

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-508434

(P2004-508434A)

(43) 公表日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 4/48

C08F 297/04

F I

C08F 4/48

C08F 297/04

テーマコード (参考)

4 J O 1 5

4 J O 2 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 79 頁)

(21) 出願番号	特願2002-525242 (P2002-525242)	(71) 出願人	599093568
(86) (22) 出願日	平成13年8月27日 (2001.8.27)		ソシエテ ド テクノロジー ミシュラン
(85) 翻訳文提出日	平成14年5月13日 (2002.5.13)		フランス エフ-63000 クレルモン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/009856		フェラン リュー プレッシュ 23
(87) 国際公開番号	W02002/020623	(71) 出願人	599105403
(87) 国際公開日	平成14年3月14日 (2002.3.14)		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニク
(31) 優先権主張番号	00/11617		ソシエテ アノニム
(32) 優先日	平成12年9月11日 (2000.9.11)		スイス ツェーハー 1763 グランジュ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		パコ ルート ルイ プレイウ 10
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), BR, CA, JP, US		エ 12
		(74) 代理人	100059959
			弁理士 中村 稔
		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジリチウム化開始剤の調製方法およびアニオン重合方法

(57) 【要約】

本発明は、アニオン重合において使用し得るジリチウム化開始剤の調製方法、鎖末端の各々に炭素-リチウム基を有するように調製する活性ジエンエラストマーのアニオン重合による調製方法、並びにこの活性ジエンエラストマーから出発する3つのブロックを有するコポリマーの調製方法に関する。

本発明に従うジリチウム化開始剤の調製方法は、ジアルケニルベンゼンから調製された第1反応物と第2級ブチルリチウムから調製された第2反応物を、脂肪族または脂環式炭化水素溶媒中で、第1反応物のモル数と第2反応物のモル数の比が実質的に0.5に等しいようにして反応させることからなり；

この方法は、上記の両反応物を、ジアミンの存在下に、得られる開始剤が上記ジアルケニルベンゼンによって生ずる2個の二重結合の各々に対しての第2級ブチルリチウム1分子の付加から得られるピアダクトから本質的に調製されるように反応させることからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアルケニルベンゼンから調製された第 1 反応物と第 2 級ブチルリチウムから調製された第 2 反応物を、脂肪族または脂環式炭化水素溶媒中で、第 1 反応物のモル数と第 2 反応物のモル数の比が実質的に 0.5 に等しいようにして反応させることからなるアニオン重合において使用可能なジリチウム化開始剤の調製方法において、
上記の両反応物を、ジアミンの存在下に、得られる開始剤が上記ジアルケニルベンゼンによって生ずる 2 個の二重結合の各々に対しての第 2 級ブチルリチウム 1 分子の付加から得られるピアダクトから本質的に調製されるように反応させることからなることを特徴とする上記調製方法。

10

【請求項 2】

上記ジアミンを、上記両反応物を含む混合物中に導入させることからなることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のジリチウム化開始剤の調製方法。

【請求項 3】

上記第 1 反応物を上記第 2 反応物に 1 度に加えることからなることを特徴とする請求の範囲第 1 項または第 2 項記載のジリチウム化開始剤の調製方法。

【請求項 4】

上記両反応物を、0.5 ~ 1 リチウム当量で変化する量のジアミンの存在下に反応させることからなることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 3 項のいずれか 1 項記載のジリチウム化開始剤の調製方法。

20

【請求項 5】

上記両反応物を、1 リチウム当量に実質的に等しい量のジアミンの存在下に反応させることからなることを特徴とする請求の範囲第 4 項記載のジリチウム化開始剤の調製方法。

【請求項 6】

ジアミンとして、テトラメチルエチレンジアミンおよびテトラエチルエチレンジアミンからなる群に属するジアミンを使用することからなることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 5 項のいずれか 1 項記載のジリチウム化開始剤の調製方法。

【請求項 7】

上記両反応物を、テトラメチルエチレンジアミンの存在下に反応させることからなることを特徴とする請求の範囲第 6 項記載のジリチウム化開始剤の調製方法。

30

【請求項 8】

上記両反応物を、テトラメチルエチレンジアミンの存在下に、-20 ~ 50 で変化する温度で反応させることからなることを特徴とする請求の範囲第 7 項記載のジリチウム化開始剤の調製方法。

【請求項 9】

上記両反応物を、テトラエチルエチレンジアミンの存在下に反応させることからなることを特徴とする請求の範囲第 6 項記載のジリチウム化開始剤の調製方法。

【請求項 10】

上記両反応物を、テトラエチルエチレンジアミンの存在下に、-20 ~ 50 で変化する温度で反応させることからなることを特徴とする請求の範囲第 5 および第 9 項記載のジリチウム化開始剤の調製方法。

40

【請求項 11】

脂肪族または脂環式炭化水素溶媒中で、少なくとも 1 種の共役ジエンモノマーをジリチウム化開始剤と反応させることからなる鎖末端の各々に炭素-リチウム基を有するように調製する活性ジエンエラストマーのアニオン重合による調製方法において、
ジリチウム化開始剤として、請求の範囲第 1 項 ~ 第 10 項のいずれか 1 項記載の方法によって得た開始剤を使用し、この開始剤の上記リチウム基が重合中に等反応性であるようにすることからなることを特徴とする上記調製方法。

【請求項 12】

上記ジエンエラストマーがポリブタジエンであり、ブタジエニル-リチウム基を有するポ

50

リブタジエンの上記各鎖末端を与えることからなることを特徴とする請求の範囲第 1 1 項記載の活性ジエンエラストマーの調製方法。

【請求項 1 3】

3つのブロックを有し、その中心ブロックはジエンエラストマーから調製され、その各末端ブロックは同一であるコポリマーの調製方法において、

請求の範囲第 1 1 項または第 1 2 項記載の活性ジエンエラストマーを調製し、次いで、上記各末端ブロックを形成させるように意図するポリマーを上記活性ジエンエラストマー上にグラフトさせることからなることを特徴とする上記調製方法。

【請求項 1 4】

活性ジエンエラストマーとしてポリブタジエンを、グラフト化ポリマーとしてポリスチレンを使用して3つのスチレン/ブタジエン/スチレンブロックを有するコポリマーを得ることからなることを特徴とする請求の範囲第 1 3 項記載の3つのブロックを有するコポリマーの調製方法。 10

【請求項 1 5】

活性ジエンエラストマーとしてポリイソブレンを、グラフト化ポリマーとしてポリスチレンを使用してスチレン/イソブレン/スチレンブロックの3ブロックを有するコポリマーを得ることからなることを特徴とする請求の範囲第 1 3 項記載の3ブロックを有するコポリマーの調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

(技術分野)

本発明は、アニオン重合において使用し得るジリチウム化開始剤の調製方法、鎖末端の各々に炭素-リチウム基を有するように調製する活性ジエンエラストマーのアニオン重合による調製方法、並びにこの活性ジエンエラストマーから出発する3ブロックを有するコポリマーの調製方法に関する。

【0002】

(背景技術)

ジリチウム化重合開始剤の調製は、文献において詳細に記載されている。この調製において遭遇する主な困難性は、有効に2官能性である、即ち、これら開始剤を使用するアニオン重合において炭素-リチウム部位の等反応性を可能にするような開始剤を得ることである。 30

今日まで最も研究されているそのようなジリチウム化開始剤の2つの製法は、ラジカルアニオンのカップリングである。

例えば、1, 1 - ジフェニルエチレンからなる先駆体からの1, 4 - ジリチオテトラフェニルブタンの調製を挙げることができる (L. J. Fetters and M. Morton, *Macromolecules* 2, 453, 1969)。

この第1の製法の主な欠点は金属リチウムを使用する必要性にあり、このことは、工業的規模に拡大しようとするときの困難性を示している。さらにまた、使用する先駆体は、極めて費用高である；モノリチウム化合物のジ不飽和化合物への付加。

例えば、ジ不飽和化合物として、1, 3 - ビス(1 - フェニルエテニル)ベンゼンのような2つのジフェニルエチレン単位を有する化合物を挙げることができる (L. H. Tung and G. Y. S. Lo, *Macromolecules* 27, 1680, 1994)。 40

【0003】

この目的に対して、国際特許明細書WO - A - 89 / 04843号は、シクロヘキサン中で、第2級ブチルリチウムを化学量論量の1, 3 - ビス(1 - フェニルエテニル)ベンゼンと反応させることからなるジリチウム化開始剤の調製方法を開示している。このようにして調製した開始剤に重合中に2官能性を持たせるためには、ポリアミンを後で重合媒体中に導入させねばならないことに留意すべきである。

この第2の製法の1つの主な欠点は、工業的規模において使用する先駆体を入手できない 50

ことにある。

芳香族ジ不飽和タイプの先駆体（ジビニルベンゼンまたは1,3-ジイソプロペニルベンゼンのような）の使用は、この問題を克服するのを可能にしている。

即ち、1,3-ジイソプロペニルベンゼンと第2級ブチルリチウムとの反応は、広範に研究されている。この反応を実施している2つの例が挙げられる：第1の例によれば、R. P. F O S S等（R. P. F o s s e t a l . , M a c r o m o l e c u l e s 10, 287, 1977）は、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、第2級ブチルリチウムおよび0.1リチウム当量のトリエチルアミンの存在下で得た開始剤を詳細に提案した。この開始剤は、非極性媒体中に可溶化するために、w-ジリチウム化オリゴイソブレンの形で得られている。この開始剤はアニオンの得られるポリマーの調製において使用され、この開始剤の有効な2官能性挙動は、これらのポリマーから得られた数平均分子量と分子量の単一形態（monomodal）分布に基づいていると結論付けされていた。

10

【0004】

しかしながら、R. P. F O S Sによる上記文献の後、G. Gordon CameronおよびG. M. Buchananによって発表された文献（Polymer 20, 1129, 1979）において示されているように、分子量および分子量分布に関する上記の報告は上記開始剤の2つの炭素-リチウム部位に対する平均的官能性のみを示唆しているに過ぎず、これらのマクロ構造体の要素は、重合中のこれら部位の等反応性を構成するのに十分な条件、即ち、開始剤の有効な2官能性を構成していない。

20

事実、分子量分布における上述の単一形態性は、存在する開始剤タイプの各々（即ち、残留モノリチウム化合物、ジリチウム化合物、1,3-ジイソプロペニルベンゼンのオリゴマー化から生ずるポリリチウム化合物）の重合動力学が相殺されるという仮説を用いて説明することができる。

1,3-ジイソプロペニルベンゼンと第2級ブチルリチウムとの反応を実施している第2の例によれば、米国特許明細書第5,464,914号もまた、10リチウム当量のトリエチルアミンを添加してジリチウム化開始剤を得ることを開示している。このようにして調製した開始剤に重合中の2官能性を持たせるためには、ポリアミンを後で重合媒体中に導入しなければならないことに留意すべきである。

事実、トリエチルアミンによって与えられた極性は、重合中における上記部位の上述した等反応性の点で、開始剤の分子によって生じたC-Li部位を解離させるのに、即ち、開始剤の2官能性を具現させるのに十分でない。

30

【0005】

Ph. Teyssie等は、最近、1,3-ジイソプロペニルベンゼンと第3級ブチルリチウムを、-20で、化学量論量および1リチウム当量のトリエチルアミンの存在下に、1,3-ジイソプロペニルベンゼンを第3級ブチルリチウム/トリエチルアミン溶液に滴下により加えて反応させることによってジリチウム化開始剤の調製を完成させている（Ph. Teyssie et al . , M a c r o m o l e c u l e s 29, 2738, 1996）。

この第2級ブチルリチウムに代えての第3級ブチルリチウムの使用は、第2級ブチルリチウムの使用固有の大量のオリゴマー生成の欠点を克服することを想定している。事実、第3級ブチルリチウムは、第2級ブチルリチウムよりも反応性であり、従って、1,3-ジイソプロペニルベンゼンと第3級ブチルリチウムとの反応は、1,3-ジイソプロペニルベンゼンによって生じた2つの不飽和部位の各々へのリチウム化合物の付加に優先的に向けられる。

40

サイズ除外（size exclusion）クロマトグラフィー法（“SEC”法）により、1,3-ジイソプロペニルベンゼンオリゴマーの不存在を確立することが可能となり、また⁷LiMMR法により、第3級ブチルリチウムの実質的全量の消費が示唆された。

また、このようにして得られた1,3-ジイソプロペニルベンゼン/第3級ブチルリチウ

50

ム分子は、十分量の極性化合物（例えば、テトラヒドロフラン）が添加された場合、重合時に2官能開始剤の様にのみ挙動すること（各炭素-リチウム部位の等反応性）にも注目されたい。

国際特許明細書WO-A-00/22004号は、ジイソプロペニルベンゼンをジエチルエーテルと反応させ、次いで、そのようにして得られた混合物を第2級または第3級アルキルリチウムに加えることからなるジリチウム化開始剤の調製方法を開示している。上記混合物の第2級アルキルリチウムとの反応は40～50の温度で、第3級アルキルリチウムとの反応は25～50の温度で行っている。

【0006】

（発明の開示）

本出願人は、驚くべきことに、ジアルケニルベンゼンから調製された第1反応物と第2級ブチルリチウムから調製された第2反応物を、脂肪族または脂環式炭化水素溶媒中で、第1反応物のモル数と第2反応物のモル数の比が実質的に0.5に等しいようにし、とりわけジアミンの存在下において反応させた場合、

上記ジアルケニルベンゼンによって生ずる2個の二重結合の各々に対しての第2級ブチルリチウム1分子の付加から得られるピアダクトから本質的になるジリチウム化開始剤がそのようにして調製され、この開始剤は、この開始剤によって与えられる炭素-リチウム部位が後のアニオン重合において等反応性である点において、有効に2官能性であることを見出した。

例えば、シクロヘキサンを脂肪族炭化水素溶媒として使用する。

上記第1反応物に関する限り、好ましくは、1,3-ジイソプロペニルベンゼンをジアルキレンベンゼンとして使用する。

上記第2反応物に関する限り、本発明の本質的な利点が、とりわけ、第3級ブチルリチウムよりも安価であり、従って、それ自体で工業的規模への拡大を模索するのに良好である化合物である第2級ブチルリチウムを使用することにあることに注目されたい。

本発明によれば、上記の開始剤を得るのに使用しなければならないジアミンに関する限り、好ましくは、テトラメチルエチレンジアミンおよびテトラエチルエチレンジアミンからなる群に属するジアミン類を挙げることができる。これら2つの好ましいジアミンは、双方とも、同じような化学構造と活性に特徴を有する多座配位性キレート化剤を構成する。

【0007】

本発明のもう1つの特徴によれば、第1反応物は、第2反応物に1度に加え、次いで、ジアミンを、上記両反応物を含む反応混合物に導入する。

この第1反応物の1度での添加は、滴下による添加に比較して、簡単な操作方法を構成することに注目されたい。

本発明の1つの特徴によれば、テトラメチルエチレンジアミンをジアミンとして使用する場合、上記両反応物を、0.5～1リチウム当量で変化し得る、有利には、実質的に1リチウム当量に等しい量のジアミンの存在下に、-20～50で変化し得る温度で反応させる。

テトラメチルエチレンジアミンの使用は、本発明の好ましい実施態様を構成することに注目されたい。

本発明のもう1つの特徴によれば、テトラエチルエチレンジアミンをジアミンとして使用する場合、上記両反応物を、実質的に1リチウム当量に等しい量のジアミンの存在下に、-20～50で変化し得る温度で反応させる。

本発明に従うジリチウム化開始剤は、上述の操作を実施することによって得られる。この開始剤は、ジアルケニルベンゼンによって生じた2つの二重結合の各々に第2級ブチルリチウム1分子の付加により生ずるピアダクトを構成し、75%以上、好ましくは90%以上の質量画分のピアダクトを含むようである。

【0008】

事実、オリゴマータイプ（ジアルケニルベンゼンのオリゴマー）は、上記開始剤中に、有利には25%以下、好ましくは10%以下の総質量画分で存在し、上記両反応物の残留物

10

20

30

40

50

は、上記開始剤中に、その割合として、有利には2%以下、好ましくは1%以下の質量画分で存在し、本発明に従う開始剤に、高純度のピアダクトを与えている。

各鎖末端に炭素-リチウム基を有する活性ジエンエラストマーのアニオン重合による本発明に従う調製方法は、脂肪族または脂環式炭化水素溶媒中で、少なくとも1種の共役ジエンモノマーをジリチウム化開始剤と反応させることからなり、ジリチウム化開始剤として、本発明の方法によって得られた開始剤を使用することからなり、その結果として、この開始剤のリチウム基が重合中に等反応性であるようにする。

“ジエンエラストマー”は、ジエンモノマー（共役されたまたはされていない2個の二重結合を有するモノマー）から少なくとも1部得られるエラストマー（即ち、ホモポリマーまたはコポリマー）を公知の態様で意味するものと理解されたい。

10

【0009】

好ましくは、本発明の方法に従って調製するジエンエラストマーは、15%（モル%）よりも多いジエン起源（共役ジエン）の1員または単位含有量を有する“本質的に不飽和”のジエンエラストマー、即ち、共役ジエンモノマーから少なくとも1部得られたジエンエラストマーのカテゴリーに属する。

そのような“本質的に不飽和”のジエンエラストマーは、4～12個の炭素原子を有する共役ジエンモノマーの重合により得られた任意のホモポリマー、或いは1種以上の共役ジエンと一緒にまたは8～20個の炭素原子を有する1種以上のビニル芳香族化合物と共重合させることにより得られた任意のコポリマーから調製し得る。

さらに好ましくは、本発明の方法に従って調製したジエンエラストマーは、“高不飽和”ジエンエラストマー、即ち、50%よりも多いジエン起源（共役ジエン）単位含有量を有するジエンエラストマーのカテゴリーに属する。

20

適切な共役ジエン類は、とりわけ、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン；例えば、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエンのような2,3-ジ（C1～C5アルキル）-1,3-ブタジエン類；アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンおよび2,4-ヘキサジエンである。

適切なビニル芳香族化合物は、例えば、スチレン；オルソ-、メタ-およびパラ-メチルスチレン；“ビニルトルエン”の市販混合物；パラターシャリブチルスチレン；メトキシスチレン類；クロロスチレン類；ビニルメシチレン、ジビニルベンゼンおよびビニルナフタレンである。

