(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
3 juin 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/046213 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : C08F 36/06, 136/06

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/EP2003/012845

(22) Date de dépôt international : 17 novembre 2003 (17.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0214482 18 novembre 2002 (18.11.2002) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf CA, MX, US)* : **SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN** [FR/FR]; 23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (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).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BARBOTIN, Fanny** [FR/FR]; 56, boulevard Aristide-Briand, F-63100 Clermont-Ferrand (FR). **RASIGADE, Jean-Philippe** [FR/FR]; 12 bis, avenue du Puy de Dôme, F- 63100 Clermont-Ferrand (FR).

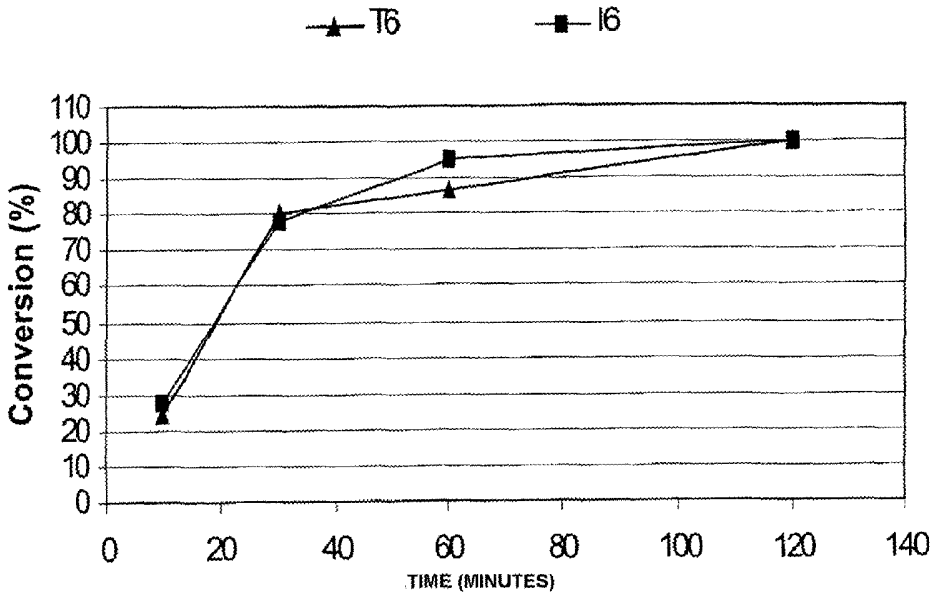
(74) Mandataire : **RIBIERE, Joël**; M.F.P. Michelin, SGD/LG/PI -F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cédex 09 (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** METHOD FOR OBTAINING A BUTADIENE HOMPOLYMER IN THE PRESENCE OF MONO-OLEFIN(S) WITH 4 CARBON ATOMS

(54) **Titre :** PROCEDE D'OBTENTION D'UN HOMOPOLYMERE DU BUTADIENE EN PRESENCE DE MONO-OLEFINE(S) A 4 ATOMES DE CARBONE



(57) **Abstract:** The invention concerns a method for obtaining a 1,3-butadiene homopolymer which consists in reacting a catalytic system in the presence of 1,3-butadiene and one or more mono-olefin(s) of 4 carbon atoms. The invention is characterized in that said catalytic system is based on at least: one conjugate diene monomer, one salt of one or more rare earth metals of an organic phosphoric acid, said salt being suspended in at least a saturated, inert hydrocarbon solvent of the aliphatic or alicyclic type, an alkylating agent consisting of alkylaluminium of formula AlR_3 or $HalR_2$, wherein R is an alkyl group, and a halogen donor consisting of alkylaluminium halide.

[Suite sur la page suivante]

WO 2004/046213 A1

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

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.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 comprenant la réaction d'un système catalytique en présence de butadiène-1,3 et d'une ou plusieurs mono-oléfine(s) de 4 atomes de carbone. Selon l'invention, ce système catalytique est à base d'au moins - un monomère diène conjugué, - un sel d'un ou plusieurs métaux de terre rare d'un acide phosphorique organique, ledit sel étant en suspension dans au moins un solvant hydrocarboné inerte, saturé et de type aliphatique ou alicyclique, - un agent d'alkylation constitué d'un alkylaluminium de formule AIR_3 ou $HAIR_2$ où R est un groupe alkyle, et - un donneur d'halogène constitué d'un halogénure d'alkylaluminium.

PROCEDE D'OBTENTION D'UN HOMOPOLYMERE DU BUTADIENE EN PRESENCE DE MONO-OLEFINE(S) A 4 ATOMES DE CARBONE

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 en présence d'une ou plusieurs mono-oléfine(s) de 4 atomes de carbone, par exemple à partir d'une coupe C4 de vapocraquage de naphta, cet homopolymère présentant des caractéristiques de microstructure et de macrostructure le rendant adapté pour être utilisé dans des bandes de roulement de pneumatique.

Les coupes C4 de vapocraquage de naphta contiennent essentiellement, selon une fraction massique typiquement comprise entre 20 et 50 %, du butadiène-1,3 et, selon une fraction massique comprise entre 70 et 40 %, des mono-oléfines comprenant du butène-1, du butène-2 et de l'isobutène.

Selon que le vapocraquage de naphta est de type « à basse sévérité » (i.e. réalisé à une température inférieure à 800° C avec un temps de séjour de l'ordre d'une seconde) ou bien « à haute sévérité » (i.e. réalisé à une température atteignant près de 900° C avec un temps de séjour de l'ordre d'une demi-seconde), on obtient une coupe C4 présentant une fraction massique de butadiène-1,3 qui est respectivement plus réduite ou plus élevée, en proportion de la fraction massique des mono-oléfines.

En vue de procéder à la polymérisation sélective du butadiène-1,3 avec une activité élevée à partir d'une coupe C4 de vapocraquage de naphta, on procède en général à un enrichissement de cette coupe en butadiène-1,3 pour que celui-ci soit présent dans la coupe enrichie selon une fraction massique proche de 100 %. En effet, il s'avère que les mono-oléfines précitées nuisent au rendement de la réaction de polymérisation du butadiène-1,3.

Cet enrichissement de la coupe C4 présente l'inconvénient de nécessiter la mise en œuvre d'un procédé de séparation complexe et, par conséquent, d'impliquer un coût opératoire relativement élevé en vue de l'homopolymérisation du butadiène-1,3.

C'est la raison pour laquelle on a cherché par le passé à polymériser sélectivement le butadiène-1,3 à partir d'une coupe C4 non enrichie, i.e. contenant du butadiène-1,3 selon une fraction massique inférieure ou égale à 50 %.

Le document de brevet américain US-A-3 066 128 présente un procédé de polymérisation sélective du butadiène à partir d'une coupe C4 de vapocraquage de naphta, qui consiste à utiliser un système catalytique à base d'un halogénure de cobalt ou de nickel et d'un agent d'activation par exemple constitué d'un alkylaluminium ou d'un chlorure d'alkylaluminium.

Le document de brevet français FR-A-2 496 673 présente un autre procédé de polymérisation sélective du butadiène à partir d'une coupe C4 de vapocraquage de naphta, qui consiste à utiliser à un système catalytique à base d'un initiateur lithié.

Un inconvénient majeur de ces procédés de polymérisation sélective réside dans les rendements de polymérisation réduits en présence de mono-oléfines que leur confèrent ces systèmes catalytiques.

Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient, et il est atteint en ce que les demanderesses ont découvert d'une manière inattendue qu'un système catalytique à base d'au moins :

- un monomère diène conjugué,
- un sel d'un ou plusieurs métaux de terre rare (métaux ayant un numéro atomique compris entre 57 et 71 dans le tableau périodique des éléments de Mendeleev) d'un acide phosphorique organique, ledit sel étant en suspension dans au moins un solvant hydrocarboné inerte, saturé et de type aliphatique ou alicyclique qui est compris dans ledit système catalytique,
- un agent d'alkylation constitué d'un alkylaluminium de formule AlR_3 ou $HAlR_2$, où R est un groupe alkyl, et
- un donneur d'halogène constitué d'un halogénure d'alkylaluminium,

permet la polymérisation sélective du butadiène-1,3, en présence d'une ou plusieurs mono-oléfine(s) de 4 atomes de carbone, avec une activité catalytique élevée qui est analogue à celle relative à l'homopolymérisation du butadiène-1,3 en l'absence de mono-oléfine au moyen du même système catalytique, pour l'obtention d'un polybutadiène présentant des caractéristiques de microstructure et de macrostructure qui sont très proches de celles présentées par un polybutadiène obtenu en l'absence de mono-oléfine au moyen dudit système catalytique.

De préférence, cette polymérisation est réalisée à une température allant de 25°C à 100°C.

On notera que le procédé de polymérisation selon l'invention permet d'obtenir avec une activité élevée des polybutadiènes présentant des taux d'enchaînements cis-1,4, mesurés selon la technique de dosage par proche infrarouge (technique « NIR », voir annexe 1), qui sont supérieurs à 95,0 %, ainsi que des viscosités inhérentes, mesurées à 25° C à une concentration de 0,1 g/dl dans le toluène (voir annexe 3 pour la méthode de mesure), qui sont par exemple supérieures à 2 dl/g et, à titre encore plus avantageux, qui sont supérieures à 3 dl/g.

