ainsi que leurs mélanges. Par exemple, le n-pentane, le n-hexane, le n-heptane, le 2,2,4-triméthylpentane, le cyclohexane, le cyclopentane, le benzène, le toluène et le xylène. Un solvant polaire tel qu'un éther cyclique (THF) ou acyclique ou une amine tertiaire peut être incorporé afin d'obtenir la formation d'une microstructure polymérique déterminée comme par exemple un taux accru des unités vinyle, ainsi que des séquences S/B statistiques.

A ce stade du procédé, la Demanderesse a trouvé, d'une manière inattendue, qu'en faisant réagir le copolymère de base séquencé terminé par un atome de lithium, appelé polymère de base vivant, avec au moins un agent de couplage comprenant de 3 à 7 groupes époxy par mole, de préférence de 4 à 6 groupes époxy par mole, de préférence à raison de 0,1 à 1 phr et encore de préférence à raison de 0,2 à 0,75 phr par rapport à l'ensemble des polymères obtenus par couplage, l'on pouvait améliorer les propriétés physiques des polymères séquencés, en particulier les propriétés optiques, tout en évitant d'accroître la toxicité résiduelle.

De plus, la Demanderesse a trouvé d'une manière inattendue qu'en appliquant le procédé de la présente invention on obtient des copolymères ayant une distribution de poids moléculaire plus large ce qui améliore leur comportement rhéologique. Les figures 1 à 3 permettent de constater très clairement cet élargissement de poids moléculaire. Ces figures résultent d'une analyse chromatographique par perméation de gel. Les figures 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux exemples 2, 4 et 6 du tableau 1.

Parmi les agents de couplage qui peuvent être cités dans la présente invention, on peut citer les agents du type huile végétale époxydée, les polybutadiènes époxydés ou encore le pentaérythritol tétrallyléther époxydé. On choisira de préférence les huiles végétales polyépoxydées telles que l'huile de soja ou de lin époxydées comportant de 3 à 7 groupements époxy par mole, de préférence de 4 à 6 groupements époxy par mole.

Les quantités d'agent de couplage à mettre en oeuvre sont aisément calculables. En effet, la réaction entre un agent de couplage, ayant un poids moléculaire M_1 et une fonctionnalité n , et des chaînes S-B-Li de poids moléculaire M_2 , pris dans un rapport molaire 1:n, donnera théoriquement un copolymère de poids moléculaire $M_1 + nM_2$ diminué du poids moléculaire des sous-produits de couplage; les déviations sont dues essentiellement aux traces d'impuretés ou à la chaleur, capables par

exemple de désactiver des chaînes S-B-Li (donnant des copolymères de poids moléculaire environ égal à M_1 , que l'on retrouve dans le produit final). Le total des agents de couplage mis en oeuvre est de préférence calculé de manière à coupler la totalité des chaînes S-B-Li, mais on peut en utiliser moins si l'on désire conserver une proportion accrue de copolymères S-B dans le produit final. On constate également que la quantité d'agents de couplage peut varier avec le nombre de groupements époxy.

Le composé vinylaromatique qui constitue le bloc S du copolymère séquencé peut être le styrène, le vinyl toluène, le vinyl xylène, ou le vinyl naphtalène; tandis que les diènes conjugués sont généralement choisis parmi le butadiène, l'isoprène, le méthylisoprène et leurs homologues.

Le copolymère séquencé qui est ainsi formé par le procédé de l'invention se présente sous une forme radiale ou polybranchée.

Le poids moléculaire (poids moléculaire moyen en poids) du copolymère de base peut varier dans de larges limites et est généralement compris entre 10.000 et 150.000, et de préférence entre 15.000 et 100.000, le bloc polyvinylaromatique représentant 20 à 60% en poids, de préférence 30 à 50%, de préférence de l'ordre de 40%, du copolymère de base.

En général, on réalise le procédé de l'invention en polymérisant une première séquence de monomère vinylaromatique, le plus souvent de styrène à une température comprise entre 20 et 60°C pendant une période de 20 minutes à 1 heure en présence d'un catalyseur n-alkyllithium, et en présence de cyclohexane comme solvant.