30

【0010】

とりわけ好ましいのは、本発明に従うジエンエラストマーは、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（IR）または天然ゴム（NR）；ブタジエン-スチレンコポリマー（SBR）；ブタジエン-イソプレンコポリマー（BIR）；イソプレン-スチレンコポリマー（SIR）、ブタジエン-スチレン-イソプレンコポリマー（SBIIR）またはこれら化合物の2種以上の混合物からなる高不飽和ジエンエラストマーの群から選ばれる。

例えば、シクロヘキサンまたはメチルシクロヘキサンを、脂肪族重合溶媒として使用できる。

40

重合反応は、エーテルタイプ、例えばテトラヒドロフラン、またはアミンタイプ、例えばテトラメチルエチレンジアミンの極性剤の存在または不存在下で実施できる。

この反応は、ナトリウムアルコラートのようなランダム化剤の存在においても実施できる。

重合温度に関しては、一般に0～90、好ましくは20～70で変化し得る。

調製すべきジエンエラストマーがポリブタジエンである場合、本発明に従う方法は、ブタジエニル-リチウム基を有するポリブタジエンの各鎖末端を与えることからなる。

【0011】

本発明によって得られた活性ジエンエラストマー類は、これらエラストマーが各鎖末端において担持する炭素-リチウム基により後で官能化して、有効に2官能性であるポリマー

50

類を得ることができることに注目されたい。

また、このようにして得られたこれらの活性ポリマーは、後の重合、例えば、逐次重合即ちドラフト化反応において使用して、中心ブロックが上記ジエンエラストマーから調製され、各末端ブロックが同一であるトリブロックコポリマーを生成させ得ることに注目されたい。

例えば、ポリブタジエンから調製された活性ポリマーの場合、この方法において、例えば、ポリスチレンから調製されたポリマーによりグラフト化することによってスチレン/ブタジエン/スチレンコポリマー (SBS) を調製するが可能である。さらに、ポリイソブレンから調製された活性ポリマーの場合、この方法において、例えば、同様のグラフト化によりスチレン/イソブレン/スチレンコポリマー (SIS) を調製するが可能である。

10

【0012】

本発明の上記特徴および他の特徴は、本発明の実施態様の幾つかの実施例（これらの実施例は、例示のためであり、限定するものではない）についての添付図面に関連してなされる以下の説明によって、より一層良好に理解されるであろう。

1：本発明に従う開始剤の調製例

下記に各実施例においては、1, 3 - ジイソプロペニルベンゼン（以下、m - DIBと略称する）および第2級ブチルリチウム (sBuLiと略称する) を、それぞれ、第1および第2反応物として使用した。

これらの反応物は、栓付きフラスコ内または機械的攪拌手段を備えた10リットル反応器内で、不活性雰囲気下で反応させた。

20

使用するジアミン類、テトラメチルエチレンジアミン (TMED) およびテトラエチルエチレンジアミン (TEED) は、使用前に蒸留処理した。

得られた開始剤は、すべて低温（およそ - 20 ）で保存した。これらの条件下、開始剤は、活性を失うことなく数ヶ月保存できた。

【0013】

実施例 1

1リチウム当量のテトラメチルエチレンジアミン (TMED) の存在下、- 20 での m - DIB および sBuLi 間の反応による開始剤 A の調製

シクロヘキサン中 1.425 モル/l の sBuLi 溶液の 14.3 ml を、20 ml の脱気ヘプタンを含む栓付きフラスコに導入する。反応媒体を - 50 にする。この温度で、1.7 ml の m - DIB を導入する。反応媒体を 10 分間磁力攪拌下に保ち、次いで 3 ml のテトラメチルエチレンジアミンを導入する。このジアミンの添加時の反応開始により、- 20 への温度上昇が生ずる。その後、反応媒体を、この温度に 5 時間保つ。溶液の力価を、ギルマン線量測定 (Gilman dosing) により測定する (J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944 の論文)。0.52 モル/l の力価を得、これは、所望の力価に相応する。

30

【0014】

実施例 2

0.5リチウム当量のテトラメチルエチレンジアミン (TMED) の存在下、- 20 での m - DIB および sBuLi 間の反応による開始剤 B の調製

40

シクロヘキサン中 1.415 モル/l の sBuLi 溶液の 28.3 ml を、45 ml の脱気ヘプタンを含む栓付きフラスコに導入する。反応媒体を - 50 にする。この温度で、3.4 ml の m - DIB を導入する。反応媒体を 10 分間磁力攪拌下に保ち、次いで 3 ml のテトラメチルエチレンジアミンを導入する。このジアミンの添加時の反応開始により、- 20 への温度上昇が生ずる。その後、反応媒体を、この温度に 1 時間保つ。その後、反応媒体をフリーザー内で、- 20 に近い温度で 12 時間放置する。

溶液の力価を、ギルマン線量測定により測定する (J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944 の論文)。0.5 モル/l の力価を得、これは、所望の力価に相応する。

【0015】

50

実施例 3

1 リチウム当量のテトラメチルエチレンジアミン (T M E D) の存在下、50 での m - D I B および s B u L i 間の反応による開始剤 C の調製

シクロヘキサン中 1 . 4 2 5 モル / l の s B u L i 溶液の 1 4 . 3 m l を、2 1 m l の脱気ヘプタンを含む栓付きフラスコに導入する。反応媒体を 2 0 にする。この温度で、1 . 7 m l の m - D I B を導入する。反応媒体を 1 0 分間磁力攪拌下に保ち、次いで 3 m l のテトラメチルエチレンジアミンを導入する。このジアミンの添加時の反応開始により、5 0 への温度上昇が生ずる。その後、反応媒体を、この温度に 5 時間保つ。溶液の力価を、ギルマン線量測定により測定する (J . A m . C h e m . S o c . 6 6 , 1 5 1 5 , 1 9 4 4 の論文) 。 0 . 5 3 モル / l の力価を、所望の 0 . 5 1 モル / l に対して得る。

10

実施例 4

0 . 5 リチウム当量のテトラメチルエチレンジアミン (T M E D) の存在下、50 での m - D I B および s B u L i 間の反応による開始剤 D の調製

合成は、機械的攪拌手段を備えた 1 0 l の反応器内で行う。

シクロヘキサン中 1 . 3 8 モル / l の s B u L i 溶液の 2 . 7 l 、次いで 3 1 8 m l の m - D I B を、4 . 3 l の脱気ヘプタンを含む上記反応器に導入する。反応媒体の温度を 2 8 で測定し、反応媒体を 1 5 分間攪拌し、次いで 2 8 4 m l のテトラメチルエチレンジアミンを導入する。このジアミンの導入により、温度上昇が生じ、反応媒体は迅速に 5 0 に達する。この温度を反応の 5 時間の間維持する。

20

溶液の力価を、ギルマン線量測定により測定する (J . A m . C h e m . S o c . 6 6 , 1 5 1 5 , 1 9 4 4 の論文) 。 0 . 4 7 モル / l の力価を、所望の 0 . 4 9 モル / l に対して得る。

実施例 5

0 . 5 リチウム当量のテトラメチルエチレンジアミン (T M E D) の存在下、周囲温度での m - D I B および s B u L i 間の反応による開始剤 E の調製

シクロヘキサン中 1 . 4 2 5 モル / l の s B u L i 溶液の 1 4 . 3 m l 、次いで 1 . 7 m l の m - D I B を 2 0 m l の脱気ヘプタンを含む栓付きフラスコに導入する。反応媒体を 2 3 で測定し、反応媒体を 1 0 分間磁力攪拌下に保ち、次いで 1 . 5 m l のテトラメチルエチレンジアミンを導入する。このジアミンの導入により、5 4 への突然の温度上昇が生じ、その後、再び次第に下がって、約 1 時間後 2 6 で安定する。トータルで、反応媒体を 5 時間反応させる。

30

溶液の力価を、ギルマン線量測定により測定する (J . A m . C h e m . S o c . 6 6 , 1 5 1 5 , 1 9 4 4 の論文) 。 0 . 5 3 モル / l の力価を、所望の 0 . 5 4 モル / l に対して得る。

【 0 0 1 6 】

実施例 6

0 . 5 リチウム当量のテトラエチルエチレンジアミン (T E E D) の存在下、50 での m - D I B および s B u L i 間の反応による開始剤 F の調製

シクロヘキサン中 1 . 4 2 5 モル / l の s B u L i 溶液の 1 4 . 3 m l を、2 1 m l の脱気ヘプタンを含む栓付きフラスコに導入する。反応媒体を - 5 0 にする。この温度で、1 . 7 m l の m - D I B を導入する。反応媒体を 1 0 分間磁力攪拌下に保ち、次いで 4 . 2 m l のテトラエチルエチレンジアミンを導入する。このジアミンの添加時の反応開始により、- 2 0 への温度上昇が生ずる。その後、反応媒体を、この温度に 1 時間保つ。

40

反応媒体を、- 2 0 に近い温度で、冷凍機内で 1 2 時間放置する。

溶液の力価を、ギルマン線量測定により測定する (J . A m . C h e m . S o c . 6 6 , 1 5 1 5 , 1 9 4 4 の論文) 。 0 . 5 モル / l の力価を、所望の 0 . 4 9 モル / l に対して得る。

【 0 0 1 7 】

50

2 : 上記のようにして調製した各ジリチウム化開始剤の特性決定

a) 残留 s B u L i についての試験

残留 s B u L i の立証を、4, 4 - ベンゾフェノン (以下、P h ₂ C O と略称する) との誘導化後に実施する。アダクト s B u L i / P h ₂ C O を探索する。

誘導化反応は、下記の方法で実施する。

特性決定すべき反応媒体のサンプル (ピアダクト m - D I B / 2 s B u L i を含む) を脱気トルエン中で 1 / 10 (容量 / 容量) に希釈し、次いで、1.5 リチウム当量の P h ₂ C O と 60 で 1 時間反応させる。その後、反応媒体を大過剰のメタノールの添加によりプロトン化する。

その後、反応混合物を、ガス相クロマトグラフィーにより特性決定する。

使用した装置は、商品名 “ 5 8 9 0 ” として H E W L E T T P A C K A R D 社から市販されているクロマトグラフである。

b) 残留 m - D I B についての試験

上記反応媒体のサンプルを大過剰のメタノールの添加によりプロトン化し、次いでガス相クロマトグラフィーにより分析する。

使用した装置は、商品名 “ 6 8 9 0 ” として H E W L E T T P A C K A R D 社から市販されているクロマトグラフである。

【 0 0 1 8 】

c) 大量のピアダクト (m - D I B / 2 s B u L i) 生成の立証

上記反応媒体のサンプルを大過剰のメタノールの添加によりプロトン化し、次いで、イオン化モードとして電子衝撃 (E I) を使用する質量分析と組み合わせたガス相クロマトグラフィー (G P C / M S) によって、さらに 2 つのイオン化モード、電子衝撃 (E I) とアンモニアガスによる化学イオン化 (C I) を使用する質量分析器の源中に上記サンプルを直接導入することによっても分析し、m - D I B の重合により生成したオリゴマータイプを立証する。

G P C / M S 分析において使用した装置は、商品名 “ M S D 5 9 7 3 ” として H E W L E T T P A C K A R D 社から市販されているクロマトグラフであり；直接導入による分析は、商品名 “ R 1 0 1 0 - C ” として N E R M A G 社から市販されている質量分析器である。

これらの分析により、大量に生成した化合物は 2 7 4 g / モルの分子量を有するピアダクト D I B / 2 s B u L i であることが示された。

【 0 0 1 9 】

d) オリゴマータイプの定量

開始剤を、サイズ除外クロマトグラフィー法 (“ S E C ” 法と称する) により特性決定する。

分析すべき開始剤は、下記のようにして調製する。

上述の反応媒体のサンプルを、脱気トルエン中で 1 / 5 (容量 / 容量) に希釈し、次いで大過剰のメタノールによりプロトン化する。

その後、サンプルを水洗して中性とし、窒素を使用するエントレインメントにより溶媒を除去する。

分析すべき開始剤サンプルを、テトラヒドロフラン中に、約 1 g / l の濃度で溶解する。使用した装置は、W A T E R S クロマトグラフモデル “ 1 5 0 C ” である。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は 1 m l / m i n . であり、系の温度は 3 5 であり、分析時間は 4 0 分である。開始剤サンプルの注入容量は 1 0 0 μ l である。検出器は、W A T E R S モデル “ R 4 0 1 ” 示差屈折計であり；クロマトグラフィーデータを獲得し加工するためのソフトウェアは、W A T E R S 社から市販されている M I L L E N N I U M ソフトウェア (バージョン 2 . 1 0) である。

測定装置の標準化は、ポリスチレン標準を使用して行う。

生成したオリゴマーのパーセントは、分子量分布曲線の下に位置する総表面積に対する種々のオリゴマータイプに相応する各ピークの表面積の比を算出することによって計算する

10

20

30

40

50

。表面は、クロマトグラフィーデータを加工するソフトウェアによって提供される。

【 0 0 2 0 】

e) 得られた結果

下記の表は、前記開始剤 A ~ F の特性決定において得られた結果の全てを要約している。開始剤の各々において、s B u L i と残留 m - D I B の量を、反応に導入した相応する量のパーセントで表している。m - D I B から得られたオリゴマータイプの量に関しては、質量 % で表している。

開始剤	残留m-DIB	残留DIB	オリゴマータイプ (SEC分析)
A	0.95%	0.22%	~7%
B	1.4%	<0.04%	~10%
C	0.08%	<0.02%	~5%
D	0.13%	<0.02%	~18%
E	1.1%	0.16%	~13%
F	<0.014%	<0.02%	~25%

10

20

【 0 0 2 1 】

例として、図 1 および 2 に、開始剤 B および F (その合成は、前記の実施例 2 および 6 にそれぞれ記載している)における分子量分布曲線を示している。

上記の結果表およびこれらのグラフは、m - D I B と s B u L i 間の反応がピアダクト (m - D I B / 2 s B u L i) の形成に有効に向けられていることを示している。事実、残留 s B u L i および m - D I B の量は極めて低く (殆どの場合、導入量の 1 % 未満)、m - D I B のオリゴマーの生成は、各実施例において 5 % ~ 2 5 % の質量画分に限定されている。

30

結果として、本発明の方法により得られたジリチウム化開始剤は、上記ピアダクトから専ら調製されているようである。

【 0 0 2 2 】

3 : 本発明に従わない開始剤の比較調製例およびその特性決定

比較例 1

1 リチウム当量のテトラメチルエチレンジアミン (T M E D) の存在下、- 2 0 での m - D I B および線状ブチルリチウム (n - B u L i) 間の反応による開始剤 G の調製

本比較例は、第 2 級ブチルリチウムを線状ブチルリチウムに置換えた以外は、前述の実施例 1 と同じ調製条件によって特性決定する。

40

シクロヘキサン中 2 . 6 モル / l の n - B u L i 溶液の 7 . 8 5 m l を、2 0 m l の脱気ヘプタンを含む栓付きフラスコに導入する。反応媒体を - 5 0 にする。この温度で、1 . 7 m l の m - D I B を導入する。反応媒体を 1 0 分間磁力攪拌下に保ち、次いで 3 m l の T M E D を導入する。このジアミンの添加時の反応開始により、- 2 0 への温度上昇が生ずる。その後、反応媒体を、この温度に 5 時間保つ。

沈殿物の存在による不均質な媒体が得られる。

サイズ除外クロマトグラフィー (S E C) による分析により、不溶性タイプの存在が明らかとなる。ピアダクトの割合は、5 質量 % 未満と評価する。

結果として、本比較例は、本発明に従う開始剤の調製方法において第 2 級ブチルリチウム

50

をその線状ホモログに単に置換えることにより、 m -DIBと n -BuLi間の反応が反応媒体に不溶性であるオリゴマータイプの生成に向けられることを示している。 n -BuLiの反応性は、 m -DIB分子の不飽和部位への付加によりピアダクトの生成に導くには十分である。

【0023】

比較例 2

1リチウム当量のトリエチルアミンの存在下、 -20 での m -DIBおよび第2級ブチルリチウム (s BuLi) 間の反応による開始剤Hの調製

本比較例は、テトラメチルエチレンジアミン (TMED) をトリエチルアミン (使用前に蒸留処理した) に置換えた以外は、前述の実施例1と同じ調製条件によって特性決定する。

シクロヘキサン中 1.425 モル/l の s BuLi 溶液の 14.3 ml を、 20 ml の脱気ヘプタンを含む栓付きフラスコに導入する。反応媒体を -50 にする。この温度で、 1.7 ml の m -DIB を導入する。反応媒体を 10 分間磁力攪拌下に保ち、次いで 2.84 ml のトリエチルアミンを導入する。このジアミンの添加時の反応開始により、 -20 への温度上昇が生ずる。その後、反応媒体を、この温度に 5 時間保つ。

サイズ除外クロマトグラフィー (SEC) による分析により、大量の (50 質量% 程度の) オリゴマーの存在が明らかとなる。

結果として、本比較例は、本発明に従う開始剤の調製方法において TMED をトリエチルアミンに単に置換えることにより、 m -DIB と s BuLi 間の反応が大量のオリゴマーの生成に向けられ、それによってピアダクトの純度を著しく低下させていることを示している。

【0024】

4: 本発明に従う開始剤による活性ポリブタジエンの調製例

ポリマー鎖の2つの末端の各々にブタジエニル-リチウム結合を含む低分子量 ($50,000$ g/mol) のポリブタジエンを調製した。

以下の各実施例は、それぞれ、前述の実施例1~6に従って調製した開始剤A~Fの使用に関連する。

各重合反応は、栓付きフラスコ内で、不活性雰囲気下を実施し、各重合毎に、下記の実験プロトコールを実施した。

5 g のブタジエンを、 45 ml の脱気シクロヘキサン中に導入する。溶媒およびモノマーによってもたらされた不純物の n -ブチルリチウムの使用による補正後、 200 μ mol の炭素-リチウム結合に相当する容量のジリチウム化開始剤を導入する。重合を 60 で実施する。モノマーの完全転換後、シクロヘキサン中クロロトリメチルシラン 0.25 モル/l 溶液の 1.2 ml (Si/Li 比 = 1.5) を導入する。 30 分後、ポリマーを、トルエン中メタノール 2 モル/l 溶液の 2 ml を添加してプロトン化する。ポリマーを、 $2,2'$ -メチレンビス-4メチル-6-tert-ブチルフェノールの添加 (モノマー 100 g 当り 1 g) により酸化防止処理する。その後、得られたエラストマーを減圧下に 50 で乾燥させる。