Avantageusement, le rapport molaire (agent d'alkylation/ sel de terre rare) qui caractérise ledit système catalytique présente une valeur allant de 1 à 15, pour l'obtention de polybutadiènes avec une activité catalytique améliorée qui présentent des taux d'enchaînements cis-1,4, mesurés par cette

technique de dosage par proche infrarouge, qui peuvent être supérieurs à 97,0 %. Plus avantageusement, ledit rapport molaire présente une valeur allant de 1 à 10, en particulier de 1 à 5.

D'une manière générale, on notera également que les systèmes catalytiques selon l'invention permettent d'obtenir, en présence de ladite ou desdites mono-oléfine(s), des polybutadiènes présentant un indice de polydispersité Ip, mesuré par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille (voir annexe 2), qui est inférieur à 2.

Ces caractéristiques combinées de viscosité inhérente supérieure à 2 et d'indice Ip inférieur à 2 rendent les polybutadiènes obtenus par le procédé selon l'invention particulièrement bien adaptés pour être utilisés dans des bandes de roulement de pneumatique.

Avantageusement, le rapport massique (mono-oléfine(s)/ butadiène-1,3) est égal ou supérieur à 50 %. A titre encore plus avantageux, ce rapport massique est égal ou supérieur à 100 % et, à titre encore plus avantageux, ledit rapport massique est égal ou supérieur à 150 %.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ladite ou lesdites mono-oléfine(s) comprennent le butène-1 et/ou le butène-2 et/ou l'isobutène.

Selon un exemple avantageux de réalisation de l'invention, le procédé d'obtention selon l'invention d'un homopolymère du butadiène-1,3 comprend la réaction dudit système catalytique en présence d'une coupe C4 de vapocraquage de naphta contenant, selon une fraction massique comprise entre 20 et 50 %, le butadiène-1,3 et, selon une fraction massique comprise entre 70 et 40 %, des mono-oléfines comprenant notamment du butène-1 et du butène-2.

De préférence, dans ledit système catalytique, ledit sel de terre rare est un tris[bis(2-éthylhexyl)phosphate] de terre(s) rare(s) et, à titre encore plus préférentiel, ce sel de terre rare est le tris[bis(2-éthylhexyl)phosphate] de néodyme.

Egalement à titre préférentiel, ce système catalytique comprenant le ou les métaux de terre rare selon une concentration égale ou supérieure à 0,005 mol/l et, à titre encore plus préférentiel, selon une concentration appartenant à un domaine allant de 0,010 mol/l à 0,060 mol/l.

A titre d'agent d'alkylation utilisable dans le système catalytique selon l'invention, on peut citer des alkylaluminiums tels que:

- des trialkylaluminiums, par exemple le triisobutylaluminium, ou
- des hydrures de dialkylaluminium, par exemple l'hydrure de diisobutylaluminium.

On notera que cet agent d'alkylation est de préférence constitué de l'hydrure de diisobutylaluminium (appelé HDiBA dans la suite de la présente description).

A titre de donneur d'halogène utilisable dans le système catalytique selon l'invention, on utilise de préférence des monohalogénures d'alkylaluminium et, à titre encore plus préférentiel, le chlorure de diéthylaluminium (appelé CDEA dans la suite de la présente description).

De préférence, dans ledit système catalytique, le rapport molaire (donneur d'halogène/ sel de terre rare) appartient à un domaine allant de 2,0 à 3,5.

De préférence, dans ledit système catalytique, le rapport molaire (monomère diène conjugué/ sel) appartient à un domaine allant de 15 à 70.

De préférence, dans ledit système catalytique, ledit monomère diène conjugué est le butadiène.

A titre de monomère diène conjugué utilisable pour « préformer » le système catalytique selon l'invention, on utilise à titre préférentiel le 1, 3-butadiène.

On peut également citer le 2-méthyl 1, 3-butadiène (ou isoprène), les 2, 3-di (alcoyle en Cl à C5) 1, 3-butadiène 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, le phényl 1, 3-butadiène, le 1, 3-pentadiène, le 2, 4-hexadiène, ou tout autre diène conjugué ayant entre 4 et 8 atomes de carbone.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ledit sel de terre rare est constitué d'une poudre non hygroscopique ayant une légère tendance à s'agglomérer à la température ambiante.

- Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, le solvant hydrocarboné inerte dans lequel ledit sel de terre rare est en suspension est un solvant aliphatique ou alicyclique de bas poids moléculaire, tel que le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le n-heptane, ou un mélange de ces solvants.

- Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le solvant utilisé pour la suspension du sel de terre rare est un mélange d'un solvant aliphatique de haut poids moléculaire comprenant une huile paraffinique, par exemple de l'huile de vaseline, et d'un solvant de bas poids moléculaire tel que ceux susmentionnés (par exemple le méthylcyclohexane).

On réalise cette suspension en procédant à un broyage dispersif du sel de terre rare dans cette huile paraffinique, de sorte à obtenir une suspension très fine et homogène du sel.

Selon l'invention, le procédé de préparation dudit système catalytique consiste:

- dans une première étape, à réaliser une suspension dudit sel de terre rare dans ledit solvant,
- dans une seconde étape, à ajouter à la suspension ledit monomère diène conjugué,
- dans une troisième étape, à ajouter ledit agent d'alkylation à la suspension comprenant ledit monomère pour l'obtention d'un sel alkylé, et
- dans une quatrième étape, à ajouter ledit donneur d'halogène au sel alkylé.

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, ladite description étant réalisée en relation avec les dessins joints, dans lesquels :

- la Fig. 1 est un graphique illustrant l'évolution du taux de conversion (%) du butadiène-1,3 en polybutadiène en fonction du temps (min.), d'une part, pour un premier essai de polymérisation « témoin » réalisé en l'absence de mono-oléfine et, d'autre part, pour un premier essai de polymérisation selon l'invention réalisé en présence de butène-1 à titre de mono-oléfine ;

- la Fig. 2 est un graphique illustrant l'évolution du taux de conversion (%) du butadiène-1,3 en polybutadiène en fonction du temps (min), d'une part, pour un second essai de polymérisation « témoin » réalisé en l'absence de mono-oléfine et, d'autre part, pour un second essai de polymérisation selon l'invention réalisé en présence de butène-2 à titre de mono-oléfine ;

- la Fig. 3 est un graphique illustrant l'évolution du taux de conversion (%) du butadiène-1,3 en polybutadiène en fonction du temps (min), d'une part, pour un troisième essai de polymérisation « témoin » réalisé en l'absence de mono-oléfine et, d'autre part, pour un troisième essai de polymérisation selon l'invention réalisé en présence d'isobutène à titre de mono-oléfine ;

- la Fig. 4 est un graphique illustrant l'évolution du taux de conversion (%) du butadiène-1,3 en polybutadiène en fonction du temps (min), d'une part, pour un quatrième essai de polymérisation « témoin » réalisé en l'absence de mono-oléfine et, d'autre part, pour un quatrième essai de polymérisation selon l'invention réalisé en présence de butène-1 à titre de mono-oléfine ;

- la Fig. 5 est un graphique illustrant l'évolution du taux de conversion (%) du butadiène-1,3 en polybutadiène en fonction du temps (min), d'une part, pour un cinquième essai de polymérisation « témoin » réalisé en l'absence de mono-oléfine et, d'autre part, pour un cinquième essai de polymérisation selon l'invention réalisé en présence de butène-1 et de butène-2 à titre de mono-oléfine, et

-la Fig. 6 est un graphique illustrant l'évolution du taux de conversion (%) du butadiène-1,3 en polybutadiène en fonction du temps (min), d'une part, pour un sixième essai de polymérisation « témoin » réalisé en l'absence de mono-oléfine et, d'autre part, pour un sixième essai de polymérisation selon l'invention réalisé en présence de butène-2 à titre de mono-oléfine.

I. Préparation d'un système catalytique selon l'invention :

a) Synthèse d'une solution aqueuse de néodyme $NdCl_3, 6H_2O$:

Dans un réacteur, on pèse 0,864 kg de Nd_2O_3 soit 5,10 moles de Nd.

On ajoute 27 kg d'eau déminéralisée. On ajoute lentement, à température ambiante, 1,35 l d'HCl concentré à 36 % en poids (d = 1,18).

La réaction $Nd_2O_3 + 6\ HCl + 9\ H_2O \rightarrow 2\ NdCl_3, 6H_2O$ est très exothermique.

Lorsque tout l'acide chlorhydrique a été ajouté, on porte la solution à ébullition sous agitation pendant 30 minutes, pour éliminer l'excès d'acide chlorhydrique. La solution aqueuse de $NdCl_3$ est limpide et de couleur mauve. Il ne reste pas de produit insoluble (Nd_2O_3).