Lorsque l'on a polymérisé tout le monomère vinylaromatique, le plus souvent du styrène, on introduit dans la solution un monomère de diène conjugué comme le 1,3-butadiène. Ce monomère réagit entièrement au départ des extrémités vivantes.

Arrivé à ce stade du procédé, on a formé des chaînes polymériques du type S - B - Li. On introduit alors les agents de couplage tels que définis plus avant.

La réaction de couplage dure de 0,1 à 1 heure à une température comprise entre 10 et 120°C.

Lors de l'étape de couplage, il y a formation d'alcoolates de lithium qui sont greffés aux chaînes polymériques ; bien que ce ne soit pas indispensable, on procède généralement à la neutralisation de ces alcoolates par addition de composé acide.

Après le couplage, on peut désactiver les chaînes polymériques vivantes non-couplées éventuellement présentes par addition d'un terminateur de chaîne usuel comme un alcool ou un polyalkylphénol.

Ensuite, on ajoute un système antioxydant adapté à l'usage final. En principe, il ne devrait pas subsister d'agent de couplage n'ayant pas réagi ; tout excès éventuel n'ayant pas réagi sera transformé en résidus non toxiques lors de l'entraînement du solvant à la vapeur.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer le procédé de la présente invention.

Exemples

On a d'abord polymérisé du styrène en présence de n-butyllithium comme catalyseur et en présence de cyclohexane comme solvant. On a démarré la réaction à une température de 50 à 55°C pour terminer vers une température de 60 à 65°C.

On a ensuite ajouté du 1,3-butadiène avec du cyclohexane comme solvant. On a réalisé cette polymérisation à une température comprise en moyenne entre 60 et 90°C. Lorsque cette polymérisation a été terminée on avait des chaînes vivantes du type S-B-Li.

Les types et les quantités d'agents de couplage que l'on a ensuite ajoutés sont indiqués au tableau 1.

On a réalisé la réaction de couplage pendant 1 heure à 50°C.

Les caractéristiques des copolymères séquencés radiaux obtenus (encore appelé polymère pur) sont indiquées au tableau 1 ci-après.

Il est intéressant de constater que lorsque l'huile de soja est utilisée à une concentration de 0,75 phr (exemple 1) on obtient un index de couplage de 2,4 ; cette concentration a été définie comme étant "stoechiométrique" entre le polymère de base et les groupements fonctionnels représentés uniquement par les 4,4 groupes époxy de l'huile de soja. Par contre, lorsque l'huile de soja est utilisée à une concentration de 0,25 phr (exemple 2) on obtient un index de couplage de 3,9 ; dans ce cas, cette concentration a été définie comme étant "stoechiométrique" entre le polymère de base et tous les groupements fonctionnels disponibles dans l'huile de soja, à savoir les 4,4 groupes époxy ainsi que les fonctions esters. En considérant ce nombre total de fonctions réactives, on peut dire que l'huile de soja est approximativement décafonctionnelle.

Une observation similaire peut être faite pour l'huile de lin qui est considérée comme 5,8-fonctionnelle dans l'exemple 3 et comme 11,8-fonctionnelle dans l'exemple 4.

Après addition d'antioxydants, les copolymères (provenant des exemples 2,4 et 5) obtenus ont été soumis à un traitement de désolvantisation à la vapeur.

L'évolution au cours du temps des propriétés optiques des copolymères (provenant des exemples 2,4 et 5) est indiquée au tableau 2.

L'évolution au cours du temps de la stabilité thermique des copolymères (provenant des exemples 4 et 5) est indiquée au tableau 3. Ces copolymères ont été soumis à un vieillissement thermique sous air à 80°C en étuve soufflante.

Tableau 1

Exemples	Agent de couplage Type	Concentration (phr)	Styrène total (% poids)	Poids moléculaire (moyenne en poids)	Index de couplage (c)	Mw/Mn
1	huile de soja (a)	0,750	40,3	64700	2,5	1,4
2	huile de soja (a)	0,250	39,4	122685	3,9	1,5
3	huile de lin (b)	0,575	39,4	83600	2,4	1,3
4	huile de lin (b)	0,242	39,3	132360	4,8	1,6
5	SiCl ₄	0,153	38,8	112400	3,7	1,3
6	SiCl ₄	0,150	39,4	117695	3,9	1,3

(a) 1'huile de soja utilisée contient 4,4 groupements époxy par mole.