【0025】

5: 得られたポリブタジエンの特性決定

a) 分子量分布 (DDM)

得られた各ポリマーを、サイズ除外クロマトグラフィー法 (SEC 法) により特性決定した。この方法は、静置相を充填したカラム上で膨潤状態の巨大分子をそのサイズに従って物理的に分離することからなる。巨大分子は、その流体力学容量に従って分離され、最も容量の大きいものが最初に溶出する。

絶対的な方法ではないが、示差屈折計を使用する SEC 法は、ポリマーの分子量分布を確認する適切な手段を構成する。ヨーロッパ特許明細書 EP-A-692 493 号に記載されている特長を有する標準生成物を使用し、数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) を上記明細書に記載されているようにして測定し、多分散係数を算出する (I

10

20

30

40

50

$p = M_w / M_n$)。

分析すべき開始剤サンプルを、事前に、テトラヒドロフラン中に約 1 g / l の濃度で溶解する。

使用した装置は、“WATERS”クロマトグラフモデル“150C”である。溶出溶媒はテトラヒドロフランであり、流量は 1 ml / min. であり、系の温度は 35 °C であり、分析時間は 30 分である。

ジリチウム化開始剤サンプルの注入容量は、100 µl である。

検出器は、“WATERS”モデル“R401”示差屈折計であり；クロマトグラフィードータを加工するためのソフトウェアは、商品名“WATERS MILLENNIUM”として市販されているシステム（バージョン 2.10）である。

10

【0026】

b) 浸透圧法によって測定した数平均分子量 (M_n)

使用した装置は、半透過性膜を有する“GONOTEC”オスモメーター、モデル“Osmomat 090”である。分析すべきポリマーを、トルエン中に約 10 g / l の濃度で溶解する。測定は、50 °C で行う。

c) ブタジエンの重合時の開始剤分子によって生じた 2 つの C - Li 部位各々の活性の立証

上記開始剤 A ~ F の各々について、 ^1H MMR は、炭素 - リチウム基と反応することが知られている薬剤であるクロトリメチルシラン (ClSiMe_3) による各鎖末端の官能化後、ブタジエン重合時に非活性リチウム化部位が存在していないことを示唆した。

20

事実、1 つの鎖末端が開始された場合、最終的には、ポリマー鎖の 2 つの末端で異なる性質の 2 つの官能性、即ち、第 1 のブタジエニル - Li 官能性と第 2 の開始剤のリチウム化部位に相応する官能性 ($m\text{-DIB-Li}$) が存在する。

【0027】

C - Li 部位活性の立証は、 ClSiMe_3 との反応後、メチル基のプロトンが、その環境がブタジエニルタイプであるか或いは $m\text{-DIB}$ タイプであるかどうかによって、異なる頻度で共鳴するという事実に基づく。

分析すべきポリマーサンプルは、次のようにして調製する。

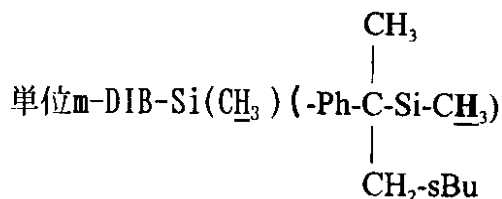
ClSiMe_3 との反応後に得られ、メタノールでプロトン化し、2, 2' - メチレンビス - 4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノールの添加により酸化防止処理したポリマーを、メタノール中で凝集させ、次いでトルエン中に 2 回再溶解し、メタノール中で凝集させる。その後、ポリマーを減圧下に 50 °C で窒素フラッシングにより乾燥させる。

30

その後、ポリマーの ^1H MMR 分析を、下記の方法で行う。

上記のように処理したポリマーサンプルを二硫化炭素中に可溶化する。 ^1H MMR シグナルを、商品名“BRUKER AC200”として市販されている測定器を使用して分析する。

【化 1】



40

の 3 個のメチルプロトンを、- 0.2 ppm 方向へのブロックにより特性決定する。ブタジエニル - Si (CH_3) 単位を 0 および - 0.1 ppm 間のブロックにより特性決定する。

【0028】

d) 得られた結果

下記の表は、開始剤 A ~ F によってそれぞれ調製した各ポリブタジエンの特性決定におい

50

て得られた結果の全てを要約している。

得られたポリブタジエンの各々について、数平均分子量 M_n (g/モル) および多分散係数 I_p (共に、SEC法で測定)、数平均分子量 $M_{n, osmo}$ (浸透圧測定法により測定)、並びにビニル結合の質量 (1H MMRにより測定、%) を示している。

ポリブタジエン	開始剤	M_n (g/モル)	I_p	$M_{n, osmo}$ (g/モル)	ビニル結合量(%)
		(SEC法)		(浸透圧測定法)	
1	A	42 208	1.07	50,000	68
2	B	43 118	1.07	50,000	53
3	C	42 405	1.1	50,000	68
4	D	43 256	1.09	50,000	53
5	E	43 897	1.06	52,000	52
6	F	45 262	1.08	55,000	44

10

20

【0029】

ポリブタジエン 1 ~ 6 の各々において、0 ~ - 0.1 ppm 間の官能化単位 - Si (Me)₃ が認められ、この単位は、ブタジエニル - Si (CH₃)₂ 単位のプロトンに相応していた。- 0.2 ppm 領域においては、シグナルは検出されていない。

これらポリブタジエン 1 ~ 6 の各々において、芳香族プロトン (7 ppm で中心のブロック) と - Si (CH₃)₂ 単位 (0 ~ - 0.1 ppm 間のブロック) に相応するシグナルのそれぞれの統合は、実際に、予期された 0.5 の比の内にある。

例として、図 3 に、開始剤 C から合成したポリブタジエン 3 における分子量分布曲線を示す。

30

結論として、各合成ポリマーは、理論値と一致した浸透圧測定法により測定した数平均分子量 $M_{n, osmo}$ を有していることに注目されたい。さらにまた、分子量分布は、単一形態であり狭い ($I_p < 1.1$)。

また、ピアダクト m-DIB / 2 sBuLi 上に存在する 2 つの部位も重合中に活性であることにも注目されたい。事実、鎖末端のクロロトリメチルシランとの反応による官能化後の各ポリマーの 1H MMR 分析においては、これらの部位がブタジエニル - Li に転換されていることが示された。

要するに、本発明に従う開始剤 A ~ F の各々は、開始剤分子によって生じた炭素 - リチウム部位の等反応性の点において、有効な 2 官能性開始剤と同様に挙動する。

【0030】

40

6 : スチレン / ブタジエン / スチレントリブロックコポリマーの調製例

開始剤 D、前述の実施例 4 に記載した合成条件を使用し、各鎖末端にポリスチレンブロックを有するトリブロックスチレン / ブタジエン / スチレンコポリマー (SBS) の合成を行った。

比較として、同じ分子量のジブロックブタジエン / スチレンコポリマーも、開始用の n-ブチルリチウムを使用して、同様に合成した。

重合反応は、機械的攪拌手段を備えた 10 リットル反応器内で、不活性雰囲気下を実施した。

a) トリブロックコポリマーの合成

201 g のブタジエンを、4 リットルの脱気シクロヘキサン中に導入する。溶媒および

50

モノマーによってもたらされた不純物の n -ブチルリチウムの使用による補正後、4ミリの炭素-リチウム結合に相当する容量の開始剤を導入する。ポリブタジエンブロックの重合を60で実施する。すべてのブタジエンの転換後、99gのスチレンを導入し、これを60で80分間重合させる。その後、得られたコポリマーを、大過剰のトルエン中メタノール溶液を添加してプロトン化し、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tertブチルフェノール)の添加(モノマー100g当り1g)により酸化防止処理し、さらに、水蒸気ストリッピングにより回収し、減圧下のオープン内で、60で乾燥させる。

得られたポリマーは、下記の特性を有する：

浸透圧測定法により測定した M_n (g/モル) 150,000 g/モル

10

多分散係数 1.12

ビニル結合数(質量%) 40

導入スチレン量(質量%) 32

【0031】

b) ジブロックコポリマーの合成

186gのブタジエンおよびシクロヘキサン中テトラメチルエチレンジアミン0.5M溶液の2.4mlを、4リットルの脱気シクロヘキサン中に導入する。溶媒およびモノマーによってもたらされた不純物の n -ブチルリチウムの使用による補正後、シクロヘキサン中 n -ブチルリチウム0.5モル/l溶液の3.7mlを導入する。ポリブタジエンブロックの重合を60で実施する。すべてのブタジエンの転換後、114gのスチレンを導入し、これを60で60分間重合させる。その後、得られたコポリマーを、大過剰のトルエン中メタノール溶液を添加してプロトン化し、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tertブチルフェノール)の添加(モノマー100g当り1g)により酸化防止処理し、さらに、水蒸気ストリッピングにより回収し、減圧下のオープン内で、60で乾燥させる。

20

得られたポリマーは、下記の特性を有する：

浸透圧測定法により測定した M_n (g/モル) 145,000 g/モル

多分散係数 1.08

ビニル結合数(質量%) 39

導入スチレン量(質量%) 33

30

【0032】

7: これらのスチレン/ブタジエン/スチレンブロックコポリマーの機械的特性決定

下記の表は、架橋していないSBSブロックコポリマーの応力/伸び特性、前項6において記載した合成を要約している。これらコポリマーの各々において、見掛け破壊応力(MPa)、破断点歪(%）、並びに10%、50%、100%および300%歪における割線モジュラスSM(MPa)を示している。

各測定は、23のINSTRON 4501装置上で、1m/min.のけん引速度で、厚さ2.5mmのポリマーシートから採取し、110で10分間成型し、次いで約20時間プレスして冷却した“ダンベル”タイプの試験片上で実施した。

	トリブロック	ジブロック
破壊応力 (MPa)	8.29	0.68
破断点歪 (%)	745.4	52.5
SM 10%	19.31	1.63
SM 50%	4.5	1.32
SM 100%	2.13	0.54
SM 300%	0.953	0.001

10

【 0 0 3 3 】

本発明の開始剤から得られたコポリマーは、 n -ブチルリチウムにより開始させたコポリマーのモジュラスよりも著しく高いモジュラスを有する。破断点の応力および伸びレベルも極めて優れている。

結論として、本発明に従う開始剤から調製されたコポリマーのトリブロック構造体は、上述の各実施例において説明したように、開始剤分子により生じた炭素-リチウム部位の等反応性の点で、本発明の開始剤の好ましい2官能性を立証していることが明白である。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に従って調製した開始剤における分子量分布曲線を示すグラフである。

【図2】

本発明に従って調製したもう1つの開始剤における分子量分布曲線を示すグラフである。

【図3】

本発明に従う開始剤を使用することによって調製したエラストマーにおける分子量分布曲線を示すグラフである。

30

【 図 1 】

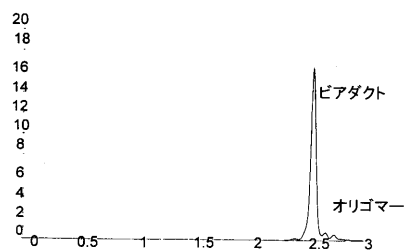


Fig. 1

【 図 2 】

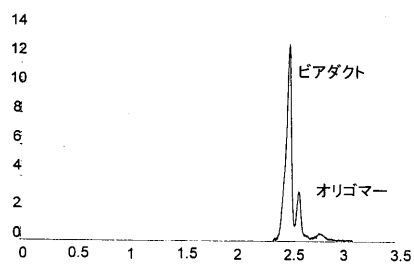


Fig. 2

【国際公開パンフレット】

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 mars 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/20623 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C08F 4/48, 36/06, 297/02 (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ROBERT, Pierre [FR/FR], 39, rue des Lièvres, F-63170 Pérignat Les Sarlieve (FR); FRADIN-COHAS, Corinne [FR/FR], 24, rue Alfred de Musset, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/EP01/09856 (74) Mandataire : HIEBEL, Robert, Michelin & Cie., Service SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand (FR).
- (22) Date de dépôt international : 27 août 2001 (27.08.2001)
- (25) Langue de dépôt : français (81) États désignés (national) : BR, CA, JP, US.
- (26) Langue de publication : français (84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Données relatives à la priorité : 00/11617 11 septembre 2000 (11.09.2000) FR Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, US) : SOCIÉTÉ DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR], 23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH], Route Louis-Braille 10 et 12, CH-1763 Granges-Paccot (CH).
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A DILITHIUM INITIATOR AND ANIONIC POLYMERISATION METHOD

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION D'UN INITIATEUR DILITHIÉ ET PROCÉDE DE POLYMERISATION ANIONIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a dilithium initiator for use in anionic polymerisation, a method for preparing by anionic polymerisation a living diene elastomer provided with a carbon-lithium group at each of its chain ends, and a method for preparing a three-block copolymer from said living diene elastomer. The inventive method for preparing a dilithium initiator consists in reacting in an aliphatic or alicyclic hydrocarbon solvent a first reagent consisting of a dialkenyl benzene and a second reagent consisting of secondary butyl lithium, so that the ratio of the number of moles of the first reagent over the number of moles of the second reagent is substantially equal to 0.5, and said method is characterised in that it consists in causing said reagents to react in the presence of a diamine, so that the resulting initiator essentially consists of a double adduct resulting from the addition of a secondary butyl lithium on each of the double bonds borne by said dialkenyl benzene.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un initiateur dilithié utilisable en polymérisation anionique, un procédé de préparation par polymérisation anionique d'un élastomère diénique vivant qui est pourvu d'un groupe carbone-lithium à chacune de ses extrémités de chaîne, et un procédé de préparation d'un copolymère à trois blocs à partir dudit élastomère diénique vivant. Le procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon l'invention consiste à faire réagir dans un solvant hydrocarboné aliphatique ou alicyclique un premier réactif constitué d'un dialcényl benzène et un second réactif constitué de butyl lithium secondaire, de telle manière que le rapport du nombre de moles de premier réactif sur le nombre de moles de second réactif soit sensiblement égal à 0,5, et ce procédé est tel qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence d'une diamine, pour que l'initiateur obtenu soit essentiellement constitué d'un bi-adduit résultant de l'addition d'une molécule de butyl lithium secondaire sur chacune des deux doubles liaisons portées par ledit dialcényl benzène.

WO 02/20623 A1

Procédé de préparation d'un initiateur dilithié et procédé de polymérisation anionique.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un initiateur dilithié utilisable en polymérisation anionique, un procédé de préparation par polymérisation anionique d'un élastomère diénique vivant qui est pourvu d'un groupe carbone-lithium à chacune de ses extrémités de chaîne, et un procédé de préparation d'un copolymère à trois blocs à partir dudit élastomère diénique vivant.

La préparation d'initiateurs de polymérisation dilithiés a été abondamment décrite dans la littérature. La principale difficulté qui se pose lors de cette préparation est d'obtenir des initiateurs effectivement difonctionnels, c'est-à-dire qui sont tels qu'ils permettent l'équivalence des sites carbone-lithium lors de réactions de polymérisation anionique mettant en oeuvre ces initiateurs.

Les deux modes de préparation de tels initiateurs dilithiés qui ont été les plus étudiés à ce jour sont:

- le couplage d'anions radicaux.

On peut par exemple citer la préparation du 1,4-dilithiotétraphénylbutane, à partir d'un précurseur constitué de 1,1-diphényléthylène (L.J. Fetters et M. Morton, *Macromolecules* **2**, 453, 1969).

Le principal inconvénient de ce premier mode de préparation réside dans la nécessité d'utiliser du lithium à l'état métallique, ce qui représente une difficulté lors d'une extrapolation à l'échelle industrielle. De plus, le précurseur utilisé présente un coût très élevé; et

- l'addition de composés monolithiés sur un composé di-insaturé.

On peut par exemple citer, à titre de composés di-insaturés, les composés portant deux motifs diphényléthylène, tels que le 1,3 bis(1-phényléthényl) benzène (L.H. Tung et G.Y.S. Lo, *Macromolecules* **27**, 1680, 1994).

A ce titre, le document de brevet international WO-A-89/04843 divulgue un procédé de préparation d'un initiateur dilithié consistant à faire réagir, dans du cyclohexane, du butyl lithium secondaire avec du 1,3-bis(1-phényléthényl)benzène dans des quantités stoechiométriques. Pour faire en sorte que l'initiateur ainsi préparé présente un caractère difonctionnel lors de la polymérisation, il est à noter que l'on doit introduire ultérieurement une polyamine dans le milieu de polymérisation.

Un inconvénient majeur de ce second mode de préparation réside dans le manque de disponibilité des précurseurs pour une exploitation à l'échelle industrielle.

L'utilisation de précurseurs de type aromatique di-insaturé (tels que le divinylbenzène, ou encore le 1,3-diisopropénylbenzène) permet de pallier cet inconvénient.

Ainsi, la réaction entre le 1,3-diisopropénylbenzène et le butyl lithium secondaire a été largement étudiée. On peut citer deux exemples de mise en oeuvre de cette réaction:

- selon un premier exemple, R. P. FOSS et al. (R. P. Foss et al., *Macromolecules* 10, 287, 1977) ont notamment proposé un initiateur obtenu en présence de 1,3-diisopropénylbenzène, de butyl lithium secondaire et de 0,1 équivalent lithium de triéthylamine. Cet initiateur est obtenu sous forme d'oligo-isoprène α,ω -dilithié, afin de le solubiliser en milieu non polaire. On a utilisé ledit initiateur pour la préparation de polymères obtenus par voie anionique, et on a conclu au comportement effectivement difonctionnel de cet initiateur sur la base des masses moléculaires moyennes en nombre et des distributions monomodales de masses moléculaires qui ont été obtenues pour ces polymères.

Cependant, comme cela apparaît dans le document publié par G. Gordon Cameron et G. M. Buchan (*Polymer* 20, 1129, 1979), postérieurement à ce document de R. P. FOSS, ces constats de masses moléculaires et de distributions de masses moléculaire n'attestent que d'une fonctionnalité moyenne pour les deux sites carbone-lithium de l'initiateur, et ces éléments de macrostructure ne constituent pas une condition suffisante pour définir l'équi-réactivité de ces sites lors de la polymérisation, c'est-à-dire la difonctionnalité effective de l'initiateur.