Le pH de la solution, mesuré à 25° C, est corrigé par ajout d'environ 0,55 l de soude à 2 moles par litre. Le pH final est pratiquement égal à 4,5.

b) Synthèse d'un phosphate organique de sodium de formule $[RO]_2P(O)ONa$ (R=2-éthylhexyl):

Dans un réacteur contenant 24 kg d'eau déminéralisée, on dissout 0,612 kg de NaOH en pastilles, soit 15,3 mol. Dans un autre réacteur contenant 9 l d'acétone, on dissout 5,028 kg d'un acide phosphorique organique (l'acide bis(2-éthylhexyl) phosphorique, répertorié dans l'ouvrage « Aldrich » sous la référence 23,782-5), soit 15,61 mol de cet acide.

A température ambiante, on verse la solution dudit acide phosphorique organique dans la solution de NaOH. La réaction est la suivante :

$[RO]_2P(O)OH + NaOH \rightarrow [RO]_2P(O)ONa + H_2O$.

Elle est légèrement exothermique, et l'on obtient une solution homogène limpide. Le pH de la solution, mesuré à 25° C, est égal à 5,4.

c) Synthèse d'un sel phosphaté de néodyme de formule $[[RO]_2P(O)O]_3Nd$:

On verse sous vive agitation et à température de 36° C la solution aqueuse de $NdCl_3,6H_2O$ obtenue au paragraphe a) ci-dessus sur la solution de phosphate organique de Na obtenue au paragraphe b) ci-dessus.

Il se forme immédiatement un précipité blanc très fin. On maintient le mélange obtenu sous agitation pendant 15 minutes, après l'addition de toute la solution aqueuse de Nd Cl3,6H2O :

$3\ [RO]_2P(O)ONa + NdCl_3,6H_2O \rightarrow Nd[OP(O)[OR]_2]_3 + 3\ NaCl + 6\ H_2O$.

On récupère par sédimentation le sel phosphaté de néodyme ainsi obtenu et on le lave avec un mélange de 45 litres d'eau déminéralisée et 15 litres d'acétone pendant 15 minutes. Le sel phosphaté de néodyme est ensuite récupéré par centrifugation.

Le pH des eaux « mères » est compris entre 3 et 4 à 25° C. Ces eaux « mères » sont incolores et limpides. Sur la dernière eau de lavage, le test analytique qualitatif des chlorures est quasi-négatif (la réaction est: $NaCl + AgNO_3$ (milieu HNO_3) $\rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$).

On sèche le sel de néodyme ainsi lavé dans une étuve à 60° C, sous vide et avec courant d'azote pendant 72 heures.

Il est à noter que les étapes b) et c) décrites ci-dessus peuvent être réalisées sans utilisation d'acétone.

Les teneurs massiques en néodyme, déterminées à la fois par la technique de titrage complexométrique en retour par l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) et par la technique de spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit (ICP/AES), sont sensiblement comprises entre 12,5 % et 12,8 % (pour un taux théorique τ de 13,01 %, avec τ = [144,24 / 1108,50] x 100, où 144,24 g/mol = masse molaire du néodyme).

Pour chacune de ces deux techniques, les mesures de teneur en néodyme ont été effectuées après minéralisation acide du sel par voie humide, soit sur bain de sable en système ouvert, soit en micro-ondes en système fermé.

La technique de titrage complexométrique par l'EDTA en retour consiste en un titrage en retour avec complexation du néodyme, par un excès d'EDTA (l'acide éthylène diamine tétracétique), dans lequel on dose l'EDTA en excès à pH=4,6 par du sulfate de zinc.

On a utilisé un indicateur coloré avec détection photométrique du point d'équivalence.

La technique de spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit est une technique d'analyse élémentaire basée sur l'observation des raies émises par des atomes parvenus dans un état excité au sein d'un plasma.

Les raies d'émission qui ont été utilisées pour l'analyse du néodyme correspondent à des longueurs d'onde de 406,109 nm et 401,225 nm.

Pour mettre en œuvre cette technique de spectrométrie, on a réalisé un étalonnage préalable avec des sels « témoin » de néodyme présentant une teneur connue en néodyme.

Le tableau ci-après rend compte des teneurs en Nd obtenues au moyen de ces deux techniques (le nombre d'essais réalisés sur chaque échantillon de sel figure entre parenthèses).

Echantillons de sels analysés	Taux de Nd en % obtenus par titrage complexométrique	Taux de Nd en % obtenus par ICP/AES	Ecart relatif entre les 2 techniques
sel phosphaté de Nd $[[RO]_2P(O)O]_3Nd$	12,8 (9)	12,8 (3)	0 %
sel phosphaté de Nd $[[RO]_2P(O)O]_3Nd$	12,8 (4)	12,6 (3)	1,6 %
sel phosphaté de Nd $[[RO]_2P(O)O]_3Nd$	12,7 (6)	12,2 (4)	4 %
sel phosphaté de Nd $[[RO]_2P(O)O]_3Nd$	12,6 (6)	12,5 (4)	0,8 %
Acétyl acétonate de Nd « témoin »	31,7 (6)	32,4 (4)	2,2 %
Oxalate de Nd « témoin »	37,7 (3)	38,0 (3)	0,8 %

Les résultats obtenus par les deux techniques sont comparables (écart relatif < 4%).

2) Synthèse du système catalytique selon l'invention à partir dudit sel :

a) Composition de ce système catalytique :

Le système catalytique selon l'invention comprend un sel phosphaté de néodyme tel que synthétisé selon le paragraphe 1) ci-dessus, qui est en suspension dans un solvant hydrocarboné inerte de bas poids moléculaire (constitué de méthylcyclohexane, « MCH » en abrégé ci-après). Ce système catalytique comprend le néodyme selon une concentration de 0,02 M, et il est caractérisé par les rapports molaires relatifs suivants, par rapport au sel de néodyme :

- Sel de Nd / butadiène (Bd ci-après) / HDiBA / CDEA = 1 / 50 / 4 / 3 (nommé « catalyseur 4 » dans la suite de la présente description) pour les témoins T1 et T2 et les exemples de l'invention I1 et I2 ;

- Sel de Nd / Bd / HDiBA / CDEA = 1 / 50 / 6 / 3 (nommé « catalyseur 6 » dans la suite de la description) pour les témoins T3 à T5 et les exemples de l'invention I3 à I5 ;

- Sel de Nd / Bd / HDiBA / CDEA = 1 / 50 / 10 / 3 (nommé « catalyseur 10 » dans la suite de la description) pour le témoin T6 et l'exemple de l'invention I6.

b) Procédé de synthèse de ce système catalytique :

Première étape

On verse 15,6 g du sel de néodyme, à l'état de poudre, dans un réacteur de 1 litre préalablement nettoyé de ses impuretés. On soumet ensuite ce sel à un barbotage à l'azote par le fond du réacteur pendant 15 minutes.

Seconde étape

Le sel de néodyme est mis en contact avec 448 ml de MCH à 30° C pendant 30 minutes.

Troisième étape

On introduit ensuite 38 g de butadiène à une température de 30° C.

Quatrième étape

On introduit ensuite 63 ml d'une solution 0,898 M d'HDiBA dans le MCH et on rince la tuyauterie avec 37 ml de MCH. L'ensemble est agité 15 minutes à 30° C.

Cinquième étape

On introduit dans le réacteur 44 ml de chlorure de diéthyaluminium à une concentration 0,9682 M dans le MCH et on rince la tuyauterie avec 35 ml de MCH. On procède à une préformation du mélange ainsi obtenu à une température de 60° C pendant une durée (comptée à partir de l'injection du CDEA) qui est soit de 60 min pour le « catalyseur 10 », soit de 120 min pour les « catalyseur 4 » et « catalyseur 6 ».

Sixième étape

On obtient ainsi environ 700 ml d'une solution de système catalytique. On procède à la vidange du réacteur et l'on transfère cette solution dans une bouteille « Steinie » de 750 ml, préalablement lavée, séchée et soumise à un barbotage d'azote.

On stocke finalement la solution catalytique sous atmosphère d'azote dans un congélateur, à la température de -15° C.

II. Essais de polymérisation du butadiène en l'absence ou en présence de mono-oléfines :

On utilise à titre de réacteur de polymérisation une bouteille « Steinie » de 250 ml, préalablement lavée et séchée. Les polymérisations sont réalisées à 50° C pendant une durée variable.

Pour chaque polymérisation, on introduit dans cette bouteille Steinie du cyclohexane que l'on barbote 10 minutes à l'azote pour éliminer les impuretés, 5 ml de butadiène, une quantité variable de butène-1 ou de butène-2 ou d'isobutène (voir § 1), 2), 3) et 4) ci-après) puis une quantité variable du système catalytique préparé suivant le § I. ci-dessus.

Le butène-1, le butène-2 et l'isobutène proviennent de la société « Aldrich » (répertoriés respectivement sous les références 29,505-1 ; 36,335-9 et 29,546-9). Tous ces butènes ont été passés sur alumine pour éliminer les impuretés.

Le rapport massique S/M (solvant cyclohexane / monomère butadiène-1,3) est compris selon les essais entre 8,3 et 12,6. Pour pouvoir comparer les essais entre eux nous nous sommes placés dans des conditions qui sont telles que le rapport volumique (volume de butadiène/ (volume de cyclohexane + volume de butène)) est constant.