(b) 1'huile de lin utilisée contient 5,8 groupements époxy par mole.

(c) poids moléculaire final / poids moléculaire du "polymère de base"

09300142

Tableau 2

Exemples	Temps (jours)	Trouble (%) (1)	Transmittance (%) (1)
2	0	5,3	87,8
	5	5,5	88,2
	10	5,7	88,4
	15	5,7	88,3
4	0	9,8	89,2
	5	10,1	89,0
	10	10,7	89,2
	15	10,3	89,1
5	0	59,5	81,5
	5	87,1	79,0
	10	86,3	78,8
	15	85,1	79,6

(1) norme ASTM D 1003-C1 (Hazemeter type XL211 "hazegard" / Gardner)

Tableau 3

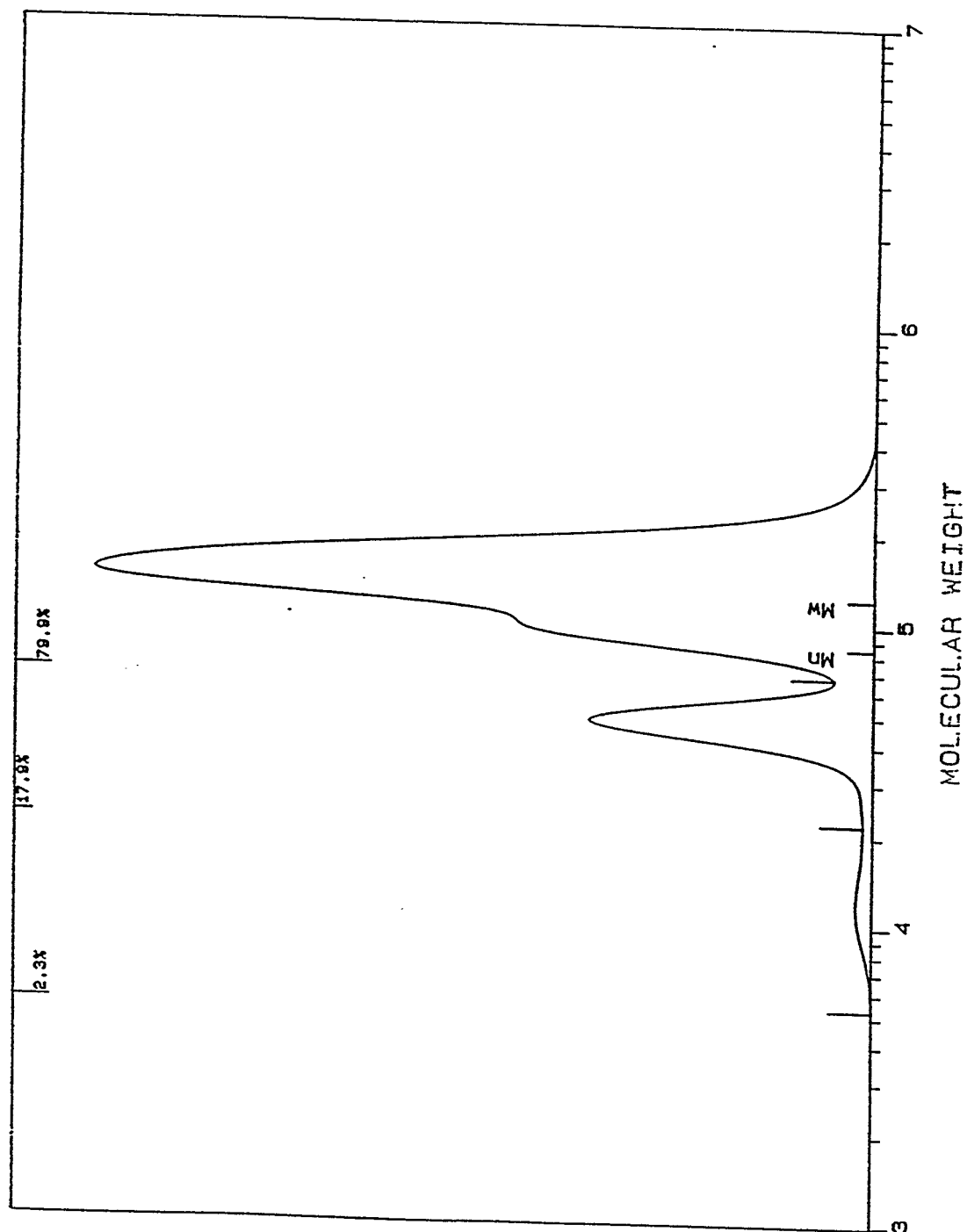
Exemples	Temps (jours)	Indice de jaune (1)
4	0	2,9
	1	3,7
	3	4,3
	5	5,9
	7	6
	11	8
5	0	3,7
	1	5,7
	3	16,5
	5	25,2
	7	26
	11	40,7