En effet, le caractère monomodal précité pour les distributions de masses moléculaires peut s'expliquer en faisant l'hypothèse que les cinétiques de polymérisation de chacune des espèces initiatrices présentes (i.e. composé monolithié résiduel, composé dilithié, composés polyolithiés issus de l'oligomérisation du 1,3-diisopropénylbenzène) se compensent.

- Selon un second exemple de mise en oeuvre de la réaction entre le 1,3-diisopropénylbenzène et le butyl lithium secondaire, le document de brevet américain US-A-5 464 914 divulgue en plus l'ajout de 10 équivalents lithium de triéthylamine pour l'obtention d'un initiateur dilithié. Pour faire en sorte que l'initiateur ainsi préparé présente un caractère

difonctionnel lors de la polymérisation, il est à noter que l'on doit introduire ultérieurement une polyamine dans le milieu de polymérisation.

En effet, la polarité apportée par la triéthylamine ne suffit pas pour dissocier les sites C-Li portés par la molécule d'initiateur, c'est-à-dire pour révéler le caractère difonctionnel de ce dernier, au sens de l'équi-réactivité précitée des sites en polymérisation.

Ph TEYSSIE et al. ont récemment mis au point la préparation d'un initiateur dilithié par réaction du 1,3-diisopropénylbenzène avec le tertiobutyl lithium, en quantités stoechiométriques et en présence d'1 équivalent lithium de triéthylamine et à -20° C (Ph. Teyssié et al., *Macromolecules* 29, 2738, 1996), de telle manière que le 1,3-diisopropénylbenzène soit additionné goutte à goutte sur une solution tertiobutyl lithium/triéthylamine.

Cette utilisation du tertiobutyl lithium à la place du butyl lithium secondaire est censée pallier un inconvénient inhérent à l'utilisation du butyl lithium secondaire, qui réside dans la production d'oligomères en quantité importante. En effet, le tertiobutyl lithium étant plus réactif que le butyl lithium secondaire, on oriente ainsi préférentiellement la réaction du 1,3-diisopropénylbenzène avec le tertiobutyl lithium vers une addition du composé lithié sur chacune des deux insaturations portées par le diisopropénylbenzène.

La technique de chromatographie d'exclusion par la taille (technique « SEC ») a permis d'établir l'absence d'oligomères du 1,3-diisopropénylbenzène, et la technique de RMN ⁷Li a montré la consommation sensiblement totale du tertiobutyl lithium.

On notera également que la molécule 1,3-diisopropénylbenzène/ tertiobutyl lithium ainsi obtenue ne se comporte comme un initiateur difonctionnel lors de la polymérisation (équi-réactivité des sites carbone-lithium), qu'à la condition d'ajouter une quantité suffisante d'un composé polaire (tétrahydrofurane, par exemple).

Le document de brevet international WO-A-00/22004 divulgue un procédé de préparation d'un initiateur dilithié consistant à faire réagir le diisopropénylbenzène avec du diéthyléther, puis à ajouter le mélange ainsi obtenu à un alkyl lithium secondaire ou tertiaire.

La réaction dudit mélange avec un alkyl lithium secondaire est effectuée à une température

comprise entre 40° C et 50° C ou, avec un alkyl lithium tertiaire, à une température comprise entre 25° C et 50° C.

La demanderesse a découvert d'une manière surprenante que si l'on fait réagir, dans un solvant hydrocarboné aliphatique ou alicyclique, un premier réactif constitué d'un dialcényl benzène et un second réactif constitué de butyl lithium secondaire de telle manière que le rapport du nombre de moles de premier réactif sur le nombre de moles de second réactif soit sensiblement égal à 0,5, cela spécifiquement en présence d'une diamine,

on obtient ainsi un initiateur dilithié essentiellement constitué d'un bi-adduit résultant de l'addition d'une molécule de butyl lithium secondaire sur chacune des deux doubles liaisons portées par le dialcényl benzène, ledit initiateur étant effectivement difonctionnel, en ce sens que les sites carbone-lithium dont il est pourvu sont équi-réactifs lors d'une polymérisation anionique ultérieure.

A titre de solvant hydrocarboné aliphatique, on utilise par exemple le cyclohexane.

Concernant ledit premier réactif, on utilise de préférence à titre de dialcényl benzène le 1,3-diisopropénylbenzène.

Concernant ledit second réactif, on notera qu'un avantage essentiel de la présente invention est d'utiliser spécifiquement le butyl lithium secondaire, qui est un composé moins onéreux que le tertiobutyl lithium et qui se prête donc mieux à une extrapolation à l'échelle industrielle.

Concernant les diamines qui, selon l'invention, doivent être utilisées pour l'obtention dudit initiateur, on peut citer, à titre préférentiel, les diamines appartenant au groupe constitué par la tétraméthyléthylènediamine et la tétraéthyléthylènediamine. Ces deux diamines préférentielles constituent toutes deux des agents chélatants multidentates qui sont caractérisés par une structure chimique et une activité analogues.

Selon une autre caractéristique de l'invention, on adjoint en une seule fois le premier réactif au second réactif, puis on introduit la diamine sur un mélange réactionnel comprenant lesdits réactifs.

On notera que cette adjonction en une seule fois du premier réactif constitue un mode opératoire simplifié, par rapport à une adjonction en goutte à goutte.

Selon une caractéristique de l'invention, lorsqu'on utilise à titre de diamine la tétraméthyléthylènediamine, on fait réagir lesdits réactifs en présence d'une quantité de diamine qui peut varier de 0,5 à 1 équivalent lithium, et qui est avantageusement sensiblement
5 égale à 1 équivalent lithium, et à une température qui peut varier de -20° C à 50° C.

On notera que l'utilisation de tétraméthyléthylènediamine constitue un mode préférentiel de réalisation de l'invention.

Selon une autre caractéristique de l'invention, lorsqu'on utilise à titre de diamine la tétraéthyléthylènediamine, on fait réagir lesdits réactifs en présence d'une quantité de diamine
10 qui est sensiblement égale à 1 équivalent lithium, et à une température qui varie de -20° C à 50° C.

Un initiateur dilithié selon l'invention est obtenu en mettant en oeuvre les opérations précitées. Cet initiateur comprend un bi-adduit qui résulte de l'addition d'une molécule de
15 butyl lithium secondaire sur chacune des deux doubles liaisons portées par le dialcényl benzène, et il est tel qu'il comprend ledit bi-adduit selon une fraction massique égale ou supérieure à 75 % et, de préférence, égale ou supérieure à 90 %.

En effet, les espèces oligomériques (oligomères du dialcényl benzène) sont avantageusement présentes dans l'initiateur selon une fraction massique totale qui est
20 inférieure ou égale à 25 % et, de préférence, inférieure ou égale à 10 %, et les résidus desdits réactifs sont quant à eux avantageusement présents dans ledit initiateur selon une fraction massique inférieure à 2 % et, de préférence, inférieure à 1 %, ce qui confère à l'initiateur selon l'invention un degré de pureté élevé en bi-adduit.

Un procédé selon l'invention pour la préparation par polymérisation anionique d'un
25 élastomère diénique vivant qui est pourvu d'un groupe carbone-lithium à chacune de ses extrémités de chaîne, ledit procédé consistant à faire réagir, dans un solvant hydrocarboné aliphatique ou alicyclique, au moins un monomère diène conjugué avec un initiateur dilithié, est tel qu'il consiste à utiliser à titre d'initiateur dilithié un initiateur obtenu par le procédé de
30 l'invention, pour que les groupes lithium dudit initiateur soient équi-réactifs lors de la polymérisation.

Par élastomère diénique, on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

5 De préférence, l'élastomère diénique préparé selon le procédé de l'invention appartient à la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", c'est-à-dire qui sont issus au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15 % (% en moles).

Un tel élastomère diénique « essentiellement insaturé » peut être constitué de tout 10 homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou de tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

A titre encore plus préférentiel, l'élastomère diénique préparé selon le procédé de 15 l'invention appartient à la catégorie des élastomères diéniques "fortement insaturés", c'est-à-dire ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1 à C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3- 20 isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène.

25 De manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique conforme à l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR) ou du caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères de butadiène-isoprène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères de butadiène-styrène-isoprène (SBIR) 30 ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

A titre de solvant de polymérisation aliphatique, on peut par exemple utiliser le cyclohexane ou encore le méthylcyclohexane.

La réaction de polymérisation peut être effectuée en présence ou non d'un agent polaire de type éther, par exemple le tétrahydrofurane, ou de type amine, par exemple la tétraméthyléthylènediamine.

Cette réaction peut être également effectuée en présence d'agents randomisants, tels que des alcoolates de sodium.

Quant à la température de polymérisation, elle peut généralement varier de 0° C à 90° C, et préférentiellement de 20° C à 70° C.

Si l'élastomère diénique à préparer est un polybutadiène, le procédé selon l'invention est tel qu'il consiste à pourvoir chacune des extrémités de chaîne du polybutadiène d'un groupe butadiényl-lithium.

On notera que les élastomères diéniques vivants obtenus par ce procédé de l'invention peuvent être ultérieurement fonctionnalisés, par l'intermédiaire du groupe carbone-lithium qu'ils comportent à chaque extrémité de chaîne, de sorte à conduire à l'obtention de polymères effectivement difonctionnels.

On notera également que ces polymères vivants ainsi obtenus peut être utilisés pour une polymérisation ultérieure, par exemple une polymérisation séquençée ou une réaction de greffage, de sorte à conduire à l'obtention de copolymères triblocs dont le bloc central est constitué dudit élastomère diénique et dont les blocs terminaux sont identiques.

A titre d'exemple, dans le cas d'un polymère vivant constitué de polybutadiène, on peut par exemple préparer de cette manière un copolymère styrène/ butadiène/ styrène (SBS) par greffage avec un polymère constitué de polystyrène. Et dans le cas d'un polymère vivant constitué de polyisoprène, on peut par exemple préparer de cette manière un copolymère styrène/ isoprène/ styrène (SIS) par un greffage analogue.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

1/ EXEMPLES DE PREPARATION D'INITIATEURS SELON L'INVENTION:

5 Dans les exemples qui suivent, on a utilisé, à titre de premier et second réactifs, respectivement le 1,3-diisopropénylbenzène (en abrégé m-DIB par la suite) et le butyl lithium secondaire (en abrégé sBuLi).

On a fait réagir ces réactifs sous atmosphère inerte, en flacon capsulé ou en réacteur de 10 litres équipé de moyens d'agitation mécanique.

10 Les diamines utilisées, la tétraméthyléthylènediamine (TMED) et la tétraéthyléthylènediamine (TEED) ont été distillées avant utilisation.

Tous les initiateurs obtenus ont été conservés à basse température (environ -20° C). Dans ces conditions, ils peuvent être stockés plusieurs mois sans perte d'activité.

15 **EXEMPLE 1:**

Préparation d'un initiateur A par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à -20° C, en présence d'1 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

20 Dans un flacon capsulé contenant 20 ml d'heptane désaéré, on introduit 14,3 ml d'une solution 1,425 mol/l de sBuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à -50° C. A cette température, on introduit 1,7 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 3 ml de tétraméthyléthylènediamine. Le démarrage de la réaction à l'addition de la diamine se traduit par une montée de la température à -20° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 5 heures à cette température.

25 Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,52 mol/l, ce qui correspond au titre recherché.

EXEMPLE 2:

Préparation d'un initiateur B par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à -20° C, en présence de 0,5 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

5 Dans un flacon capsulé contenant 45 ml d'heptane désaéré, on introduit 28,3 ml d'une solution 1,415 mol/l de sBuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à -50° C. A cette température, on introduit 3,4 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 3 ml de tétraméthyléthylènediamine. Le démarrage de la réaction à l'addition de la diamine se traduit par une montée de la température

10 à -20° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 1 heure à cette température.

Le milieu réactionnel est ensuite laissé au repos pendant 12 heures au congélateur, à une température avoisinant -20° C.

Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,5 mol/l, ce qui correspond au titre recherché.

15

EXEMPLE 3:

Préparation d'un initiateur C par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à 50° C, en présence d'1 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

20

Dans un flacon capsulé contenant 21 ml d'heptane désaéré, on introduit 14,3 ml d'une solution 1,425 mole/l de sBuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à 20° C. A cette température, on introduit 1,7 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 3 ml de tétraméthyléthylènediamine. Le

25 démarrage de la réaction à l'addition de la diamine se traduit par une montée de la température à 50° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 5 heures à cette température.

Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,53 mol/l, pour 0,51 mol/l recherché.

EXEMPLE 4:

Préparation d'un initiateur D par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à 50°C, en présence de 0,5 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

- 5 La synthèse est effectuée dans un réacteur de 10 l muni d'une agitation mécanique.
- Dans le réacteur contenant 4,3 l d'heptane désaéré, on introduit 2,7 l d'une solution de sBuLi à 1,38 mol/l dans le cyclohexane, puis 318 ml de m-DIB. La température du milieu réactionnel est mesurée à 28° C, le milieu est maintenu sous agitation pendant 15 minutes, puis on introduit 284 ml de tétraméthyléthylènediamine. L'introduction de la diamine se
- 10 traduit par une élévation de la température, et le milieu réactionnel atteint rapidement 50° C. Cette température est maintenue pendant les 5 heures de réaction.
- Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,47 mol/l, pour 0,49 mol/l recherché.

15

EXEMPLE 5:

Préparation d'un initiateur E par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à température ambiante, en présence de 0,5 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

- 20 Dans un flacon capsulé contenant 20 ml d'heptane désaéré, on introduit 14,3 ml d'une solution de sBuLi à 1,425 mol/l dans le cyclohexane, puis 1,7 ml de m-DIB. La température du milieu réactionnel est mesurée à 23° C, le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 1,5 ml de tétraméthyléthylènediamine. L'introduction de
- 25 la diamine se traduit par une élévation brutale de la température à 54° C, pour redescendre progressivement et se stabiliser au bout d'une heure environ à 26° C. Au total, on laisse réagir le milieu réactionnel pendant 5 heures.
- Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,53 mol/l, pour 0,54 mol/l recherché.

EXEMPLE 6:

Préparation d'un initiateur F par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à 50° C, en présence de 0,5 équivalent lithium de tétraéthyléthylènediamine (TEED).

5 Dans un flacon capsulé contenant 21 ml d'heptane désaéré, on introduit 14,3 ml d'une solution 1,425 mol/l de sBuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à -50° C. A cette température, on introduit 1,7 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 4,2 ml de tétraéthyléthylènediamine. Le démarrage de la réaction à l'addition de la diamine se traduit par une montée de la température
10 à -20° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 1 heure à cette température.

Le milieu réactionnel est ensuite laissé en repos pendant 12 heures au congélateur, à une température avoisinant -20° C.

Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,5 mol/l, pour 0,49 mol/l recherché.

15

2/ CARACTERISATION DES INITIATEURS DILITHIES AINSI PREPARES:**a) Recherche de sBuLi résiduel:**

20

La mise en évidence de sBuLi résiduel est effectuée après dérivation avec la 4,4-benzophénone (en abrégé Ph₂CO ci-après). On recherche l'adduit sBuLi/ Ph₂CO.

On met en oeuvre la réaction de dérivation de la manière suivante.

Un échantillon du milieu réactionnel à caractériser (comprenant le bi-adduit m-DIB/ 2
25 sBuLi) est dilué au 1/10^{ème} (volume/ volume) dans du toluène désaéré, puis est mis à réagir 1 heure à 60° C avec 1,5 équivalent lithium de Ph₂CO. Le milieu est ensuite protoné par addition d'un large excès de méthanol.

Le mélange réactionnel est ensuite caractérisé par chromatographie en phase gazeuse.

L'appareillage utilisé est un chromatographe commercialisé par HEWLETT
30 PACKARD sous la dénomination « 5890 ».

b) Recherche de m-DIB résiduel:

Un échantillon de ce milieu réactionnel est protoné par addition d'un large excès de méthanol puis analysé par chromatographie en phase gazeuse.

5 L'appareillage utilisé est un chromatographe commercialisé par HEWLETT PACKARD sous la dénomination « 6890 ».

c) Mise en évidence de la formation en quantité majoritaire du bi-adduit (DIB/ 2 sBuLi):

10

Un échantillon du milieu réactionnel est protoné par addition d'un large excès de méthanol puis analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG / SM) en utilisant l'impact électronique comme mode d'ionisation (IE), ainsi que par introduction directe de l'échantillon dans la source d'un spectromètre de masse, en utilisant les deux modes d'ionisation impact électronique (IE) et ionisation chimique (IC) par le gaz ammoniac, de sorte à mettre en évidence les espèces oligomériques formées par polymérisation du m-DIB.

15

L'appareillage utilisé pour l'analyse CPG / SM est un chromatographe commercialisé par HEWLETT PACKARD sous la dénomination « MSD 5973 »; les analyses par introduction directe sont effectuées sur un spectromètre de masse commercialisé par NERMAG sous la dénomination « R10 10-C ».

20

Ces analyses ont montré que le composé formé en quantité majoritaire est le bi-adduit DIB / 2 sBuLi, de masse moléculaire égale à 274 g/mol.

25

d) Quantification des espèces oligomériques:

L'initiateur est caractérisé par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille (appelée technique « SEC »).

On prépare l'initiateur à analyser de la manière suivante.

30

Un échantillon du milieu réactionnel précité est dilué au 1/5^{ème} (volume/ volume) dans du toluène désaéré puis protoné par addition d'un large excès de méthanol.

L'échantillon est ensuite lavé à l'eau jusqu'à neutralité puis le solvant est éliminé par entraînement à l'azote.

On solubilise l'échantillon d'initiateur à analyser dans du tétrahydrofurane, à une concentration d'environ 1g/l.

5 L'appareillage utilisé est un chromatographe WATERS de modèle « 150C ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit d'1 ml/min., la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 40 min. le volume injecté de l'échantillon d'initiateur est de 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel WATERS de modèle « R401 » et le logiciel d'acquisition et traitement des données chromatographiques est le logiciel
10 MILLENNIUM commercialisé par WATERS (version 2.10).

L'étalonnage de l'appareil de mesure est réalisé à partir d'étalons de polystyrène.

On calcule le pourcentage d'oligomères formés en faisant le rapport de l'aire de la surface des pics correspondants aux différentes espèces oligomériques sur l'aire totale de la surface située sous la courbe de distribution des masses moléculaires. Les surfaces sont
15 fournies par le logiciel d'exploitation des données chromatographiques.