La quantité de base catalytique en néodyme varie de 173 µmol à 432,9 µmol pour 100 g de butadiène, suivant l'essai réalisé.

Une fois chaque polymérisation terminée, on stoppe avec 1 ml d'acétylacétone puis on ajoute 0,4 ml (pour les essais N°1 et N°2) ou 1 ml (pour les essais suivants) d'antioxydant (N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylènediamine) à une concentration de 20 g/l dans le toluène.

La mesure du taux de conversion du butadiène-1,3 en polybutadiène en fonction du temps décrit la cinétique de polymérisation pour chaque essai.

L'indice de polydispersité Ip (voir annexe 2 jointe) et la viscosité inhérente à 0,1 g/dl dans le toluène, mesurée à 25° C (voir annexe 3 jointe), caractérisent la macrostructure de chaque polybutadiène obtenu.

1) <u>Essais (N°1) T1 et I1 d'homopolymérisation du butadiène-1,3 en présence de butène-1 avec un « catalyseur 4 »:</u>

Le tableau 1 ci-après mentionne les conditions de polymérisation suivies, d'une part, pour un premier essai « témoin » T1 dans lequel le milieu de polymérisation est dépourvu de mono-oléfine et, d'autre part, pour un premier essai selon l'invention I1 dans lequel le milieu de polymérisation comprend du butène-1 à titre de mono-oléfine.

Tableau 1 :

	Conditions de polymérisation					Polybutadiènes obtenus			
Essais	Volume de système catalytique (ml)	Quantité néodyme (µmol de Nd /100g de Bd)	Butène-1 / butadiène-1,3 (rapport massique, %)	Durée de polym. (min.)	Taux de conversion (%)	Ip	Microstructure		Viscosité inhérente (dl/g)
							cis-1,4 (%)	1,2 (%)	
1er Essai « témoin » T1 S/M =12,6 (massique)	0,5	309,2	0	5	38,7				
				10	72,3				
				15	88,1				2,97
				40	100	1,80	97,1	0	3,13
1er Essai Invention I1 S/M = 10,7 (massique)	0,64	395,8	153	5	34,3				
				10	65,9				
				15	82,7				3,11
				40	100	1,91	98,1	0	3,16

Ces résultats montrent, comme cela est visible à la Fig. 1, qu'un système catalytique selon l'invention, qui comprend ledit monomère diène conjugué, ledit sel de terre rare d'un acide phosphorique organique en suspension dans ledit solvant hydrocarboné inerte et saturé, ledit agent d'alkylation et ledit donneur d'halogène, permet d'homopolymériser le butadiène-1,3 en présence de butène-1 selon un rapport massique (butène-1/ butadiène-1,3) supérieur à 150 %, avec une activité catalytique élevée analogue à celle relative à l'homopolymérisation du butadiène-1,3 en l'absence de butène-1 au moyen du même système catalytique (voir la similitude des courbes de cinétique de polymérisation des essais I1 et T1), pour l'obtention d'un polybutadiène présentant des caractéristiques de microstructure et de macrostructure très proches de celles présentées par le polybutadiène « témoin » de l'essai T1.

On notera que le taux d'enchaînements cis-1,4 dans le polybutadiène de l'essai I1 est proche de celui du polybutadiène de l'essai T1, ces taux étant tous deux supérieurs à 97,0 %.

On notera également que la viscosité inhérente du polybutadiène de l'essai I1 est très proche de celle du polybutadiène de l'essai T1, ces viscosités étant toutes deux supérieures à 3,0 dl/g, et que l'indice de polydispersité Ip du polybutadiène de l'essai I1 est inférieur à 2,0, à l'instar de l'indice Ip

du polybutadiène de l'essai T1, ces caractéristiques rendant le polybutadiène de l'essai I1 adapté pour être utilisé dans des bandes de roulement de pneumatique tout comme le polybutadiène de l'essai T1.

2) Essais (N°2) T2 et I2 d'homopolymérisation du butadiène-1,3 en présence de butène-2 avec un « catalyseur 4 »:

Le tableau 2 ci-après mentionne les conditions de polymérisation suivies, d'une part, pour un second essai « témoin » T2 dans lequel le milieu de polymérisation est dépourvu de mono-oléfine et, d'autre part, pour un second essai selon l'invention I2 dans lequel le milieu de polymérisation comprend du butène-2 à titre de mono-oléfine.

Tableau 2 :

	Conditions de polymérisation					Polybutadiènes obtenus			
Essais	Volume de système catalytique (ml)	Quantité néodyme (µmol de Nd /100g de Bd)	Butène-2 / butadiène-1,3 (rapport massique, %)	Durée de polym. (min.)	Taux de conversion (%)	Ip	Microstructure		Viscosité inhérente (dl/g)
							cis-1,4 (%)	1,2 (%)	
2ème Essai « témoin » T2 S/M = 11,9 (massique)	0,7	432,9	0	5	50,5				
				10	87,1	1,69	97,6	0	
				15	97,5	1,72	97,0	0	2,44
				40	100	1,73	95,8	0	2,55
2ème Essai Invention I2 S/M = 10,7 (massique)	0,7	432,9	74	5	50,7				
				10	86,7	1,73	97,5	0	
				40	100	1,75	95,6	0	2,57

Ces résultats montrent, comme cela est visible à la Fig. 2, que ledit système catalytique selon l'invention permet d'homopolymériser le butadiène-1,3 en présence de butène-2 selon un rapport massique (butène-1/ butadiène-1,3) supérieur à 50 %, avec une activité catalytique élevée analogue à celle relative à l'homopolymérisation du butadiène-1,3 en l'absence de butène-2 au moyen du même système catalytique (voir la similitude des courbes de cinétique de polymérisation des essais I2 et T2), pour l'obtention d'un polybutadiène présentant des caractéristiques de microstructure et de

macrostructure très proches de celles présentées par le polybutadiène « témoin » de l'essai T2 (voir notamment le taux d'enchaînements cis-1,4, la viscosité inhérente et l'indice de polydispersité Ip).

Ces caractéristiques rendent également le polybutadiène de l'essai I2 adapté pour être utilisé dans des bandes de roulement de pneumatique, à l'instar du polybutadiène de l'essai T2.

5

3) Essais (N°3) T3 et I3 d'homopolymérisation du butadiène-1,3 en présence d'isobutène avec un « catalyseur 6 »:

Le tableau 3 ci-après mentionne les conditions de polymérisation suivies, d'une part, pour un 10 premier essai « témoin » T3 dans lequel le milieu de polymérisation est dépourvu de mono-oléfine et, d'autre part, pour un premier essai selon l'invention I3 dans lequel le milieu de polymérisation comprend de l'isobutène à titre de mono-oléfine.

Tableau 3 :

15

	Conditions de polymérisation					Polybutadiènes obtenus			
Essais	Volume de système catalytique (ml)	Quantité néodyme (µmol de Nd /100g de Bd)	Isobutène/ butadiène-1,3 (rapport massique, %)	Durée de polym. (min.)	Taux de conversion (%)	Ip	Microstructure		Viscosité inhérente (dl/g)
							cis-1,4 (%)	1,2 (%)	
3ème Essai « témoin » T3 S/M =11,6 (massique)	0,46	284	0	10	39,4				
				20	74,8				
				40	94,9	1,77	> 97,4	< 0,8	2,72
				90	100	1,86	97.9	< 0,8	2,86
3ème Essai Invention I3 S/M = 9,8 (massique)	0,52	322	144	10	48,3				
				20	83,0				
				40	95,4	1,66	97.8	< 0,8	2,72
				90	100	1,84	97.2	< 0,8	2,80

Ces résultats montrent, comme cela est visible à la Fig. 3, qu'un système catalytique selon l'invention, qui comprend ledit monomère diène conjugué, ledit sel de terre rare d'un acide phosphorique organique en suspension dans ledit solvant hydrocarboné inerte et saturé, ledit agent

d'alkylation avec un rapport molaire (agent d'alkylation/ sel de terre rare) égal à 6 et ledit donneur d'halogène, permet d'homopolymériser le butadiène-1,3 en présence d'isobutène selon un rapport massique (isobutène/ butadiène-1,3) supérieur à 100 %, avec une activité catalytique élevée analogue à celle relative à l'homopolymérisation du butadiène-1,3 en l'absence d'isobutène au moyen du même système catalytique (voir la similitude des courbes de cinétique de polymérisation des essais I3 et T3), pour l'obtention d'un polybutadiène présentant des caractéristiques de microstructure et de macrostructure très proches de celles présentées par le polybutadiène « témoin » de l'essai T3.

On notera que le taux d'enchaînements cis-1,4 dans le polybutadiène de l'essai I3 est proche de celui du polybutadiène de l'essai T3, ces taux étant tous deux supérieurs à 97,0 %.