(1) norme ASTM D 1925

Revendications

1. Procédé pour la production de copolymères séquencés branchés par couplage de copolymères de base séquencés terminés par un atome de lithium de formule type S-B-Li dans laquelle S est une séquence d'hydrocarbure monovinylaromatique et B une séquence de diène conjugué, caractérisé en ce que l'on utilise au moins un agent de couplage comportant de 3 à 7 groupements époxy par mole.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'agent de couplage possède de 4 à 6 groupements époxy par mole.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que l'agent de couplage est utilisé à raison de 0,1 à 1 phr et de préférence de 0,2 à 0,75 phr par rapport à l'ensemble des polymères obtenus par couplage.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'agent de couplage est choisi parmi les huiles végétales époxydées, les polybutadiènes époxydés ou le pentaérythritol tétrallyléther époxydé.
5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'agent de couplage est choisi parmi les huiles végétales polyépoxydées, de préférence les huiles de soja ou de lin époxydées.

FIGURE 1



MN	84105
MW	122685
Mz	146719
Kp	142072
D	1.5
D'	1.2
A	22442

DETECTOR : IR

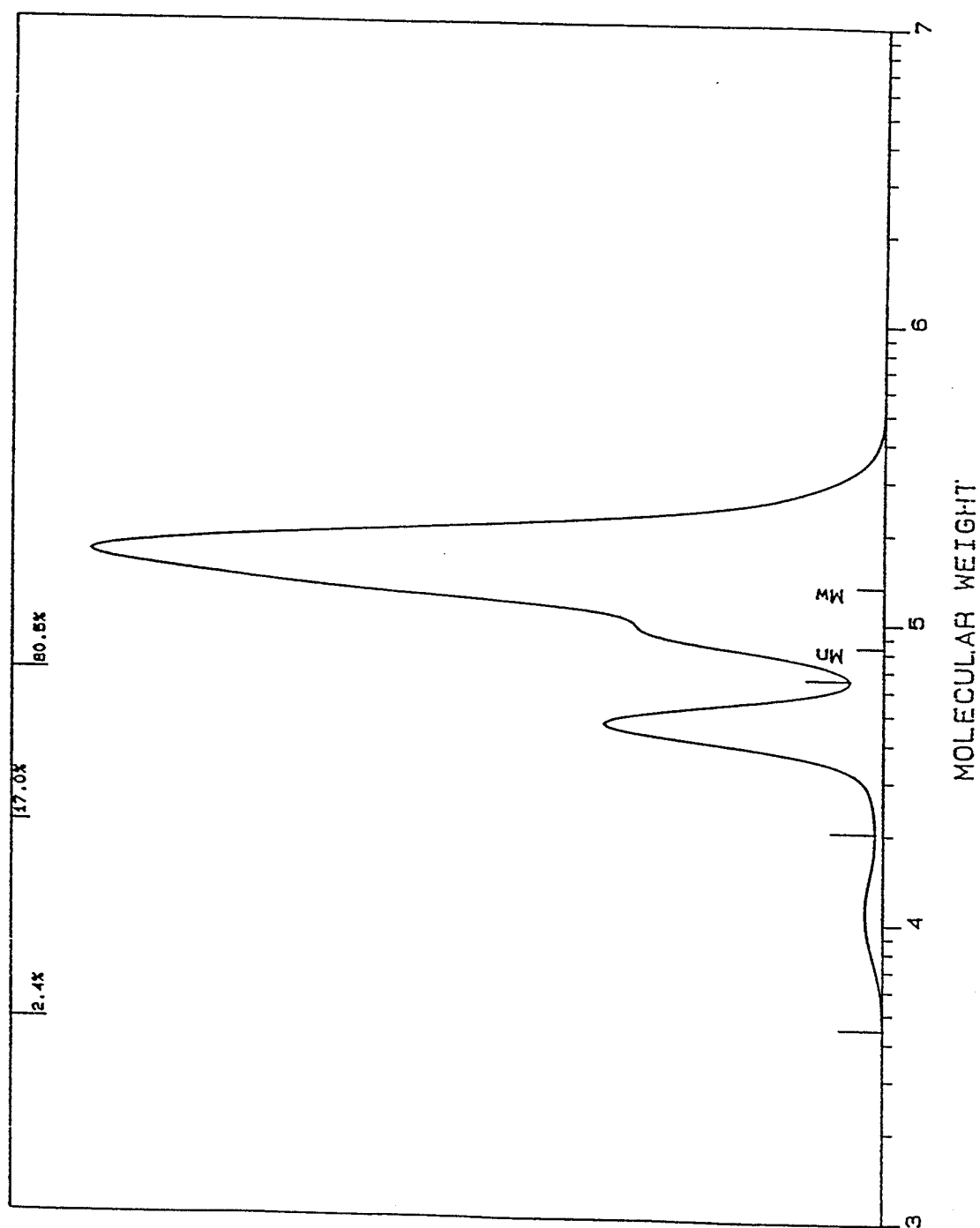
Ap=0.693

Kp=2.466e-04 R

N Styr.=39.3%

Hosp. factors applied

FIGURE 2



Mn	83420
Mw	132360
Mz	161821
Mp	162679
D	1.6
D'	1.2
A	23726

DETECTOR : IR

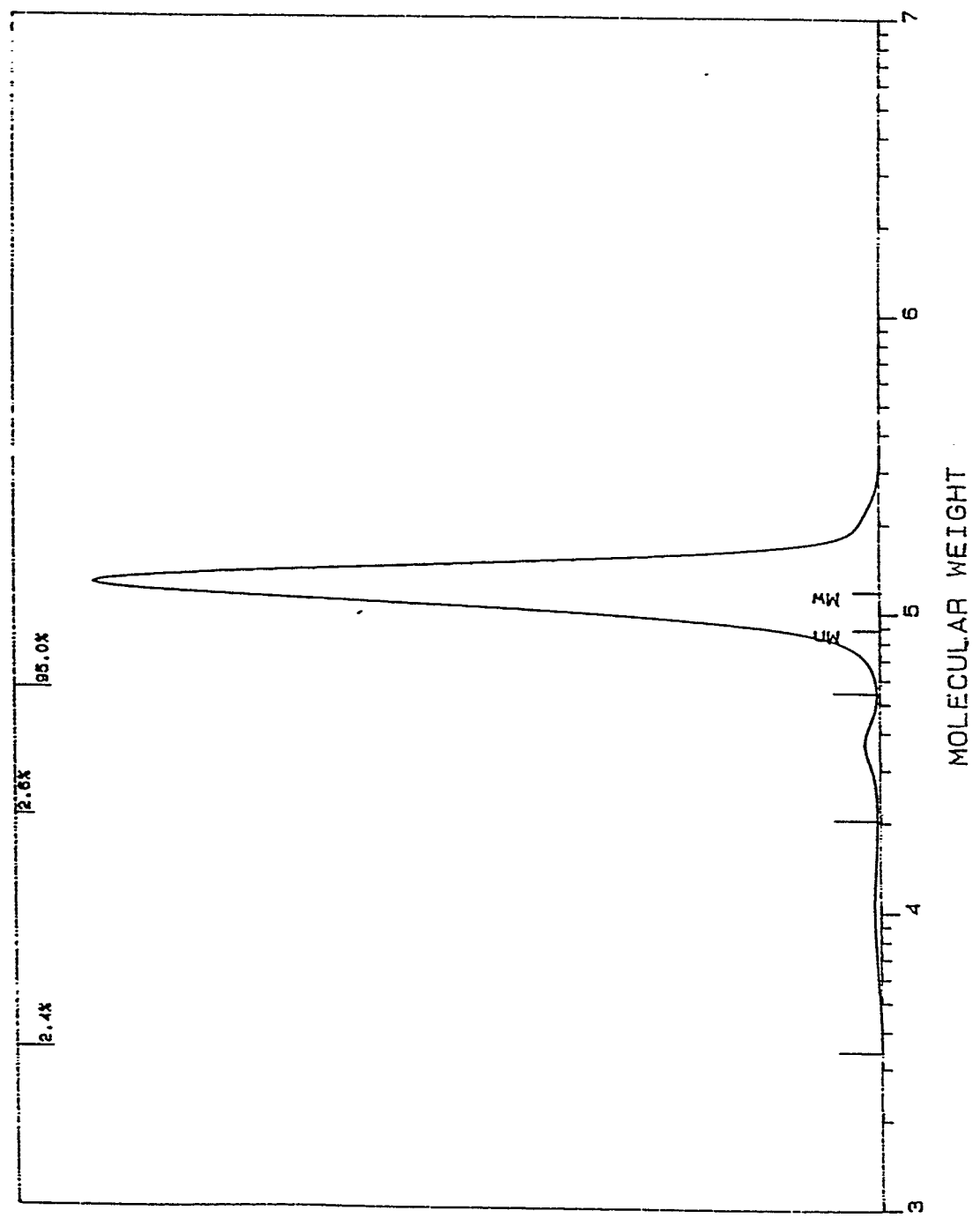
Ap=0.693

Kp=2.467e-04 R

% Styr.=39.31

Resp. factors applied

FIGURE 3



Mn	87875
Mw	117695
Mz	126190
Mp	121706
D	1.3
D'	1.1
A	24160

DETECTOR : IR
 Ap=0.693
 Kp=2.464e-04 R
 % Styr.=39.43
 Resp. factors applied



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:

BO 4464
BE 9300142

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)
X	US-A-4 051 197 (FODOR L.M.) * het gehele document * ---	1-5	C08G81/02 C08F8/00 //C08L53:02
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-040124[06] & JP-A-61 296 001 (NIPPON ELASTOMER KK.) 26 December 1986 * samenvatting * ---	1-5	
X	US-A-4 120 915 (FODOR L.M.) * conclusies 1,6,7,11 * * kolom 1, regel 56 - regel 63 * * conclusie 1 * * voorbeelden 1,2 * ---	1-5	
X	US-A-4 239 806 (HSIEH H. L. ET AL) * conclusie 1 * * voorbeelden 1,2 * ---	1-5	