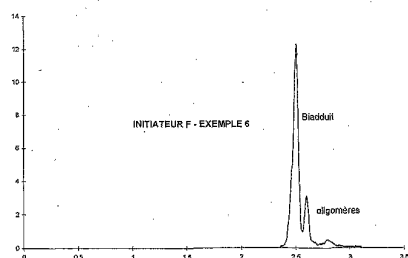
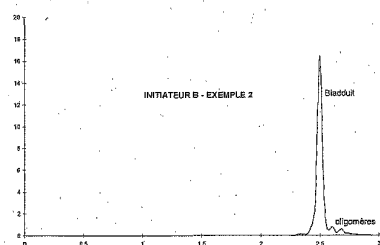
e) Résultats obtenus :

Le tableau ci-après rend compte de l'ensemble des résultats obtenus pour la
20 caractérisation desdits initiateurs A à F.

Pour chacun des initiateurs, les taux de sBuLi et de m-DIB résiduels sont exprimés en pourcentages des quantités correspondantes qui ont été introduites pour la réaction. Quant aux taux d'espèces oligomériques issues du m-DIB, ils sont exprimés en pourcentages massiques.

Initiateur	sBuLi résiduel	DIB résiduel	espèces oligomériques (analyse SEC)
A	0,95 %	0,22 %	~ 7 %
B	1,4 %	< 0,04 %	~ 10 %
C	0,08 %	< 0,02 %	~ 5 %
D	0,13 %	< 0,02 %	~ 18 %
E	1,1 %	0,16 %	~ 13 %
F	< 0,014 %	< 0,02 %	~ 25 %

A titre illustratif, sont représentées ci-après les courbes de distribution des masses moléculaires pour les initiateurs B et F dont les synthèses sont décrites respectivement dans les exemples 2 et 6 du paragraphe 1/.



Le tableau de résultats précité et ces graphiques montrent que la réaction entre le m-DIB et le sBuLi est effectivement orientée vers la formation du biadduit (m-DIB / 2 sBuLi). En effet, les taux de sBuLi et de m-DIB résiduels sont très faibles (inférieurs pour la plupart à 1 % de la quantité introduite) et la formation d'oligomères du m-DIB est limitée à une fraction massique allant de 5 % à 25 % selon les exemples.

Par conséquent, les initiateurs dilithiés obtenus par un procédé selon l'invention sont tels qu'ils sont quasi-exclusivement constitués dudit bi-adduit.

3/ EXEMPLES COMPARATIFS DE PREPARATION D'INITIATEURS NON CONFORMES A L'INVENTION ET LEUR CARACTERISATION:

EXEMPLE 7:

Préparation d'un initiateur G par réaction entre le m-DIB et le butyl lithium linéaire (n-BuLi) à -20° C, en présence d'1 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

Cet exemple est caractérisé par les mêmes conditions de préparation qu'à l'exemple 1 précité du paragraphe 1/, à ceci près que l'on a remplacé le butyl lithium secondaire par du butyl lithium linéaire.

Dans un flacon capsulé contenant 20 ml d'heptane désaéré, on introduit 7,85 ml d'une solution 2,6 mol/l de n-BuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à -50° C. A cette température, on introduit 1,7 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 3 ml de TMED. Le démarrage de la réaction à l'addition de la diamine se traduit par une montée de la température à -20° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 5 heures à cette température.

On obtient un milieu hétérogène avec présence d'un précipité.

L'analyse par chromatographie d'exclusion par la taille (SEC) révèle la présence d'espèces insolubles. La proportion de biadduit est évaluée à moins de 5 % en masse.

Par conséquent, cet exemple montre que le seul remplacement du butyl lithium secondaire par son homologue linéaire, dans le procédé de préparation d'un initiateur selon l'invention, oriente la réaction entre le m-DIB et le n-BuLi vers la formation d'espèces oligomériques qui sont insolubles dans le milieu réactionnel. La réactivité du n-BuLi est 5 insuffisante pour conduire à la formation du biadduit, par addition sur les insaturations de la molécule de m-DIB.

EXEMPLE 8:

10. **Préparation d'un initiateur H par réaction entre le m-DIB et le butyl lithium secondaire (sBuLi) à -20° C, en présence d'1 équivalent lithium de triéthylamine.**

Cet exemple est caractérisé par les mêmes conditions de préparation qu'à l'exemple 1 15 précité du paragraphe 1/, à ceci près que l'on a remplacé la tétraméthyléthylènediamine (TMED) par de la triéthylamine, laquelle a été distillée avant utilisation.

Dans un flacon capsulé contenant 20 ml d'heptane désaéré, on introduit 14,3 ml d'une solution 1,425 mol/l de sBuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à -50° C. A cette température, on introduit 1,7 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation 20 magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 2,84 ml de triéthylamine. Le démarrage de la réaction à l'addition de l'amine se traduit par une montée de la température à -20° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 5 heures à cette température.

L'analyse par chromatographie d'exclusion par la taille (SEC) révèle la présence d'oligomères en quantité importante (de l'ordre de 50 % en masse).

25 Par conséquent, cet exemple montre que le seul remplacement de la TMED par la triéthylamine, dans le procédé de préparation d'un initiateur selon l'invention, oriente la réaction entre le m-DIB et le sBuLi vers la formation d'oligomères en quantité importante, ce qui réduit considérablement la pureté en biadduit.

4/ EXEMPLES DE PREPARATION DE POLYBUTADIENES VIVANTS AU MOYEN D'INITIATEURS SELON L'INVENTION:

On a préparé des polybutadiènes de basse masse moléculaire (50 000 g/mol) comprenant une liaison butadiényl-lithium à chacune des deux extrémités de la chaîne polymérique.

Les exemples qui suivent se rapportent respectivement à l'utilisation des initiateurs A à F qui ont été préparés selon les exemples 1 à 6 du paragraphe 1/.

On a réalisé les réactions de polymérisation sous atmosphère inerte, en flacon capsulé, et en mettant à chaque fois en oeuvre le protocole expérimental suivant.

Dans 45 ml de cyclohexane désaéré, on introduit 5 g de butadiène. Après compensation des impuretés apportées par le solvant et le monomère à l'aide n-butyl lithium, on introduit un volume d'initiateur dilué correspondant à 200 µmol de liaisons carbone-lithium. La polymérisation s'effectue à 60° C. Après conversion totale du monomère, on introduit 1,2 ml d'une solution 0,25 mol/l de chlorotriméthylsilane (rapport Si/Li = 1,5) dans le cyclohexane. Au bout de 30 minutes, le polymère est protoné par addition de 2 ml de solution 2 mol/l de méthanol dans le toluène. On antioxyde le polymère par addition de 2,2'-méthylène bis-4 méthyl-6 tertiobutylphénol (1 g pour 100 g de monomère). L'élastomère est ensuite séché à 50° C sous pression réduite.

5/ CARACTERISATION DES POLYBUTADIENES OBTENUS:

a) Distribution des masses moléculaires (DDM):

On a procédé à une caractérisation des polymères obtenus par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille (technique SEC). Cette technique consiste à séparer physiquement les macromolécules suivant leur taille à l'état gonflé, sur des colonnes remplies d'une phase stationnaire. On sépare les macromolécules par leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

Sans être une méthode absolue, la technique SEC, qui utilise un réfractomètre différentiel, constitue un outil adapté pour appréhender la distribution des masses moléculaires d'un polymère. A partir de produits étalons dont les caractéristiques sont décrites dans le document de brevet européen EP-A-692 493, on détermine les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) comme décrit dans ledit document, et on calcule l'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$).

On solubilise au préalable l'échantillon à analyser dans du tétrahydrofurane, à une concentration d'environ 1 g/l.

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS » de modèle « 150C ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit d'1 ml/min., la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 30 min.

Le volume injecté de l'échantillon d'initiateur dilué est de 100 µl.

Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS » de modèle « R401 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système commercialisé sous la dénomination « WATERS MILLENIUM » (version 2.10).

b) Masse moléculaire en nombre (M_n) déterminée par osmométrie:

L'appareillage utilisé est un osmomètre à membrane semi-perméable « GONOTEC » de modèle « Osmomat 090 ». Le polymère à analyser est mis en solution dans le toluène, à une concentration d'environ 10 g/l. La mesure est effectuée à 50° C.

c) Mise en évidence de l'activité de chacun des deux sites C-li portés par la molécule d'initiateur lors de la polymérisation du butadiène:

Pour chacun desdits initiateurs A à F, on a mis en évidence par RMN¹H l'absence de site lithié non actif lors de la polymérisation du butadiène, après fonctionnalisation des extrémités de la chaîne avec le chlorotriméthylsilane (ClSiMe₃), qui est un réactif connu pour réagir avec les groupes carbone-lithium.

En effet, si une seule extrémité de chaîne a été initiée, il existe finalement deux fonctions de nature différente aux deux extrémités de la chaîne de polymère:

une première fonction butadiényl-Li et une seconde fonction correspondant au site lithié de l'initiateur (m-DIB-Li).

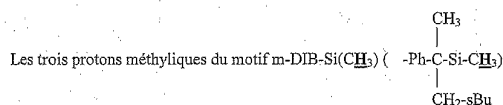
La mise en évidence de l'activité des sites C-Li repose sur le fait que, après réaction avec ClSiMe_3 , les protons des groupes méthyle résonnent à des fréquences différentes, selon que leur environnement est de type butadiényle ou de type m-DIB.

On prépare l'échantillon de polymère à analyser de la manière suivante.

On coagule dans du méthanol le polymère obtenu après réaction avec ClSiMe_3 , protoné au méthanol et antioxydé par ajout de 2,2'-méthylène bis-4 méthyl-6 tertibutylphénol, puis on le remet par deux fois en solution dans le toluène et dans le méthanol pour sa coagulation. On sèche ensuite le polymère à 50° C sous pression réduite et balayage d'azote.

On procède à l'analyse RMN¹H du polymère de la manière suivante.

On solubilise dans du sulfure de carbone un échantillon du polymère ainsi traité. On utilise pour l'analyse du signal RMN¹H un spectromètre commercialisé sous la dénomination « BRUKER AC200 ».



se caractérisent par un massif vers -0,2 ppm. Les trois protons méthyliques du motif butadiényl-Si(CH₃) se caractérisent par un massif entre 0 et -0,1 ppm.

d) Résultats obtenus:

Le tableau ci-après rend compte de l'ensemble des résultats obtenus pour la caractérisation des polybutadiènes respectivement préparés au moyen desdits initiateurs A à F.

Pour chacun des polybutadiènes obtenus, sont indiqués les masses moléculaires moyennes en nombre M_n (g/mol) et l'indice de polydispersité I_p (tous deux déterminés par la

technique SEC), la masse moléculaire moyenne en nombre Mn_{osmo} (mesurée par osmométrie), ainsi que le taux massique d'enchaînements vinyliques (déterminé par RMN¹H, en %).

Polybutadiènes	Initiateur	Mn (g/mol) (technique SEC)	Ip	Mn_{osmo} (g/mol) (osmométrie)	Taux enchaînements vinyliques (%)
1	A	42 208	1,07	50 000	68
2	B	43 118	1,07	50 000	53
3	C	42 405	1,1	50 000	68
4	D	43 256	1,09	50 000	53
5	E	43 897	1,06	52 000	52
6	F	45 262	1,08	55 000	44

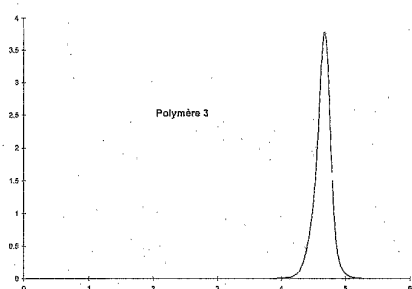
5

Pour chacun des polybutadiènes 1 à 6, on a repéré les motifs fonctionnalisés -Si(Me)₃ entre 0 et -0,1 ppm, ce qui correspond aux protons du motif butadiényl-Si(CH₃). Aucun signal n'est détecté dans la zone de -0,2 ppm.

10 Pour chacun de ces polybutadiènes 1 à 6, les intégrations respectives des protons aromatiques (massif centré à 7 ppm) et du signal correspondant au motif -Si(CH₃)₂ (massif entre 0 et -0,1 ppm) sont bien dans le rapport 0,5 attendu.

A titre illustratif, on a représenté ci-après la courbe de distribution des masses moléculaires pour le polybutadiène 3 synthétisé à partir de l'initiateur C.

15



En conclusion, on notera que chacun des polymères synthétisés possède une masse
moléculaire en nombre $M_{n,osmo}$ mesurée par osmométrie qui est en accord avec la valeur
5 théorique. De plus, la distribution des masses moléculaires est monomodale et étroite ($\bar{p} <$
1,1).

On notera également que les deux sites présents sur le biadduit m-DIB/ 2 sBuLi sont
également actifs en polymérisation. En effet, l'analyse RMN¹H de chacun des polymères
après fonctionnalisation des extrémités de chaîne, par réaction avec le chlorotriméthylsilane, a
10 montré que ces sites sont transformés en butadiényl-Li.

En résumé, chacun des initiateurs A à F selon l'invention se comporte comme un
initiateur effectivement difonctionnel, au sens de l'équi-réactivité des sites carbone-lithium
portés par la molécule.

6/ EXEMPLES DE PREPARATION DE COPOLYMERES TRIBLOCS
STYRENE/ BUTADIENE/ STYRENE :

L'initiateur D, dont les conditions de synthèse sont décrites dans l'exemple 4 du
5 paragraphe 1/ ci-dessus, a été utilisé pour la synthèse d'un copolymère tribloc styrène/
butadiène/ styrène (SBS), qui possède un bloc polystyrène à chacune des extrémités de chaîne.

A titre de comparaison, on a également synthétisé le copolymère dibloc
butadiène/styrène de même masse moléculaire, en utilisant du n-butyllithium pour l'initiation.

On a réalisé les réactions de polymérisation sous atmosphère inerte, dans un réacteur
10 de 10 litres muni d'une agitation mécanique.

a) Synthèse du copolymère tribloc :

Dans 4 litres de cyclohexane désaéré, on introduit 201 g de butadiène. Après
15 compensation des impuretés apportées par le solvant et le monomère à l'aide du n-
butyllithium, on introduit un volume d'initiateur correspondant à 4 mmol de liaisons carbone-
lithium. La polymérisation du bloc polybutadiène s'effectue à 60° C. Après conversion de la
totalité du butadiène, on introduit 99 g de styrène que l'on polymérise à 60° C pendant 80
minutes. Le copolymère est ensuite protoné par addition d'un large excès de méthanol en
20 solution dans le toluène, antioxydé par addition de 2,2'-méthylène bis-4méthyl-6
tertbutylphénol (1 g pour 100 g de monomère), puis récupéré par stripping à la vapeur d'eau et
séché en étuve sous pression réduite à 60° C.

Le polymère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

25	Mn (g/mol) déterminée par osmométrie :	150 000 g/mol
	Indice de polydispersité	1,12
	Taux d'enchaînements vinyliques (% masse)	40
	Taux de styrène incorporé (% masse)	32.

b) Synthèse du copolymère dibloc :

Dans 4 litres de cyclohexane désaéré, on introduit 186 g de butadiène et 2,4 ml d'une solution 0,5 M de tétraméthyléthylènediamine dans le cyclohexane. Après compensation des impuretés apportées par le solvant et le monomère à l'aide du n-butyllithium, on introduit 3,7 ml d'une solution de n-butyllithium à 0,5 mol/l dans le cyclohexane. La polymérisation du bloc polybutadiène s'effectue à 60° C. Après conversion de la totalité du butadiène, on introduit 114 g de styrène que l'on polymérise à 60° C pendant 60 minutes. Le copolymère est ensuite protoné par addition d'un large excès de méthanol en solution dans le toluène, antioxydé par addition de 2,2'-méthylène bis-4méthyl-6 tertbutylphénol (1 g pour 100 g de monomère), puis récupéré par stripping à la vapeur d'eau et séché en étuve sous pression réduite à 60° C.

Le polymère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

Mn (g/mol) déterminée par osmométrie :	145 000 g/mol
Indice de polydispersité	1,08
Taux d'enchaînements vinyliques (% masse)	39
Taux de styrène incorporé (% masse)	33.

7/ CARACTERISATION MECANIQUE DE CES COPOLYMERES STYRENE/ BUTADIENE/ STYRENE A BLOCS :

Le tableau ci-après rend compte des propriétés de contrainte/ allongement des copolymères SBS à blocs non réticulés, dont la synthèse est décrite au paragraphe 6/. Pour chacun de ces copolymères, sont indiqués la contrainte apparente à la rupture (MPa), la déformation à la rupture (en %), ainsi que les modules sécants MS à 10 %, 50 %, 100 % et 300 % de déformation (MPa).

Les mesures ont été réalisées sur une machine INSTRON 4501 à 23° C, à une vitesse de traction de 1m/min., sur des éprouvettes de type « haltère » prélevées dans des plaques de

polymère de 2,5 mm d'épaisseur, moulées pendant 10 min. à 110° C puis refroidies sous presse pendant une vingtaine d'heures.

	TRIBLOC	DIBLOC
Contrainte rupture (MPa)	8,29	0,68
Déformation rupture (%)	745,4	52,5
MS 10 %	19,31	1,63
MS 50 %	4,5	1,32
MS 100 %	2,13	0,54
MS 300 %	0,953	0,001

5

Le copolymère obtenu à partir de l'initiateur selon la présente invention possède des modules nettement plus élevés que ceux du copolymère initié au n-butyllithium. Les niveaux de contrainte et d'allongement rupture sont également très supérieurs.

10

En conclusion, il convient d'insister sur la structure tribloc du copolymère formé à partir de l'initiateur selon l'invention ce qui atteste, comme mentionné dans les exemples précédents, du caractère parfaitement difonctionnel dudit initiateur au sens de l'équi-réactivité des sites carbone-lithium portés par la molécule.

REVENDICATIONS

1) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié utilisable en polymérisation anionique, ledit procédé consistant à faire réagir dans un solvant hydrocarboné aliphatique ou alicyclique un premier réactif constitué d'un dialcényl benzène et un second réactif constitué de butyl lithium secondaire, de telle manière que le rapport du nombre de moles de premier réactif sur le nombre de moles de second réactif soit sensiblement égal à 0,5,

caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence d'une diamine, pour que l'initiateur obtenu soit essentiellement constitué d'un bi-adduit résultant de l'addition d'une molécule de butyl lithium secondaire sur chacune des deux doubles liaisons portées par ledit dialcényl benzène.

2) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire ladite diamine sur un mélange réactionnel comprenant lesdits réactifs.

3) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à adjoindre en une seule fois ledit premier réactif audit second réactif.

4) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence d'une quantité de diamine qui varie de 0,5 à 1 équivalent lithium.

5) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence d'une quantité de diamine qui est sensiblement égale à 1 équivalent lithium.

6) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre de diamine, une diamine appartenant au groupe constitué par la tétraméthyléthylènediamine et la tétraéthyléthylènediamine.

- 7) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence de tétraméthyléthylènediamine.
- 5 8) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence de tétraméthyléthylènediamine à une température qui varie de -20° C à 50° C.
- 9) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence de tétraéthyléthylènediamine.
- 10 10) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon les revendications 5 et 9, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence de tétraéthyléthylènediamine à une température qui varie de -20° C à 50° C.
- 15 11) Procédé de préparation par polymérisation anionique d'un élastomère diénique vivant qui est pourvu d'un groupe carbone-lithium à chacune de ses extrémités de chaîne, ledit procédé consistant à faire réagir, dans un solvant hydrocarboné aliphatique ou alicyclique, au moins un monomère diène conjugué avec un initiateur dilithié, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser à titre d'initiateur dilithié un initiateur obtenu par un procédé selon une des revendications 1 à 10, pour que lesdits groupes lithium dudit initiateur soient équi-réactifs lors de la polymérisation.
- 20 12) Procédé de préparation d'un élastomère diénique vivant selon la revendication 11, ledit élastomère diénique étant un polybutadiène, caractérisé en ce qu'il consiste à pourvoir chacune desdites extrémités de chaîne du polybutadiène d'un groupe butadiényl-lithium.
- 25 13) Procédé de préparation d'un copolymère à trois blocs dont le bloc central est constitué d'un élastomère diénique et dont les blocs terminaux sont identiques, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un élastomère diénique vivant selon le procédé des revendications
- 30

11 ou 12, puis à greffer audit élastomère diénique vivant un polymère destiné à former chacun desdits blocs terminaux.

14) Procédé de préparation d'un copolymère à trois blocs selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre d'élastomère diénique vivant, un polybutadiène et, à titre de polymère greffé, un polystyrène, pour l'obtention d'un copolymère à trois blocs styrène/ butadiène/ styrène.

15) Procédé de préparation d'un copolymère à trois blocs selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre d'élastomère diénique vivant, un polyisoprène et, à titre de polymère greffé, un polystyrène, pour l'obtention d'un copolymère à trois blocs styrène/ isoprène/ styrène.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

VERSION CORRIGÉE

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 mars 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/020623 A1

(51) Classification internationale des brevets^{*} : C08F 4/48,
36/06, 29/02

Pierre [FR/FR] : 39, rue des Lièvres, F-63170 Pérignat Les
Sarrilève (FR). FRADIN-COHAS, Corinne [FR/FR] : 24,
rue Alfred de Musset, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP01/09856

(74) Mandataire : HIEBEL, Robert; Michelin & Cie., Service
SGD/LG/PF-I.A.D, F-63040 Clermont-Ferrand (FR).

(22) Date de dépôt international : 27 août 2001 (27.08.2001)

(81) États désignés (national) : BR, CA, JP, US.

(25) Langue de dépôt :

français

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SI, TR).

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :
00/11617 11 septembre 2000 (11.09.2000) FR

Publiée :
avec rapport de recherche internationale

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, US) : SO-
CETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR] : 23,
rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(48) Date de publication de la présente version corrigée:
19 septembre 2002

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : MICHE-
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH],
Route Louis-Braille 10 et 12, CH-1763 Granges-Paccot
(CH).

(15) Renseignements relatifs à la correction:
voir la Gazette du PCT n° 38/2002 du 19 septembre 2002,
Section II

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ROBERT,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A DILITHIUM INITIATOR AND ANIONIC POLYMERISATION METHOD

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN INITIATEUR DILITHIUM ET PROCÉDÉ DE POLYMERISATION ANIO-
NIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a dilithium initiator for use in anionic polymerisation, a method for
preparing by anionic polymerisation a living diene elastomer provided with a carbon-lithium group at each of its chain ends, and
a method for preparing a three-block copolymer from said living diene elastomer. The inventive method for preparing a dilithium
initiator consists in reacting in an aliphatic or alicyclic hydrocarbon solvent a first reagent consisting of a dialkenyl benzene and a
second reagent consisting of secondary butyl lithium, so that the ratio of the number of moles of the first reagent over the number of
moles of the second reagent is substantially equal to 0.5, and said method is characterised in that it consists in causing said reagents
to react in the presence of a diamine, so that the resulting initiator essentially consists of a double adduct resulting from the addition
of a secondary butyl lithium on each of the double bonds borne by said dialkenyl benzene.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un initiateur dilithié utilisable en polymérisation anio-
nique, un procédé de préparation par polymérisation anionique d'un élastomère diénique vivant qui est pourvu d'un groupe car-
bone-lithium à chacune de ses extrémités de chaîne, et un procédé de préparation d'un copolymère à trois blocs à partir dudit élas-
tomère diénique vivant. Le procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon l'invention consiste à faire réagir dans un solvant
hydrocarboné aliphatique ou alicyclique un premier réactif constitué d'un dialcényle benzène et un second réactif constitué de butyl
lithium secondaire, de telle manière que le rapport du nombre de moles de premier réactif sur le nombre de moles de second réactif
soit sensiblement égal à 0,5, et ce procédé est tel qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence d'une diamine, pour que
l'initiateur obtenu soit essentiellement constitué d'un bi-adduit résultant de l'addition d'une molécule de butyl lithium secondaire
sur chacune des deux doubles liaisons portées par ledit dialcényle benzène.

WO 02/020623 A1

Procédé de préparation d'un initiateur dilithié et procédé de polymérisation anionique.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un initiateur dilithié utilisable en polymérisation anionique, un procédé de préparation par polymérisation anionique d'un élastomère diénique vivant qui est pourvu d'un groupe carbone-lithium à chacune de ses extrémités de chaîne, et un procédé de préparation d'un copolymère à trois blocs à partir dudit élastomère diénique vivant.

La préparation d'initiateurs de polymérisation dilithiés a été abondamment décrite dans la littérature. La principale difficulté qui se pose lors de cette préparation est d'obtenir des initiateurs effectivement difonctionnels, c'est-à-dire qui sont tels qu'ils permettent l'équivalence des sites carbone-lithium lors de réactions de polymérisation anionique mettant en oeuvre ces initiateurs.

Les deux modes de préparation de tels initiateurs dilithiés qui ont été les plus étudiés à ce jour sont:

- le couplage d'anions radicaux.

On peut par exemple citer la préparation du 1,4-dilithiotétraphénylbutane, à partir d'un précurseur constitué de 1,1-diphényléthylène (L.J. Fetters et M. Morton, *Macromolecules* **2**, 453, 1969).

Le principal inconvénient de ce premier mode de préparation réside dans la nécessité d'utiliser du lithium à l'état métallique, ce qui représente une difficulté lors d'une extrapolation à l'échelle industrielle. De plus, le précurseur utilisé présente un coût très élevé; et

- l'addition de composés monolithiés sur un composé di-insaturé.

On peut par exemple citer, à titre de composés di-insaturés, les composés portant deux motifs diphényléthylène, tels que le 1,3 bis(1-phényléthényl) benzène (L.H. Tung et G.Y.S. Lo, *Macromolecules* **27**, 1680, 1994).

A ce titre, le document de brevet international WO-A-89/04843 divulgue un procédé de préparation d'un initiateur dilithié consistant à faire réagir, dans du cyclohexane, du butyl lithium secondaire avec du 1,3-bis(1-phényléthényl)benzène dans des quantités stoechiométriques. Pour faire en sorte que l'initiateur ainsi préparé présente un caractère difonctionnel lors de la polymérisation, il est à noter que l'on doit introduire ultérieurement une polyamine dans le milieu de polymérisation.

Un inconvénient majeur de ce second mode de préparation réside dans le manque de disponibilité des précurseurs pour une exploitation à l'échelle industrielle.

L'utilisation de précurseurs de type aromatique di-insaturé (tels que le divinylbenzène, ou encore le 1,3-diisopropénylbenzène) permet de pallier cet inconvénient.

Ainsi, la réaction entre le 1,3-diisopropénylbenzène et le butyl lithium secondaire a été largement étudiée. On peut citer deux exemples de mise en oeuvre de cette réaction:

- selon un premier exemple, R. P. FOSS et al. (R. P. Foss et al., *Macromolecules* 10, 287, 1977) ont notamment proposé un initiateur obtenu en présence de 1,3-diisopropénylbenzène, de butyl lithium secondaire et de 0,1 équivalent lithium de triéthylamine. Cet initiateur est obtenu sous forme d'oligo-isoprène α,ω -dilithié, afin de le solubiliser en milieu non polaire. On a utilisé ledit initiateur pour la préparation de polymères obtenus par voie anionique, et on a conclu au comportement effectivement difonctionnel de cet initiateur sur la base des masses moléculaires moyennes en nombre et des distributions monomodales de masses moléculaires qui ont été obtenues pour ces polymères.

Cependant, comme cela apparaît dans le document publié par G. Gordon Cameron et G. M. Buchan (*Polymer* 20, 1129, 1979), postérieurement à ce document de R. P. FOSS, ces constats de masses moléculaires et de distributions de masses moléculaire n'attestent que d'une fonctionnalité moyenne pour les deux sites carbone-lithium de l'initiateur, et ces éléments de macrostructure ne constituent pas une condition suffisante pour définir l'équi-réactivité de ces sites lors de la polymérisation, c'est-à-dire la difonctionnalité effective de l'initiateur.

En effet, le caractère monomodal précité pour les distributions de masses moléculaires peut s'expliquer en faisant l'hypothèse que les cinétiques de polymérisation de chacune des espèces initiatrices présentes (i.e. composé monolithié résiduel, composé dilithié, composés polyolithiés issus de l'oligomérisation du 1,3-diisopropénylbenzène) se compensent.

- Selon un second exemple de mise en oeuvre de la réaction entre le 1,3-diisopropénylbenzène et le butyl lithium secondaire, le document de brevet américain US-A-5 464 914 divulgue en plus l'ajout de 10 équivalents lithium de triéthylamine pour l'obtention d'un initiateur dilithié. Pour faire en sorte que l'initiateur ainsi préparé présente un caractère

difonctionnel lors de la polymérisation, il est à noter que l'on doit introduire ultérieurement une polyamine dans le milieu de polymérisation.

En effet, la polarité apportée par la triéthylamine ne suffit pas pour dissocier les sites C-Li portés par la molécule d'initiateur, c'est-à-dire pour révéler le caractère difonctionnel de ce dernier, au sens de l'équi-réactivité précitée des sites en polymérisation.

Ph TEYSSIE et al. ont récemment mis au point la préparation d'un initiateur dilithié par réaction du 1,3-diisopropénylbenzène avec le tertiobutyl lithium, en quantités stoechiométriques et en présence d'1 équivalent lithium de triéthylamine et à -20° C (Ph. Teyssié et al., *Macromolecules* **29**, 2738, 1996), de telle manière que le 1,3-diisopropénylbenzène soit additionné goutte à goutte sur une solution tertiobutyl lithium/triéthylaminé.

Cette utilisation du tertiobutyl lithium à la place du butyl lithium secondaire est censée pallier un inconvénient inhérent à l'utilisation du butyl lithium secondaire, qui réside dans la production d'oligomères en quantité importante. En effet, le tertiobutyl lithium étant plus réactif que le butyl lithium secondaire, on oriente ainsi préférentiellement la réaction du 1,3-diisopropénylbenzène avec le tertiobutyl lithium vers une addition du composé lithié sur chacune des deux insaturations portées par le diisopropénylbenzène.

La technique de chromatographie d'exclusion par la taille (technique « SEC ») a permis d'établir l'absence d'oligomères du 1,3-diisopropénylbenzène, et la technique de RMN ⁷Li a montré la consommation sensiblement totale du tertiobutyl lithium.

On notera également que la molécule 1,3-diisopropénylbenzène/ tertiobutyl lithium ainsi obtenue ne se comporte comme un initiateur difonctionnel lors de la polymérisation (équi-réactivité des sites carbone-lithium), qu'à la condition d'ajouter une quantité suffisante d'un composé polaire (tétrahydrofurane, par exemple).

Le document de brevet international WO-A-00/22004 divulgue un procédé de préparation d'un initiateur dilithié consistant à faire réagir le diisopropénylbenzène avec du diéthyléther, puis à ajouter le mélange ainsi obtenu à un alkyl lithium secondaire ou tertiaire. La réaction dudit mélange avec un alkyl lithium secondaire est effectuée à une température

WO 02/020623

4

PCT/EP01/09856

comprise entre 40° C et 50° C ou, avec un alkyl lithium tertiaire, à une température comprise entre 25° C et 50° C.

La demanderesse a découvert d'une manière surprenante que si l'on fait réagir, dans un solvant hydrocarboné aliphatique ou alicyclique, un premier réactif constitué d'un dialcényl benzène et un second réactif constitué de butyl lithium secondaire de telle manière que le rapport du nombre de moles de premier réactif sur le nombre de moles de second réactif soit sensiblement égal à 0,5, cela spécifiquement en présence d'une diamine,

on obtient ainsi un initiateur dilithié essentiellement constitué d'un bi-adduit résultant de l'addition d'une molécule de butyl lithium secondaire sur chacune des deux doubles liaisons portées par le dialcényl benzène, ledit initiateur étant effectivement difonctionnel, en ce sens que les sites carbone-lithium dont il est pourvu sont équi-réactifs lors d'une polymérisation anionique ultérieure.

A titre de solvant hydrocarboné aliphatique, on utilise par exemple le cyclohexane.

Concernant ledit premier réactif, on utilise de préférence à titre de dialcényl benzène le 1,3-diisopropénylbenzène.

Concernant ledit second réactif, on notera qu'un avantage essentiel de la présente invention est d'utiliser spécifiquement le butyl lithium secondaire, qui est un composé moins onéreux que le tertibutyl lithium et qui se prête donc mieux à une extrapolation à l'échelle industrielle.

Concernant les diamines qui, selon l'invention, doivent être utilisées pour l'obtention dudit initiateur, on peut citer, à titre préférentiel, les diamines appartenant au groupe constitué par la tétraméthyléthylènediamine et la tétraéthyléthylènediamine. Ces deux diamines préférentielles constituent toutes deux des agents chélatants multidentates qui sont caractérisés par une structure chimique et une activité analogues.

Selon une autre caractéristique de l'invention, on adjoint en une seule fois le premier réactif au second réactif, puis on introduit la diamine sur un mélange réactionnel comprenant lesdits réactifs.

On notera que cette adjonction en une seule fois du premier réactif constitue un mode opératoire simplifié, par rapport à une adjonction en goutte à goutte.

WO 02/020623

5

PCT/EP01/09856

Selon une caractéristique de l'invention, lorsqu'on utilise à titre de diamine la tétraméthyléthylènediamine, on fait réagir lesdits réactifs en présence d'une quantité de diamine qui peut varier de 0,5 à 1 équivalent lithium, et qui est avantageusement sensiblement
5 égale à 1 équivalent lithium, et à une température qui peut varier de -20° C à 50° C.

On notera que l'utilisation de tétraméthyléthylènediamine constitue un mode préférentiel de réalisation de l'invention.

Selon une autre caractéristique de l'invention, lorsqu'on utilise à titre de diamine la tétraéthyléthylènediamine, on fait réagir lesdits réactifs en présence d'une quantité de diamine
10 qui est sensiblement égale à 1 équivalent lithium, et à une température qui varie de -20° C à 50° C.

Un initiateur dilithié selon l'invention est obtenu en mettant en oeuvre les opérations précitées. Cet initiateur comprend un bi-adduit qui résulte de l'addition d'une molécule de
15 butyl lithium secondaire sur chacune des deux doubles liaisons portées par le dialcényl benzène, et il est tel qu'il comprend ledit bi-adduit selon une fraction massique égale ou supérieure à 75 % et, de préférence, égale ou supérieure à 90 %.

En effet, les espèces oligomériques (oligomères du dialcényl benzène) sont avantageusement présentes dans l'initiateur selon une fraction massique totale qui est
20 inférieure ou égale à 25 % et, de préférence, inférieure ou égale à 10 %, et les résidus desdits réactifs sont quant à eux avantageusement présents dans ledit initiateur selon une fraction massique inférieure à 2 % et, de préférence, inférieure à 1 %, ce qui confère à l'initiateur selon l'invention un degré de pureté élevé en bi-adduit.

Un procédé selon l'invention pour la préparation par polymérisation anionique d'un
25 élastomère diénique vivant qui est pourvu d'un groupe carbone-lithium à chacune de ses extrémités de chaîne, ledit procédé consistant à faire réagir, dans un solvant hydrocarboné aliphatique ou alicyclique, au moins un monomère diène conjugué avec un initiateur dilithié, est tel qu'il consiste à utiliser à titre d'initiateur dilithié un initiateur obtenu par le procédé de
30 l'invention, pour que les groupes lithium dudit initiateur soient équi-réactifs lors de la polymérisation.

Par élastomère diénique, on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

5 De préférence, l'élastomère diénique préparé selon le procédé de l'invention appartient à la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", c'est-à-dire qui sont issus au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15 % (% en moles).

10 Un tel élastomère diénique « essentiellement insaturé » peut être constitué de tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou de tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone.

15 A titre encore plus préférentiel, l'élastomère diénique préparé selon le procédé de l'invention appartient à la catégorie des élastomères diéniques "fortement insaturés", c'est-à-dire ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1 à C5)-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

20 A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphthalène.

25 De manière particulièrement préférentielle, l'élastomère diénique conforme à l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR) ou du caoutchouc naturel (NR), les copolymères de butadiène-styrène (SBR), les copolymères de butadiène-isoprène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères de butadiène-styrène-isoprène (SBIR)
30 ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

A titre de solvant de polymérisation aliphatique, on peut par exemple utiliser le cyclohexane ou encore le méthylcyclohexane.