On notera également que la viscosité inhérente du polybutadiène de l'essai I3 est très proche de celle du polybutadiène de l'essai T3, ces viscosités étant toutes deux supérieures ou égales à 2,8 dl/g, et que l'indice de polydispersité Ip du polybutadiène de l'essai I3 est inférieur à 2,0, à l'instar de l'indice Ip du polybutadiène de l'essai T3, ces caractéristiques rendant le polybutadiène de l'essai I3 adapté pour être utilisé dans des bandes de roulement de pneumatique tout comme le polybutadiène de l'essai T3.

4) <u>Essais (N°4) T4 et I4 d'homopolymérisation du butadiène-1,3 en présence de butène-1 avec un « catalyseur 6 »:</u>

Le tableau 4 ci-après mentionne les conditions de polymérisation suivies, d'une part, pour un quatrième essai « témoin » T4 dans lequel le milieu de polymérisation est dépourvu de mono-oléfine et, d'autre part, pour un quatrième essai selon l'invention I4 dans lequel le milieu de polymérisation comprend du butène-1 à titre de mono-oléfine.

Tableau 4 :

Essais	Conditions de polymérisation					Polybutadiènes obtenus			
	Volume de système catalytique (ml)	Quantité néodyme (µmol de Nd /100g de Bd)	Butène-1 / butadiène-1,3 (rapport massique, %)	Durée de polym. (min.)	Taux de conversion (%)	Ip	Microstructure		Viscosité inhérente (dl/g)
							cis-1,4 (%)	1,2 (%)	
4ème Essai « témoin » T4 S/M = 11,8 (massique)	0,4	247	0	10	40,0				
				20	74,8				
				40	91,9	1,96	> 97,4	< 0,8	3,11
				90	100	2,03	> 97,4	< 0,8	3,16
4ème Essai Invention I4 S/M = 8,3 (massique)	0,58	359	300	10	51,8				
				20	80,2				
				40	98,7	2,14	> 97,4	< 0,8	3,10
				90	100	2,14	> 97,4	< 0,8	3,15

Ces résultats montrent, comme cela est visible à la Fig. 4, que ledit système catalytique, de rapport molaire (agent d'alkylation/ sel de terre rare) égal à 6, selon l'invention permet d'homopolymériser le butadiène-1,3 en présence de butène-1 selon un rapport massique (butène-1/ butadiène-1,3) de 300 %, avec une activité catalytique élevée analogue à celle relative à l'homopolymérisation du butadiène-1,3 en l'absence de butène-1 au moyen du même système catalytique (voir la similitude des courbes de cinétique de polymérisation des essais I4 et T4), pour l'obtention d'un polybutadiène présentant des caractéristiques de microstructure et de macrostructure très proches de celles présentées par le polybutadiène « témoin » de l'essai T4 (voir notamment le taux d'enchaînements cis-1,4, la viscosité inhérente et l'indice de polydispersité).

Ces caractéristiques rendent également le polybutadiène de l'essai I4 adapté pour être utilisé dans des bandes de roulement de pneumatique, à l'instar du polybutadiène de l'essai T4.

5) Essais (N°5) T5 et I5 d'homopolymérisation du butadiène-1,3 en présence de butène-1 et de butène-2 avec un « catalyseur 6 »:

Le tableau 5 ci-après mentionne les conditions de polymérisation suivies, d'une part, pour un cinquième essai « témoin » T5 dans lequel le milieu de polymérisation est dépourvu de mono-oléfine et, d'autre part, pour un cinquième essai selon l'invention I5 dans lequel le milieu de polymérisation comprend du butène-1 et du butène-2 à titre de mono-oléfine. Le rapport butène-1 et du butène-2 est égal à 1.

Tableau 5 :

	Conditions de polymérisation					**Polybutadiènes obtenus**			
Essais	Volume de système catalytique (ml)	Quantité néodyme (µmol de Nd /100g de Bd)	(Butène-1+ Butène-2) / butadiène-1,3 (rapport massique, %)	Durée de polym. (min.)	Taux de conversion (%)	Ip	Microstructure		Viscosité inhérente (dl/g)
							cis-1,4 (%)	1,2 (%)	
5ème Essai « témoin » T5 S/M = 12,0 (massique)	0,46	284	0	10	42,2				
				20	77,6				
				40	91,4	1,92	> 97,4	< 0,8	2,85
				90	100	1,98	98.2	< 0,8	2,96
5ème Essai Invention I5 S/M = 9,2 (massique)	0,55	340	222	10	49,0				
				20	82,8				
				40	99,3	1,95	> 97,4	< 0,8	2,87
				90	100	1,96	98.0	< 0,8	2,98

Ces résultats montrent, comme cela est visible à la Fig. 5, que ledit système catalytique, de rapport molaire (agent d'alkylation/ sel de terre rare) égal à 6, selon l'invention permet d'homopolymériser le butadiène-1,3 en présence de butène-1 et de butène-2 selon un rapport massique ((butène-1+ butène-2) / butadiène-1,3) supérieur à 200 %, avec une activité catalytique élevée analogue à celle relative à l'homopolymérisation du butadiène-1,3 en l'absence de butène-1 et de butène-2 au moyen du même système catalytique (voir la similitude des courbes de cinétique de polymérisation des essais I5 et T5), pour l'obtention d'un polybutadiène présentant des caractéristiques de microstructure et de macrostructure très proches de celles présentées par le

polybutadiène « témoin » de l'essai T5 (voir notamment le taux d'enchaînements cis-1,4, la viscosité inhérente et l'indice de polydispersité).

Ces caractéristiques rendent également le polybutadiène de l'essai I5 adapté pour être utilisé dans des bandes de roulement de pneumatique, à l'instar du polybutadiène de l'essai T5.

6) Essais (N°6) T6 et I6 d'homopolymérisation du butadiène-1,3 en présence de butène-2 avec un « catalyseur 10 »:

Le tableau 6 ci-après mentionne les conditions de polymérisation suivies, d'une part, pour un sixième essai « témoin » T6 dans lequel le milieu de polymérisation est dépourvu de mono-oléfine et, d'autre part, pour un sixième essai selon l'invention I6 dans lequel le milieu de polymérisation comprend du butène-2 à titre de mono-oléfine.

Tableau 6 :

	Conditions de polymérisation					Polybutadiènes obtenus			
Essais	Volume de système catalytique (ml)	Quantité néodyme (µmol de Nd /100g de Bd)	Butène-2 / butadiène-1,3 (rapport massique, %)	Durée de polym. (min.)	Taux de conversion (%)	Ip	Microstructure		Viscosité inhérente (dl/g)
							cis-1,4 (%)	1,2 (%)	
6ème Essai « témoin » T6 S/M = 11,9 (massique)	0,28	173	0	10	23,9				
				30	79,9				
				60	86,7	1,92	> 97,4	< 0,8	2,72
				120	100	1,95	> 97,4	< 0,8	2,80
6ème Essai Invention I6 S/M = 10,0 (massique)	0,30	186	152	10	27,4				
				30	78,0				
				60	95,1	1,98	> 97,4	< 0,8	2,66
				120	100	1,94	> 97,4	< 0,8	2,77

Ces résultats montrent, comme cela est visible à la Fig. 6, que ledit système catalytique, de rapport molaire (agent d'alkylation/ sel de terre rare) égal à 10, selon l'invention permet d'homopolymériser le butadiène-1,3 en présence de butène-2 selon un rapport massique (butène-2 / butadiène-1,3) supérieur à 150 %, avec une activité catalytique élevée analogue à celle relative à l'homopolymérisation du butadiène-1,3 en l'absence de butène-2 au moyen du même système catalytique (voir la similitude des courbes de cinétique de polymérisation des essais I6 et T6), pour l'obtention d'un polybutadiène présentant des caractéristiques de microstructure et de macrostructure très proches de celles présentées par le polybutadiène « témoin » de l'essai T6 (voir notamment le taux d'enchaînements cis-1,4, la viscosité inhérente et l'indice de polydispersité).

Ces caractéristiques rendent également le polybutadiène de l'essai I6 adapté pour être utilisé dans des bandes de roulement de pneumatique, à l'instar du polybutadiène de l'essai T6.

ANNEXE 1 :

Détermination de la microstructure des polybutadiènes obtenus.

On a utilisé la technique de dosage appelée « proche infrarouge » (NIR). Il s'agit d'une méthode indirecte faisant appel à des élastomères « témoin » dont la microstructure a été mesurée par la technique de RMN^{13}C. On utilise la relation quantitative (loi de Beer-Lambert) existant entre la répartition des monomères dans un élastomère et la forme du spectre NIR de celui-ci. Cette technique est mise en œuvre en deux étapes :

1) Etalonnage :

- On procède à l'acquisition des spectres respectifs des élastomères « témoin ».
- On établit un modèle mathématique associant une microstructure à un spectre donné, ceci à l'aide de la méthode de régression PLS (Partial Least Squares) reposant sur une analyse factorielle des données spectrales. Les deux documents suivants traitent d'une manière approfondie de la théorie et de la mise en œuvre de cette méthode d'analyse de données « multi-variées » :

  (1) P. GELADI et B. R. KOWALSKI
  « Partial Least Squares regression : a tutorial »,
  Analytica Chimica Acta, vol. 185, 1-17 (1986).