A	Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 81-65201D[36] & JP-A-56 090 849 (IDEMITSU PETROCHEM KK. ET AL) 23 Juli 1981 * samenvatting * -----	1-5	ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK (Int.Cl.5) C08G C08F C08C C08L
Datum waarop het onderzoek werd voltooid		Voersanderzaak	
2 November 1993		NIAOUNAKIS, M	
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 octrooi-publicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur	

1

EOB FORM 02.81 (F04C47)

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

BO 4464
BE 9300142

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 ;
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

02-11-1993

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US-A-4051197	27-09-77	AU-B- 507780	28-02-80
		AU-A- 1933776	11-05-78
		AU-B- 520851	04-03-82
		AU-A- 5371379	27-03-80
		BE-A- 848141	09-05-77
		CA-A- 1085084	02-09-80
		CA-A- 1090034	18-11-80
		JP-A- 52078260	01-07-77
		JP-A- 57028150	15-02-82
US-A-4120915	17-10-78	AU-B- 501238	14-06-79
		AU-A- 2615877	21-12-78
		BE-A- 856495	05-01-78
		JP-C- 965921	26-07-79
		JP-A- 53008688	26-01-78
		JP-B- 53046880	16-12-78
US-A-4239806	16-12-80	US-A- 4178275	11-12-79
		US-A- 4136137	23-01-79