La réaction de polymérisation peut être effectuée en présence ou non d'un agent polaire de type éther, par exemple le tétrahydrofurane, ou de type amine, par exemple la

Cette réaction peut être également effectuée en présence d'agents randomisants, tels que des alcoolates de sodium.

Quant à la température de polymérisation, elle peut généralement varier de 0° C à 90° C, et préférentiellement de 20° C à 70° C.

Si l'élastomère diénique à préparer est un polybutadiène, le procédé selon l'invention est tel qu'il consiste à pourvoir chacune des extrémités de chaîne du polybutadiène d'un groupe butadiényl-lithium.

On notera que les élastomères diéniques vivants obtenus par ce procédé de l'invention peuvent être ultérieurement fonctionnalisés, par l'intermédiaire du groupe carbone-lithium qu'ils comportent à chaque extrémité de chaîne, de sorte à conduire à l'obtention de polymères effectivement difonctionnels.

On notera également que ces polymères vivants ainsi obtenus peut être utilisés pour une polymérisation ultérieure, par exemple une polymérisation séquencée ou une réaction de greffage, de sorte à conduire à l'obtention de copolymères triblocs dont le bloc central est constitué dudit élastomère diénique et dont les blocs terminaux sont identiques.

A titre d'exemple, dans le cas d'un polymère vivant constitué de polybutadiène, on peut par exemple préparer de cette manière un copolymère styrène/ butadiène/ styrène (SBS) par greffage avec un polymère constitué de polystyrène. Et dans le cas d'un polymère vivant constitué de polyisoprène, on peut par exemple préparer de cette manière un copolymère styrène/ isoprène/ styrène (SIS) par un greffage analogue.

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

1/ EXEMPLES DE PREPARATION D'INITIATEURS SELON L'INVENTION:

- 5 Dans les exemples qui suivent, on a utilisé, à titre de premier et second réactifs, respectivement le 1,3-diisopropénylbenzène (en abrégé m-DIB par la suite) et le butyl lithium secondaire (en abrégé sBuLi).

On a fait réagir ces réactifs sous atmosphère inerte, en flacon capsulé ou en réacteur de 10 litres équipé de moyens d'agitation mécanique.

- 10 Les diamines utilisées, la tétraméthyléthylènediamine (TMED) et la tétraéthyléthylènediamine (TEED) ont été distillées avant utilisation.

Tous les initiateurs obtenus ont été conservés à basse température (environ -20° C). Dans ces conditions, ils peuvent être stockés plusieurs mois sans perte d'activité.

15 **EXEMPLE 1:**

Préparation d'un initiateur A par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à -20° C, en présence d'1 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

- 20 Dans un flacon capsulé contenant 20 ml d'heptane désaéré, on introduit 14,3 ml d'une solution 1,425 mol/l de sBuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à -50° C. A cette température, on introduit 1,7 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 3 ml de tétraméthyléthylènediamine. Le démarrage de la réaction à l'addition de la diamine se traduit par une montée de la température à -20° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 5 heures à cette température.

- 25 Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,52 mol/l, ce qui correspond au titre recherché.

EXEMPLE 2:

Préparation d'un initiateur B par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à -20° C, en présence de 0,5 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

5 Dans un flacon capsulé contenant 45 ml d'heptane désaéré, on introduit 28,3 ml d'une solution 1,415 mol/l de sBuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à -50° C. A cette température, on introduit 3,4 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 3 ml de tétraméthyléthylènediamine. Le démarrage de la réaction à l'addition de la diamine se traduit par une montée de la température

10 à -20° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 1 heure à cette température.

Le milieu réactionnel est ensuite laissé au repos pendant 12 heures au congélateur, à une température avoisinant -20° C.

Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,5 mol/l, ce qui correspond au titre recherché.

15

EXEMPLE 3:

Préparation d'un initiateur C par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à 50° C, en présence d'1 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

20

Dans un flacon capsulé contenant 21 ml d'heptane désaéré, on introduit 14,3 ml d'une solution 1,425 mole/l de sBuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à 20° C. A cette température, on introduit 1,7 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 3 ml de tétraméthyléthylènediamine. Le

25 démarrage de la réaction à l'addition de la diamine se traduit par une montée de la température à 50° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 5 heures à cette température.

Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,53 mol/l, pour 0,51 mol/l recherché.

EXEMPLE 4:

Préparation d'un initiateur D par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à 50°C, en présence de 0,5 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

- 5 La synthèse est effectuée dans un réacteur de 10 l muni d'une agitation mécanique.
- Dans le réacteur contenant 4,3 l d'heptane désaéré, on introduit 2,7 l d'une solution de sBuLi à 1,38 mol/l dans le cyclohexane, puis 318 ml de m-DIB. La température du milieu réactionnel est mesurée à 28° C, le milieu est maintenu sous agitation pendant 15 minutes, puis on introduit 284 ml de tétraméthyléthylènediamine. L'introduction de la diamine se
- 10 traduit par une élévation de la température, et le milieu réactionnel atteint rapidement 50° C. Cette température est maintenue pendant les 5 heures de réaction.
- Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,47 mol/l, pour 0,49 mol/l recherché.

15

EXEMPLE 5:

Préparation d'un initiateur E par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à température ambiante, en présence de 0,5 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

20

- Dans un flacon capsulé contenant 20 ml d'heptane désaéré, on introduit 14,3 ml d'une solution de sBuLi à 1,425 mol/l dans le cyclohexane, puis 1,7 ml de m-DIB. La température du milieu réactionnel est mesurée à 23° C, le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 1,5 ml de tétraméthyléthylènediamine. L'introduction de
- 25 la diamine se traduit par une élévation brutale de la température à 54° C, pour redescendre progressivement et se stabiliser au bout d'une heure environ à 26° C. Au total, on laisse réagir le milieu réactionnel pendant 5 heures.
- Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,53 mol/l, pour 0,54 mol/l recherché.

EXEMPLE 6:

Préparation d'un initiateur F par réaction entre le m-DIB et le sBuLi à 50° C, en présence de 0,5 équivalent lithium de tétraéthyléthylènediamine (TEED).

5 Dans un flacon capsulé contenant 21 ml d'heptane désaéré, on introduit 14,3 ml d'une solution 1,425 mol/l de sBuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à -50° C. A cette température, on introduit 1,7 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 4,2 ml de tétraéthyléthylènediamine. Le démarrage de la réaction à l'addition de la diamine se traduit par une montée de la température
10 à -20° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 1 heure à cette température.

Le milieu réactionnel est ensuite laissé en repos pendant 12 heures au congélateur, à une température avoisinant -20° C.

Le titre de la solution est mesuré par dosage Gilman (article J. Am. Chem. Soc. 66, 1515, 1944). On obtient un titre de 0,5 mol/l, pour 0,49 mol/l recherché.

15

2/ CARACTERISATION DES INITIATEURS DILITHIÉS AINSI PRÉPARÉS:**a) Recherche de sBuLi résiduel:**

20

La mise en évidence de sBuLi résiduel est effectuée après dérivatisation avec la 4,4-benzophénone (en abrégé Ph₂CO ci-après). On recherche l'adduit sBuLi/ Ph₂CO.

On met en oeuvre la réaction de dérivatisation de la manière suivante.

Un échantillon du milieu réactionnel à caractériser (comprenant le bi-adduit m-DIB/ 2
25 sBuLi) est dilué au 1/10^{ème} (volume/ volume) dans du toluène désaéré, puis est mis à réagir 1 heure à 60° C avec 1,5 équivalent lithium de Ph₂CO. Le milieu est ensuite protoné par addition d'un large excès de méthanol.

Le mélange réactionnel est ensuite caractérisé par chromatographie en phase gazeuse.

L'appareillage utilisé est un chromatographe commercialisé par HEWLETT
30 PACKARD sous la dénomination « 5890 ».

b) Recherche de m-DIB résiduel:

Un échantillon de ce milieu réactionnel est protoné par addition d'un large excès de méthanol puis analysé par chromatographie en phase gazeuse.

5 L'appareillage utilisé est un chromatographe commercialisé par HEWLETT PACKARD sous la dénomination « 6890 ».

c) Mise en évidence de la formation en quantité majoritaire du bi-adduit (DIB/ 2 sBuLi):

10

Un échantillon du milieu réactionnel est protoné par addition d'un large excès de méthanol puis analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG / SM) en utilisant l'impact électronique comme mode d'ionisation (IE), ainsi que par introduction directe de l'échantillon dans la source d'un spectromètre de masse, en utilisant les deux modes d'ionisation impact électronique (IE) et ionisation chimique (IC) par le gaz ammoniac, de sorte à mettre en évidence les espèces oligomériques formées par polymérisation du m-DIB.

15

L'appareillage utilisé pour l'analyse CPG / SM est un chromatographe commercialisé par HEWLETT PACKARD sous la dénomination « MSD 5973 »; les analyses par introduction directe sont effectuées sur un spectromètre de masse commercialisé par NERMAG sous la dénomination « R10 10-C ».

20

Ces analyses ont montré que le composé formé en quantité majoritaire est le bi-adduit DIB / 2 sBuLi, de masse moléculaire égale à 274 g/mol.

25

d) Quantification des espèces oligomériques:

L'initiateur est caractérisé par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille (appelée technique « SEC »).

On prépare l'initiateur à analyser de la manière suivante.

30

Un échantillon du milieu réactionnel précité est dilué au 1/5^{ème} (volume/ volume) dans du toluène désaéré puis protoné par addition d'un large excès de méthanol.

L'échantillon est ensuite lavé à l'eau jusqu'à neutralité puis le solvant est éliminé par entraînement à l'azote.

On solubilise l'échantillon d'initiateur à analyser dans du tétrahydrofurane, à une concentration d'environ 1g/l.

5 L'appareillage utilisé est un chromatographe WATERS de modèle « 150C ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit d'1 ml/min., la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 40 min. le volume injecté de l'échantillon d'initiateur est de 100 µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel WATERS de modèle « R401 » et le logiciel d'acquisition et traitement des données chromatographiques est le logiciel
10 MILLENIUM commercialisé par WATERS (version 2.10).

L'étalonnage de l'appareil de mesure est réalisé à partir d'étalons de polystyrène.

On calcule le pourcentage d'oligomères formés en faisant le rapport de l'aire de la surface des pics correspondants aux différentes espèces oligomériques sur l'aire totale de la surface située sous la courbe de distribution des masses moléculaires. Les surfaces sont
15 fournies par le logiciel d'exploitation des données chromatographiques.

e) Résultats obtenus :

Le tableau ci-après rend compte de l'ensemble des résultats obtenus pour la
20 caractérisation desdits initiateurs A à F.

Pour chacun des initiateurs, les taux de sBuLi et de m-DIB résiduels sont exprimés en pourcentages des quantités correspondantes qui ont été introduites pour la réaction. Quant aux taux d'espèces oligomériques issues du m-DIB, ils sont exprimés en pourcentages massiques.

Initiateur	sBuLi résiduel	DIB résiduel	espèces oligomériques (analyse SEC)
A	0,95 %	0,22 %	~ 7 %
B	1,4 %	< 0,04 %	~ 10 %
C	0,08 %	< 0,02 %	~ 5 %
D	0,13%	< 0,02 %	~ 18 %
E	1,1 %	0,16 %	~ 13 %
F	< 0,014 %	< 0,02 %	~ 25 %

A titre illustratif, sont représentées aux Figs. 1 et 2 les courbes de distribution des masses moléculaires pour les initiateurs B et F dont les synthèses sont décrites respectivement

5 dans les exemples 2 et 6 du paragraphe 1/.

Le tableau de résultats précité et ces graphiques montrent que la réaction entre le m-DIB et le sBuLi est effectivement orientée vers la formation du biadduit (m-DIB / 2 sBuLi). En effet, les taux de sBuLi et de m-DIB résiduels sont très faibles (inférieurs pour la plupart à 1 % de la quantité introduite) et la formation d'oligomères du m-DIB est limitée à une fraction massique allant de 5 % à 25 % selon les exemples.

Par conséquent, les initiateurs dilithiés obtenus par un procédé selon l'invention sont tels qu'ils sont quasi-exclusivement constitués dudit bi-adduit.

3/ EXEMPLES COMPARATIFS DE PREPARATION D'INITIATEURS NON CONFORMES A L'INVENTION ET LEUR CARACTERISATION:

EXEMPLE 7:

Préparation d'un initiateur G par réaction entre le m-DIB et le butyl lithium linéaire (n-BuLi) à -20° C, en présence d'1 équivalent lithium de tétraméthyléthylènediamine (TMED).

Cet exemple est caractérisé par les mêmes conditions de préparation qu'à l'exemple 1 précité du paragraphe 1/, à ceci près que l'on a remplacé le butyl lithium secondaire par du butyl lithium linéaire.

Dans un flacon capsulé contenant 20 ml d'heptane désaéré, on introduit 7,85 ml d'une solution 2,6 mol/l de n-BuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à -50° C. A cette température, on introduit 1,7 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 3 ml de TMED. Le démarrage de la réaction à l'addition de la diamine se traduit par une montée de la température à -20° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 5 heures à cette température.

On obtient un milieu hétérogène avec présence d'un précipité.

L'analyse par chromatographie d'exclusion par la taille (SEC) révèle la présence d'espèces insolubles. La proportion de biadduit est évaluée à moins de 5 % en masse.

Par conséquent, cet exemple montre que le seul remplacement du butyl lithium secondaire par son homologue linéaire, dans le procédé de préparation d'un initiateur selon l'invention, oriente la réaction entre le m-DIB et le n-BuLi vers la formation d'espèces oligomériques qui sont insolubles dans le milieu réactionnel. La réactivité du n-BuLi est insuffisante pour conduire à la formation du biadduit, par addition sur les insaturations de la molécule de m-DIB.

EXEMPLE 8:

10. **Préparation d'un initiateur H par réaction entre le m-DIB et le butyl lithium secondaire (sBuLi) à -20° C, en présence d'1 équivalent lithium de triéthylamine.**

Cet exemple est caractérisé par les mêmes conditions de préparation qu'à l'exemple 1 précité du paragraphe 1/, à ceci près que l'on a remplacé la tétraméthyléthylènediamine (TMED) par de la triéthylamine, laquelle a été distillée avant utilisation.

Dans un flacon capsulé contenant 20 ml d'heptane désaéré, on introduit 14,3 ml d'une solution 1,425 mol/l de sBuLi dans le cyclohexane. Le milieu réactionnel est porté à -50° C. A cette température, on introduit 1,7 ml de m-DIB. Le milieu est maintenu sous agitation magnétique pendant 10 minutes, puis on introduit 2,84 ml de triéthylamine. Le démarrage de la réaction à l'addition de l'amine se traduit par une montée de la température à -20° C. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu pendant 5 heures à cette température.

L'analyse par chromatographie d'exclusion par la taille (SEC) révèle la présence d'oligomères en quantité importante (de l'ordre de 50 % en masse).

25 Par conséquent, cet exemple montre que le seul remplacement de la TMED par la triéthylamine, dans le procédé de préparation d'un initiateur selon l'invention, oriente la réaction entre le m-DIB et le sBuLi vers la formation d'oligomères en quantité importante, ce qui réduit considérablement la pureté en biadduit.

**4/ EXEMPLES DE PREPARATION DE POLYBUTADIENES VIVANTS AU
MOYEN D'INITIATEURS SELON L'INVENTION:**

On a préparé des polybutadiènes de basse masse moléculaire (50 000 g/mol) comprenant une liaison butadiényl-lithium à chacune des deux extrémités de la chaîne polymérique.

Les exemples qui suivent se rapportent respectivement à l'utilisation des initiateurs A à F qui ont été préparés selon les exemples 1 à 6 du paragraphe 1/.

On a réalisé les réactions de polymérisation sous atmosphère inerte, en flacon capsulé, et en mettant à chaque fois en oeuvre le protocole expérimental suivant.

Dans 45 ml de cyclohexane désaéré, on introduit 5 g de butadiène. Après compensation des impuretés apportées par le solvant et le monomère à l'aide n-butyl lithium, on introduit un volume d'initiateur dilué correspondant à 200 µmol de liaisons carbone-lithium. La polymérisation s'effectue à 60° C. Après conversion totale du monomère, on introduit 1,2 ml d'une solution 0,25 mol/l de chlorotriméthylsilane (rapport Si/Li = 1,5) dans le cyclohexane. Au bout de 30 minutes, le polymère est protoné par addition de 2 ml de solution 2 mol/l de méthanol dans le toluène. On antioxyde le polymère par addition de 2,2'-méthylène bis-4 méthyl-6 tertibutylphénol (1 g pour 100 g de monomère). L'élastomère est ensuite séché à 50° C sous pression réduite.

5/ CARACTERISATION DES POLYBUTADIENES OBTENUS:

a) Distribution des masses moléculaires (DDM):

On a procédé à une caractérisation des polymères obtenus par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille (technique SEC). Cette technique consiste à séparer physiquement les macromolécules suivant leur taille à l'état gonflé, sur des colonnes remplies d'une phase stationnaire. On sépare les macromolécules par leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

Sans être une méthode absolue, la technique SEC, qui utilise un réfractomètre différentiel, constitue un outil adapté pour appréhender la distribution des masses moléculaires d'un polymère. A partir de produits étalons dont les caractéristiques sont décrites dans le document de brevet européen EP-A-692 493, on détermine les masses moléculaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) comme décrit dans ledit document, et on calcule l'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$).

On solubilise au préalable l'échantillon à analyser dans du tétrahydrofurane, à une concentration d'environ 1 g/l.

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS » de modèle « 150C ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit d'1 ml/min., la température du système de 35° C et la durée d'analyse de 30 min.

Le volume injecté de l'échantillon d'initiateur dilué est de 100 µl.

Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS » de modèle « R401 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système commercialisé sous la dénomination « WATERS MILLENNIUM » (version 2.10).

b) Masse moléculaire en nombre (M_n) déterminée par osmométrie:

L'appareillage utilisé est un osmomètre à membrane semi-perméable « GONOTEC » de modèle « Osmomat 090 ». Le polymère à analyser est mis en solution dans le toluène, à une concentration d'environ 10 g/l. La mesure est effectuée à 50° C.

c) Mise en évidence de l'activité de chacun des deux sites C-li portés par la molécule d'initiateur lors de la polymérisation du butadiène:

Pour chacun desdits initiateurs A à F, on a mis en évidence par RMN¹H l'absence de site lithié non actif lors de la polymérisation du butadiène, après fonctionnalisation des extrémités de la chaîne avec le chlorotriméthylsilane (ClSiMe₃), qui est un réactif connu pour réagir avec les groupes carbone-lithium.