  (2) M. TENENHAUS
  « La régression PLS – Théorie et pratique »
  Paris, Editions Technip (1998).

2) Mesure :

- On procède à un enregistrement du spectre de l'échantillon.
- On réalise le calcul de la microstructure.

ANNEXE 2 :

Détermination de la distribution des masses moléculaires des polybutadiènes par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille (SEC).

a) Principe de la mesure

La chromatographie d'exclusion par la taille ou SEC (size exclusion chromatography) permet de séparer physiquement les macromolécules suivant leur taille à l'état gonflé sur des colonnes remplies de phase stationnaire poreuse. Les macromolécules sont séparées par leur volume hydrodynamique, les plus volumineuses étant éluées en premier.

b) Préparation du polymère

Il n'y a pas de traitement particulier de l'échantillon de polymère avant analyse. Celui-ci est simplement solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1g/l.

c) Analyse SEC

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS alliance ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane, le débit est de 1 ml/min, la température du système de 35° C et la durée de l'analyse est de 30 min. On utilise un jeu de deux colonnes « styragel HT6E » en série.
Le volume injecté de la solution de l'échantillon de polymère est de 100µl. Le détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS 2410 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM ».

ANNEXE 3 :

Détermination de la viscosité inhérente à 25° C d'une solution de polybutadiène à 0,1 g/dl dans le toluène, à partir d'une solution de polybutadiène sec.

PRINCIPE :

La viscosité inhérente est déterminée par la mesure du temps d'écoulement t de la solution de polymère et du temps d'écoulement t_o du toluène, dans un tube capillaire.

La méthode se décompose en 3 grandes étapes:

→ *étape n°1* : préparation de la solution de mesure à 0,1 g/dl dans le toluène ;

→ *étape n°2* : mesure des temps d'écoulement t de la solution de polymère et t_o du toluène à 25° C dans un tube « Ubbelohde » ;

→ *étape n°3* : calcul de la viscosité inhérente.

ETAPE N°1 – Préparation de la solution de mesure à partir du polymère sec :

Dans une bouteille de 250 ml lavée et étuvée à 140° C au minimum 10 heures, on introduit 0,1 g de polymère sec (utilisation d'une balance de précision d'échelon e = 0,1 mg) et 100 ml de toluène de pureté supérieure à 99,5 %.

On place la bouteille sur un dispositif d'agitation à secousses pendant 90 min. (voire plus si le polymère n'est pas solubilisé).

ETAPE N°2 – Mesure des temps d'écoulement t_o du toluène et t de la solution de polymère à 25° C :

1. Matériel :

- 1 cuve avec un bain thermostaté à 25° C ± 0,1° C pourvu d'un système de refroidissement à l'eau courante. La cuve est remplie par ¼ d'eau courante et ¾ d'eau déminéralisée.
- 1 thermomètre à alcool de type « PROLABO », placé dans le bain thermostaté avec une incertitude de ± 0,1° C
- 1 tube viscosimétrique « Ubbelohde » destiné à être placé en position verticale dans le bain thermostaté.

Caractéristiques des tubes utilisés:

- diamètre du capillaire: 0,46 mm ;
- capacité: 18 à 22 ml.

2. Mesure du temps d'écoulement t_o du toluène :

- rincer le tube par lavages au toluène ;
-introduire la quantité de toluène (pureté supérieure à 99,5 %) nécessaire à la mesure ;
-vérifier que le bain thermostaté est à 25° C ;
-déterminer le temps d'écoulement t_0.

3. Mesure du temps d'écoulement de la solution de polymère t

-rincer le tube par lavages à la solution de polymère ;
-introduire la quantité de solution de polymère nécessaire à la mesure ;
-vérifier que le bain thermostaté est à 25° C.
-déterminer le temps d'écoulement t.

ETAPE N°3 – Calcul de la viscosité inhérente :

La viscosité inhérente est obtenue par la relation suivante :

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln\left[\frac{(t)}{(t_o)}\right]$$

avec

C : concentration de la solution toluénique de polymère en g/dl ;

t : temps d'écoulement de la solution toluénique de polymère en centièmes de secondes ;

t_o : temps d'écoulement du toluène en centièmes de secondes ;

η_{inh} : viscosité inhérente exprimée en dl/g.

REVENDICATIONS

1) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 comprenant la réaction d'un système catalytique en présence de butadiène-1,3 et d'une ou plusieurs mono-oléfine(s) de 4 atomes de carbone, caractérisé en ce que ledit système catalytique est à base d'au moins :

- un monomère diène conjugué,
- un sel d'un ou plusieurs métaux de terre rare d'un acide phosphorique organique, ledit sel étant en suspension dans au moins un solvant hydrocarboné inerte, saturé et de type aliphatique ou alicyclique,
- un agent d'alkylation constitué d'un alkylaluminium de formule AlR_3 ou $HAlR_2$ où R est un groupe alkyle, et
- un donneur d'halogène constitué d'un halogénure d'alkylaluminium.

2) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire (agent d'alkylation/ sel de terre rare) appartient à un domaine allant de 1 à 15, de préférence de 1 à 10.

3) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport massique (mono-oléfine(s)/ butadiène-1,3) est égal ou supérieur à 50 %.

4) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport massique (mono-oléfine(s)/ butadiène-1,3) est égal ou supérieur à 100 %.

5) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon la revendication 4, caractérisé en ce que le rapport massique (mono-oléfine(s)/ butadiène-1,3) est égal ou supérieur à 150 %.

6) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite ou lesdites mono-oléfine(s) comprennent le butène-1 et/ou le butène-2.

7) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite ou lesdites mono-oléfine(s) comprennent l'isobutène.

8) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction dudit système catalytique en présence d'une coupe C4 de vapocraquage de naphta.

9) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite coupe C4 comprend le butadiène-1,3 selon une fraction massique comprise entre 20 et 50 %, et lesdites mono-oléfines selon une fraction massique comprise entre 70 et 40 %.

10) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans ledit système catalytique, ledit sel de terre rare est un tris[bis(2-éthylhexyl)phosphate] de terre(s) rare(s), tel que le tris[bis(2-éthylhexyl)phosphate] de néodyme.

11) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit donneur d'halogène est le chlorure de diéthylaluminium.

12) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans ledit système catalytique, le rapport molaire (donneur d'halogène/ sel de terre rare) appartient à un domaine allant de 2,0 à 3,5.

13) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans ledit système catalytique, le rapport molaire (monomère diène conjugué/ sel) appartient à un domaine allant de 15 à 70.

14) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans ledit système catalytique, ledit monomère diène conjugué est le butadiène.

15) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans ledit système catalytique, ledit agent d'alkylation est l'hydrure de diisobutylaluminium.

16) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit homopolymère du butadiène-1,3 présente un taux d'enchaînements cis-1,4, mesuré selon la technique de dosage par proche infrarouge, qui est supérieur à 95,0 %.

17) Procédé d'obtention d'un homopolymère du butadiène-1,3 selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit homopolymère du butadiène-1,3 présente à la fois une viscosité inhérente, mesurée à 25° C à une concentration de 0,1 g/dl dans le toluène, qui est supérieure à 2 dl/g et un indice de polydispersité, mesuré par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille, qui est inférieur à 2,5.

Fig. 1

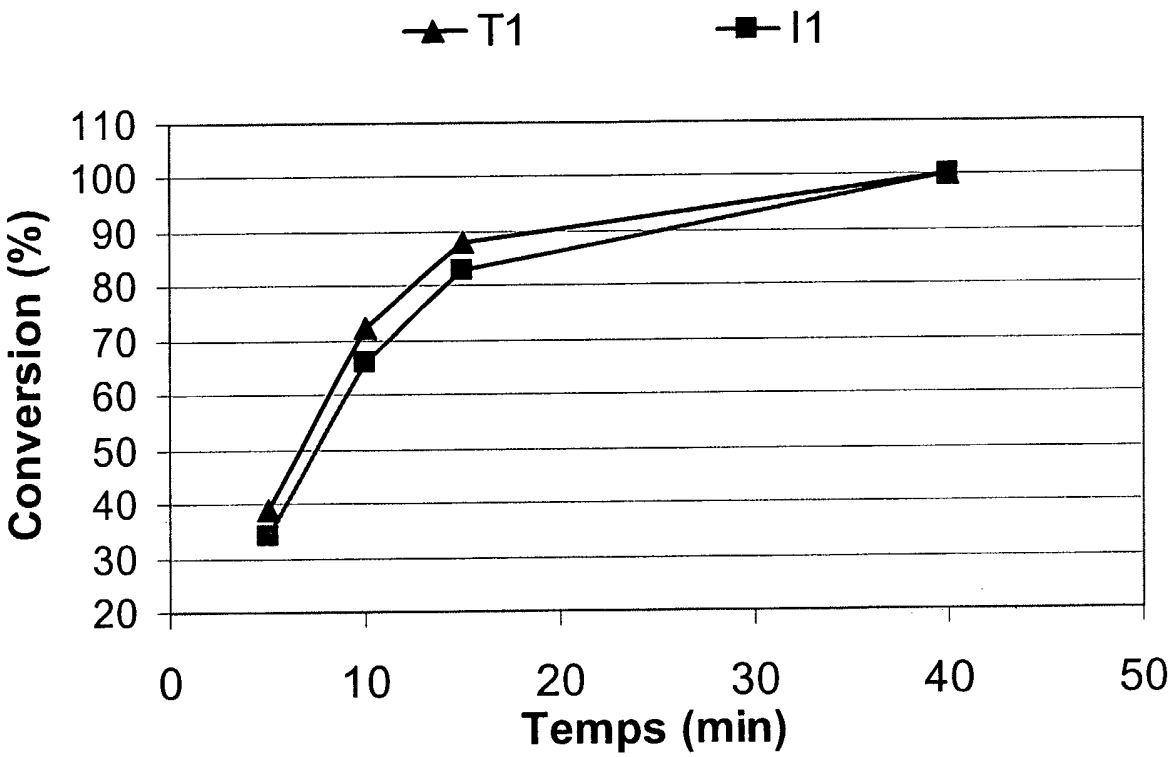

T1
I1
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
Conversion (%)
0
10
20
30
40
50
Temps (min)