En effet, si une seule extrémité de chaîne a été initiée, il existe finalement deux fonctions de nature différente aux deux extrémités de la chaîne de polymère:

WO 02/020623

19

PCT/EP01/09856

une première fonction butadiényl-Li et une seconde fonction correspondant au site lithié de l'initiateur (m-DIB-Li).

La mise en évidence de l'activité des sites C-li repose sur le fait que, après réaction avec ClSiMe_3 , les protons des groupes méthyle résonnent à des fréquences différentes, selon que leur environnement est de type butadiényle ou de type m-DIB.

On prépare l'échantillon de polymère à analyser de la manière suivante.

On coagule dans du méthanol le polymère obtenu après réaction avec ClSiMe_3 , protoné au méthanol et antioxydé par ajout de 2,2'-méthylène bis-4 méthyl-6 tertibutylphénol, puis on le remet par deux fois en solution dans le toluène et dans le méthanol pour sa coagulation. On sèche ensuite le polymère à 50° C sous pression réduite et balayage d'azote.

On procède à l'analyse RMN¹H du polymère de la manière suivante.

On solubilise dans du sulfure de carbone un échantillon du polymère ainsi traité. On utilise pour l'analyse du signal RMN¹H un spectromètre commercialisé sous la dénomination « BRUKER AC200 ».

Les trois protons méthyliques du motif m-DIB-Si(CH₃) ($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{Ph}-\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{sBu} \end{array}$)

se caractérisent par un massif vers -0,2 ppm. Les trois protons méthyliques du motif butadiényl-Si(CH₃) se caractérisent par un massif entre 0 et -0,1 ppm.

d) Résultats obtenus:

Le tableau ci-après rend compte de l'ensemble des résultats obtenus pour la caractérisation des polybutadiènes respectivement préparés au moyen desdits initiateurs A à F.

Pour chacun des polybutadiènes obtenus, sont indiqués les masses moléculaires moyennes en nombre Mn (g/mol) et l'indice de polydispersité Ip (tous deux déterminés par la

technique SEC), la masse moléculaire moyenne en nombre Mn_{osmo} (mesurée par osmométrie), ainsi que le taux massique d'enchaînements vinyliques (déterminé par RMN¹H, en %).

Polybutadiènes	Initiateur	Mn (g/mol) (technique SEC)	Ip	Mn _{osmo} (g/mol) (osmométrie)	Taux enchaînements vinyliques (%)
1	A	42 208	1,07	50 000	68
2	B	43 118	1,07	50 000	53
3	C	42 405	1,1	50 000	68
4	D	43 256	1,09	50 000	53
5	E	43 897	1,06	52 000	52
6	F	45 262	1,08	55 000	44

5

Pour chacun des polybutadiènes 1 à 6, on a repéré les motifs fonctionnalisés -Si(Me)₃ entre 0 et -0,1 ppm, ce qui correspond aux protons du motif butadiényl-Si(CH₃)₃. Aucun signal n'est détecté dans la zone de -0,2 ppm.

10 Pour chacun de ces polybutadiènes 1 à 6, les intégrations respectives des protons aromatiques (massif centré à 7 ppm) et du signal correspondant au motif -Si(CH₃)₂ (massif entre 0 et -0,1 ppm) sont bien dans le rapport 0,5 attendu.

A titre illustratif, on a représenté ci-après la courbe de distribution des masses moléculaires pour le polybutadiène 3 synthétisé à partir de l'initiateur C.

15

En conclusion, on notera que chacun des polymères synthétisés possède une masse moléculaire en nombre Mn_{osmo} mesurée par osmométrie qui est en accord avec la valeur théorique. De plus, la distribution des masses moléculaires est monomodale et étroite ($\bar{M}_w < 1,1$).

5 On notera également que les deux sites présents sur le biadduit m-DIB/ 2 sBuLi sont également actifs en polymérisation. En effet, l'analyse RMN¹H de chacun des polymères après fonctionnalisation des extrémités de chaîne, par réaction avec le chlorotriméthylsilane, a montré que ces sites sont transformés en butadiényl-Li.

10 En résumé, chacun des initiateurs A à F selon l'invention se comporte comme un initiateur effectivement difonctionnel, au sens de l'équi-réactivité des sites carbone-lithium portés par la molécule.

6/ EXEMPLES DE PREPARATION DE COPOLYMERES TRIBLOCS
STYRENE/BUTADIENE/STYRENE :

L'initiateur D, dont les conditions de synthèse sont décrites dans l'exemple 4 du
5 paragraphe 1/ ci-dessus, a été utilisé pour la synthèse d'un copolymère tribloc styrène/
butadiène/ styrène (SBS), qui possède un bloc polystyrène à chacune des extrémités de chaîne.

A titre de comparaison, on a également synthétisé le copolymère dibloc
butadiène/styrène de même masse moléculaire, en utilisant du n-butyllithium pour l'initiation.

On a réalisé les réactions de polymérisation sous atmosphère inerte, dans un réacteur
10 de 10 litres muni d'une agitation mécanique.

a) Synthèse du copolymère tribloc :

Dans 4 litres de cyclohexane désaéré, on introduit 201 g de butadiène. Après
15 compensation des impuretés apportées par le solvant et le monomère à l'aide du n-
butyllithium, on introduit un volume d'initiateur correspondant à 4 mmol de liaisons carbone-
lithium. La polymérisation du bloc polybutadiène s'effectue à 60° C. Après conversion de la
totalité du butadiène, on introduit 99 g de styrène que l'on polymérise à 60° C pendant 80
minutes. Le copolymère est ensuite protoné par addition d'un large excès de méthanol en
20 solution dans le toluène, antioxydé par addition de 2,2'-méthylène bis-4méthyl-6
tertbutylphénol (1 g pour 100 g de monomère), puis récupéré par stripping à la vapeur d'eau et
séché en étuve sous pression réduite à 60° C.

Le polymère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

25	Mn (g/mol) déterminée par osmométrie :	150 000 g/mol
	Indice de polydispersité	1,12
	Taux d'enchaînements vinyliques (% masse)	40
	Taux de styrène incorporé (% masse)	32.

b) Synthèse du copolymère dibloc :

Dans 4 litres de cyclohexane désaéré, on introduit 186 g de butadiène et 2,4 ml d'une solution 0,5 M de tétraméthyléthylènediamine dans le cyclohexane. Après compensation des impuretés apportées par le solvant et le monomère à l'aide du n-butyllithium, on introduit 3,7 ml d'une solution de n-butyllithium à 0,5 mol/l dans le cyclohexane. La polymérisation du bloc polybutadiène s'effectue à 60° C. Après conversion de la totalité du butadiène, on introduit 114 g de styrène que l'on polymérise à 60° C pendant 60 minutes. Le copolymère est ensuite protoné par addition d'un large excès de méthanol en solution dans le toluène, antioxydé par addition de 2,2'-méthylène bis-4méthyl-6 tertbutylphénol (1 g pour 100 g de monomère), puis récupéré par stripping à la vapeur d'eau et séché en étuve sous pression réduite à 60° C.

Le polymère obtenu présente les caractéristiques suivantes :

15	Mn (g/mol) déterminée par osmométrie :	145 000 g/mol
	Indice de polydispersité	1,08
	Taux d'enchaînements vinyliques (% masse)	39
	Taux de styrène incorporé (% masse)	33.

20

**7/ CARACTERISATION MECANIQUE DE CES COPOLYMERES STYRENE/
BUTADIENE/ STYRENE A BLOCS :**

Le tableau ci-après rend compte des propriétés de contrainte/ allongement des copolymères SBS à blocs non réticulés, dont la synthèse est décrite au paragraphe 6/. Pour chacun de ces copolymères, sont indiqués la contrainte apparente à la rupture (MPa), la déformation à la rupture (en %), ainsi que les modules sécants MS à 10 %, 50 %, 100 % et 300 % de déformation (MPa).

Les mesures ont été réalisées sur une machine INSTRON 4501 à 23° C, à une vitesse de traction de 1mm/min., sur des éprouvettes de type « haltère » prélevées dans des plaques de

30

polymère de 2,5 mm d'épaisseur, moulées pendant 10 min. à 110° C puis refroidies sous presse pendant une vingtaine d'heures.

	TRIBLOC	DIBLOC
Contrainte rupture (MPa)	8,29	0,68
Déformation rupture (%)	745,4	52,5
MS 10 %	19,31	1,63
MS 50 %	4,5	1,32
MS 100 %	2,13	0,54
MS 300 %	0,953	0,001

5

Le copolymère obtenu à partir de l'initiateur selon la présente invention possède des modules nettement plus élevés que ceux du copolymère initié au n-butyllithium. Les niveaux de contrainte et d'allongement rupture sont également très supérieurs.

10

En conclusion, il convient d'insister sur la structure tribloc du copolymère formé à partir de l'initiateur selon l'invention ce qui atteste, comme mentionné dans les exemples précédents, du caractère parfaitement difonctionnel dudit initiateur au sens de l'équi-réactivité des sites carbone-lithium portés par la molécule.

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié utilisable en polymérisation anionique, ledit procédé consistant à faire réagir dans un solvant hydrocarboné aliphatique ou alicyclique un premier réactif constitué d'un dialcényl benzène et un second réactif constitué de butyl lithium secondaire, de telle manière que le rapport du nombre de moles de premier réactif sur le nombre de moles de second réactif soit sensiblement égal à 0,5, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence d'une diamine, pour que l'initiateur obtenu soit essentiellement constitué d'un bi-adduit résultant de l'addition d'une molécule de butyl lithium secondaire sur chacune des deux doubles liaisons portées par ledit dialcényl benzène.
- 2) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire ladite diamine sur un mélange réactionnel comprenant lesdits réactifs.
- 3) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à adjoindre en une seule fois ledit premier réactif audit second réactif.
- 4) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence d'une quantité de diamine qui varie de 0,5 à 1 équivalent lithium.
- 5) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence d'une quantité de diamine qui est sensiblement égale à 1 équivalent lithium.
- 6) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre de diamine, une diamine appartenant au groupe constitué par la tétraméthyléthylènediamine et la tétraéthyléthylènediamine.

- 7) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence de tétraméthyléthylènediamine.
- 5 8) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence de tétraméthyléthylènediamine à une température qui varie de -20° C à 50° C.
- 9) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon la revendication 6, caractérisé
10 en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence de tétraéthyléthylènediamine.
- 10) Procédé de préparation d'un initiateur dilithié selon les revendications 5 et 9, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir lesdits réactifs en présence de tétraéthyléthylènediamine à une température qui varie de -20° C à 50° C.
- 15 11) Procédé de préparation par polymérisation anionique d'un élastomère diénique vivant qui est pourvu d'un groupe carbone-lithium à chacune de ses extrémités de chaîne, ledit procédé consistant à faire réagir, dans un solvant hydrocarboné aliphatique ou alicyclique, au moins un monomère diène conjugué avec un initiateur dilithié, caractérisé en ce qu'il consiste
20 à utiliser à titre d'initiateur dilithié un initiateur obtenu par un procédé selon une des revendications 1 à 10, pour que lesdits groupes lithium dudit initiateur soient équi-réactifs lors de la polymérisation.
- 12) Procédé de préparation d'un élastomère diénique vivant selon la revendication 11,
25 ledit élastomère diénique étant un polybutadiène, caractérisé en ce qu'il consiste à pourvoir chacune desdites extrémités de chaîne du polybutadiène d'un groupe butadiényl-lithium.
- 13) Procédé de préparation d'un copolymère à trois blocs dont le bloc central est constitué d'un élastomère diénique et dont les blocs terminaux sont identiques, caractérisé en
30 ce qu'il consiste à préparer un élastomère diénique vivant selon le procédé des revendications

11 ou 12, puis à greffer audit élastomère diénique vivant un polymère destiné à former chacun desdits blocs terminaux.

14) Procédé de préparation d'un copolymère à trois blocs selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre d'élastomère diénique vivant, un polybutadiène et, à titre de polymère greffé, un polystyrène, pour l'obtention d'un copolymère à trois blocs styrène/ butadiène/ styrène.

15) Procédé de préparation d'un copolymère à trois blocs selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser, à titre d'élastomère diénique vivant, un polyisoprène et, à titre de polymère greffé, un polystyrène, pour l'obtention d'un copolymère à trois blocs styrène/ isoprène/ styrène.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. # Application No. Pub. No. 01/09856
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F4/48 C08F36/06 C08F297/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 316 857 A (DOW CHEMICAL CO) 24 May 1989 (1989-05-24) cited in the application examples 4-7 claims 1,4-7,9,10	1,2,4-15
X	US 5 561 210 A (ROY AROOP K) 1 October 1996 (1996-10-01) claims 1,5,11,23 example 1 column 5, line 46-56 column 6, line 1,2	1,2,4-8, 10-12
A	US 5 750 055 A (VAN DER STEEN FREDERIK HENDRIK ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) examples 1-3 claims 1-10	1-12
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 January 2002		Date of mailing of the international search report 31/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5510 Patentlaan 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rose, E

Form PCT/ISA/210 (amended) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor's Application No. Filing No. 01/09856
C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 172 190 A (BEYER DOUGLAS E ET AL) 23 October 1979 (1979-10-23) claims 1,2 column 4, line 31-42	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/JP 01/09856

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0316857 A	24-05-1989	AU 2715888 A	14-06-1989
		AU 611747 B2	20-06-1991
		CA 1326479 A1	25-01-1994
		DE 3886702 D1	10-02-1994
		DE 3886702 T2	14-07-1994
		EP 0316857 A2	24-05-1989
		ES 2060638 T3	01-12-1994
		JP 6067970 B	31-08-1994
		JP 1503550 T	30-11-1989
		WO 8904843 A1	01-06-1989
		US 4960842 A	02-10-1990
US 5561210 A	01-10-1996	DE 69600746 D1	12-11-1998
		DE 69600746 T2	10-06-1999
		EP 0745614 A1	04-12-1996
		JP 8325324 A	10-12-1996
US 5750055 A	12-05-1998	DE 69509443 D1	10-06-1999
		DE 69509443 T2	02-09-1999
		EP 0690075 A1	03-01-1996
		ES 2130518 T3	01-07-1999
		JP 8048709 A	20-02-1996
US 4172190 A	23-10-1979	AU 542416 B2	21-02-1985
		AU 4015278 A	03-04-1980
		CA 1104579 A1	07-07-1981
		DE 2861604 D1	11-03-1982
		EP 0001977 A1	30-05-1979
		JP 1446356 C	30-06-1988
		JP 54063186 A	21-05-1979
		JP 62056876 B	27-11-1987
		JP 1581360 C	11-10-1990
		JP 2006763 B	13-02-1990
		JP 62116606 A	28-05-1987
		US 4172100 A	23-10-1979
		US 4196154 A	01-04-1980

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Don internationale No PC/1,1/1 01/09856
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08F4/48 C08F36/06 C08F297/02		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 316 857 A (DOW CHEMICAL CO) 24 mai 1989 (1989-05-24) cité dans la demande exemples 4-7 revendications 1,4-7,9,10	1,2,4-15
X	US 5 561 210 A (ROY ARDOP K) 1 octobre 1996 (1996-10-01) revendications 1,5,11,23 exemple 1 colonne 5, ligne 46-56 colonne 6, ligne 1,2	1,2,4-8, 10-12
A	US 5 750 055 A (VAN DER STEEN FREDERIK HENDRIK ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) exemples 1-3 revendications 1-10	1-12
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou être pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'inventeur revendiqué ne peut être considéré comme nouvelle ou connue impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'inventeur revendiqué ne peut être considéré comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 21 janvier 2002		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/01/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5018 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3010		Fonctionnaire autorisé Rose, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Dt Internationale No Pct 1/EP 01/09856
C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 172 190 A (BEYER DOUGLAS E ET AL) 23 octobre 1979 (1979-10-23) revendications 1,2 colonne 4, ligne 31-42	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE				De Internationale No PLI/EP 01/09856	
Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
EP 0316857	A	24-05-1989	AU 2715888 A	14-06-1989	
			AU 611747 B2	20-06-1991	
			CA 1326479 A1	25-01-1994	
			DE 3886702 D1	10-02-1994	
			DE 3886702 T2	14-07-1994	
			EP 0316857 A2	24-05-1989	
			ES 2060638 T3	01-12-1994	
			JP 6067970 B	31-08-1994	
			JP 1503550 T	30-11-1989	
			WO 8904843 A1	01-06-1989	
			US 4960842 A	02-10-1990	
US 5561210	A	01-10-1996	DE 69600746 D1	12-11-1998	
			DE 69600746 T2	10-06-1999	
			EP 0745614 A1	04-12-1996	
			JP 8325324 A	10-12-1996	
US 5750055	A	12-05-1998	DE 69509443 D1	10-06-1999	
			DE 69509443 T2	02-09-1999	
			EP 0690075 A1	03-01-1996	
			ES 2130518 T3	01-07-1999	
			JP 8048709 A	20-02-1996	
US 4172190	A	23-10-1979	AU 542416 B2	21-02-1985	
			AU 4015278 A	03-04-1980	
			CA 1104579 A1	07-07-1981	
			DE 2861604 D1	11-03-1982	
			EP 0001977 A1	30-05-1979	
			JP 1446356 C	30-06-1988	
			JP 54063186 A	21-05-1979	
			JP 62056876 B	27-11-1987	
			JP 1581360 C	11-10-1990	
			JP 2006763 B	13-02-1990	
			JP 62116606 A	28-05-1987	
			US 4172100 A	23-10-1979	
			US 4196154 A	01-04-1980	

フロントページの続き

(74)代理人 100082005
弁理士 熊倉 禎男

(74)代理人 100065189
弁理士 穴戸 嘉一

(74)代理人 100096194
弁理士 竹内 英人

(74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤

(72)発明者 ロペール ピエール
フランス エフ - 6 3 1 7 0 ペリニャ ル サルリーヴ リュー ド リエヴル 3 9

(72)発明者 フラディン コア コリン
フランス エフ - 6 3 0 0 0 クレルモン フェラン リュー アルフレッド ド ミュゼ 2 4

F ターム(参考) 4J015 DA03
4J026 HA06 HA07 HA26 HA39 HB14 HB15 HB26 HB39 HB45 HC06
HC07 HC25 HC39 HC45 HE02