Fig. 2

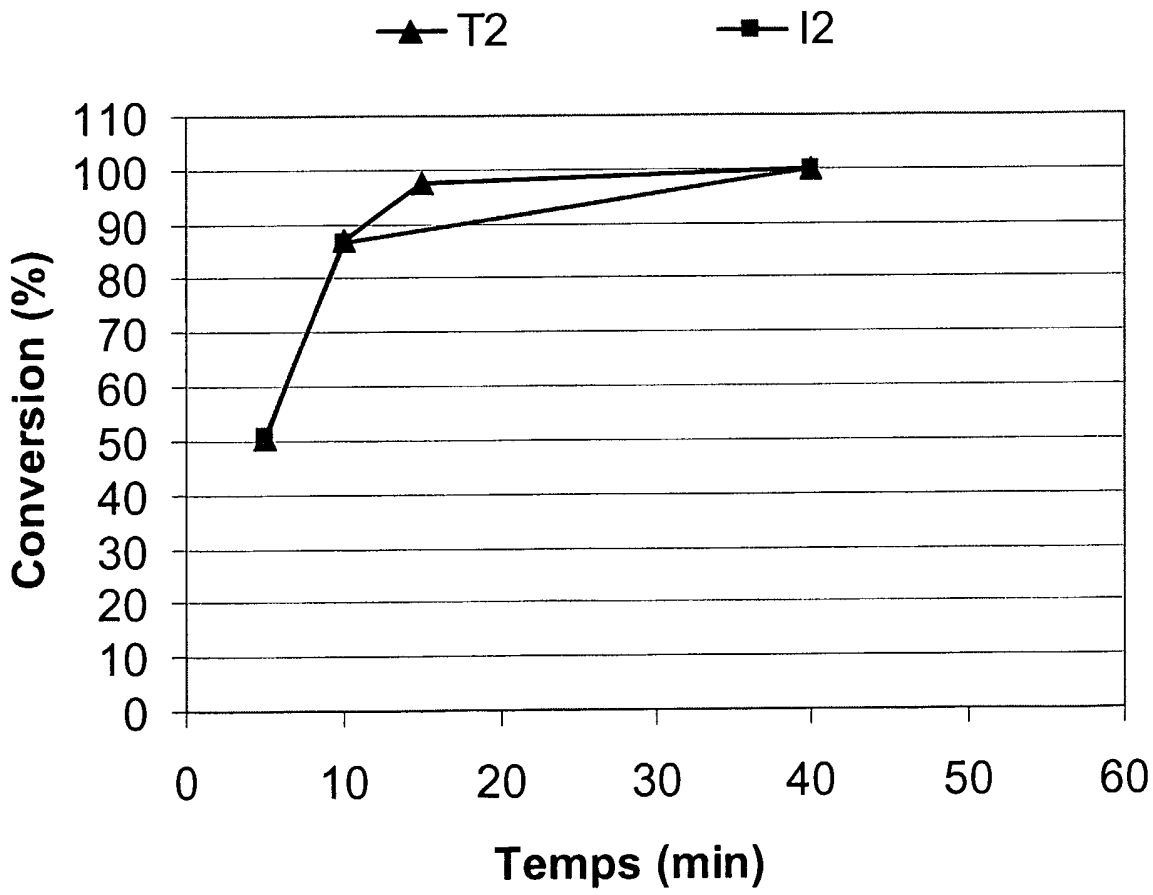

T2
I2
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Conversion (%)
0
10
20
30
40
50
60
Temps (min)

Fig. 3

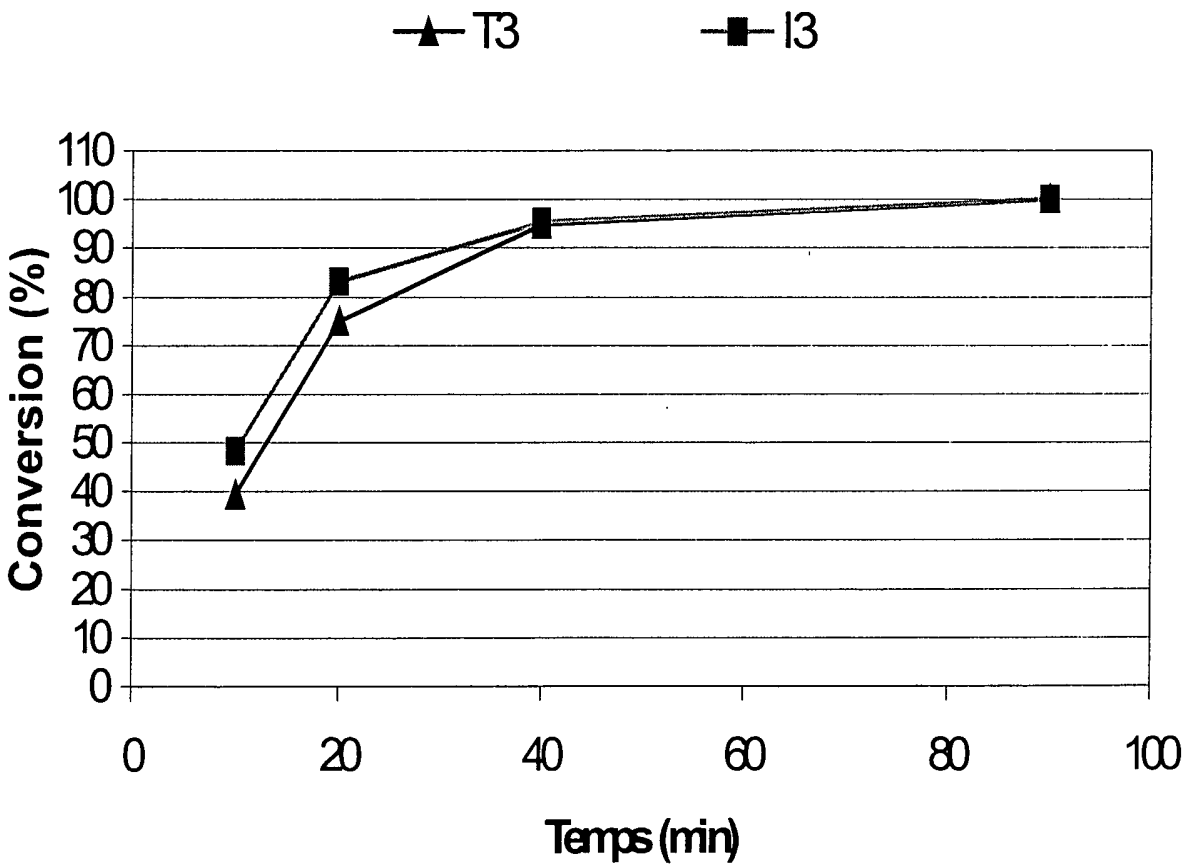

T3
I3
Conversion (%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
Temps (min)

Fig. 4

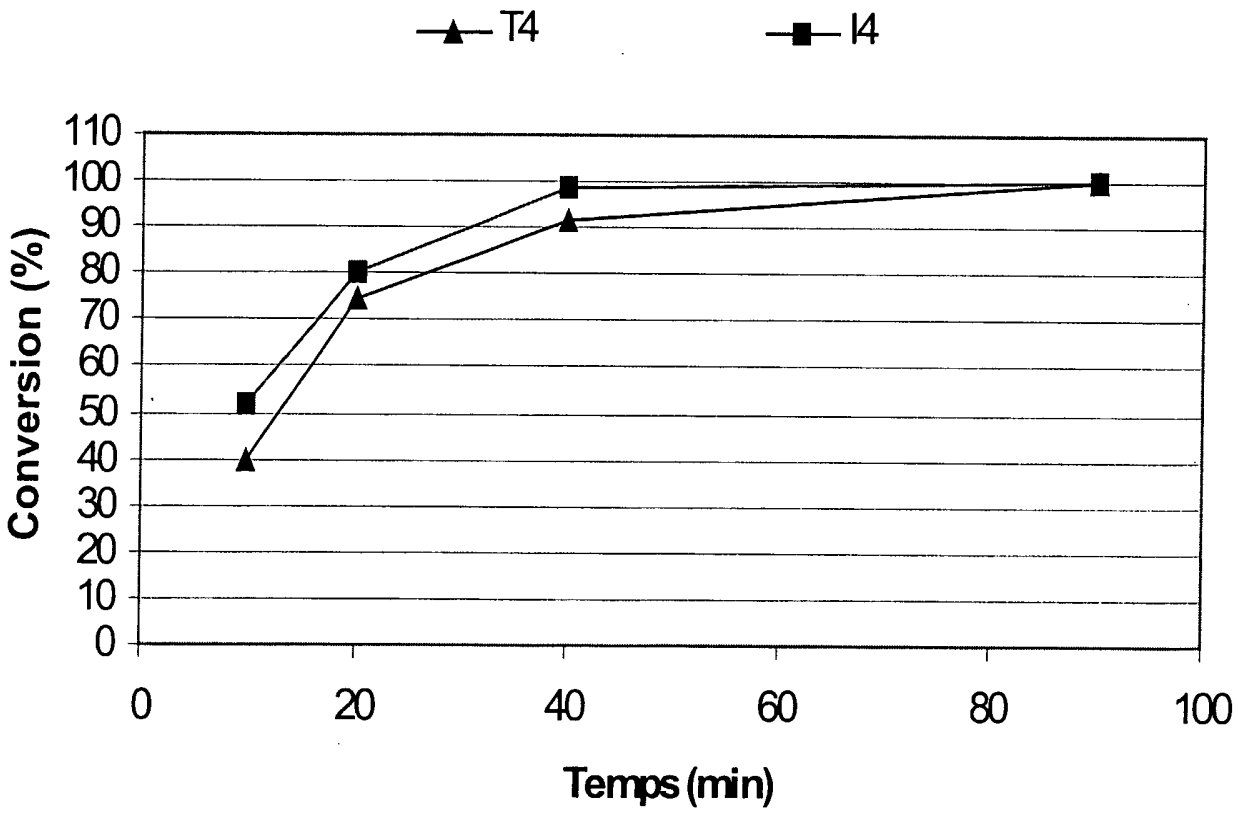

T4
I4
Conversion (%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
Temps (min)

Fig. 5

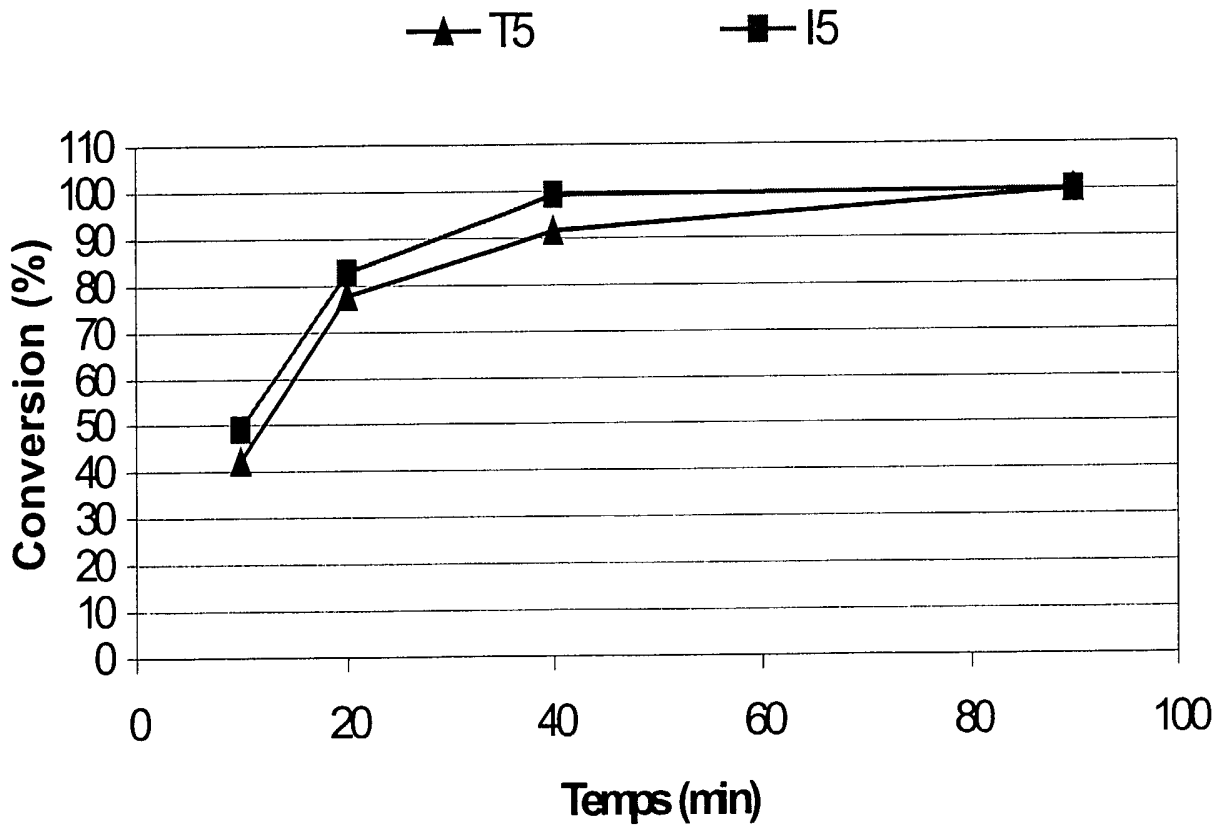
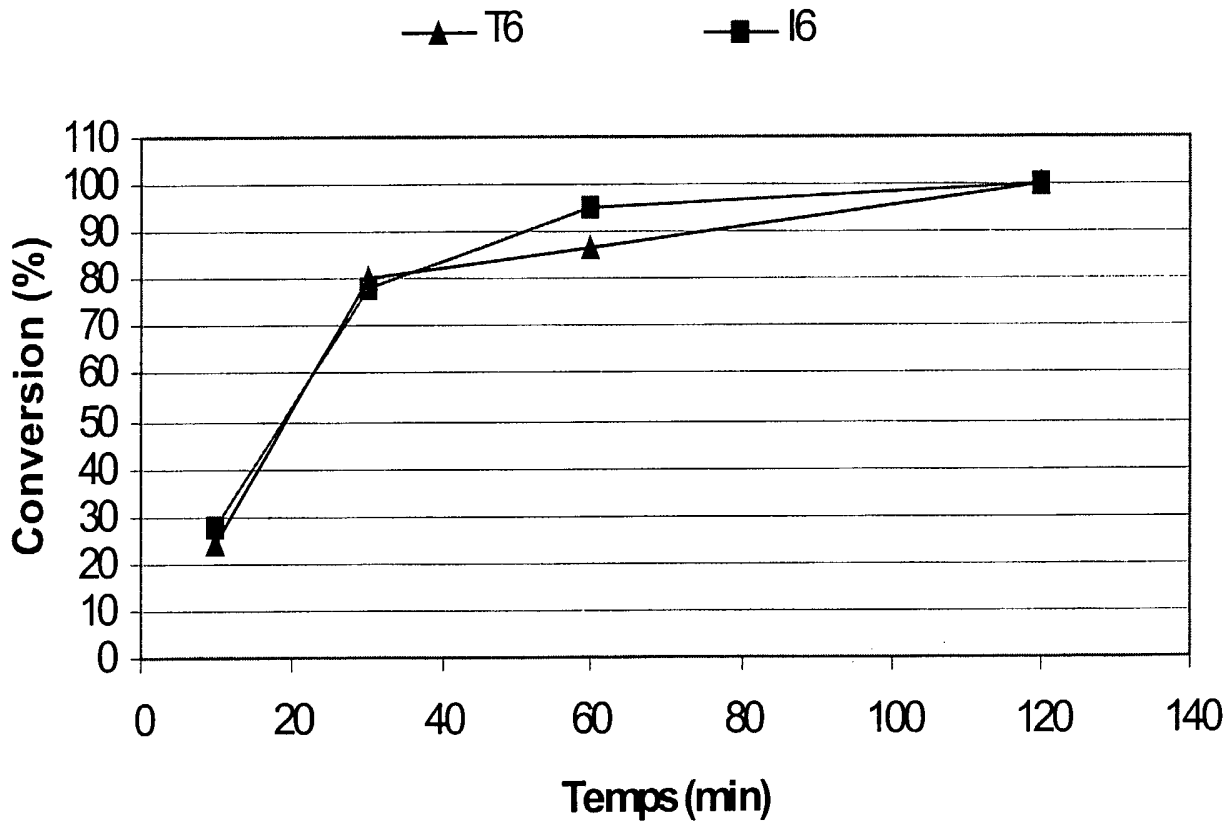

T5
I5
Conversion (%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
Temps (min)

Fig. 6


T6
I6
Conversion (%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Temps (min)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F36/06 C08F136/06

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 350 833 B1 (OSMAN AKHTAR ET AL) 26 February 2002 (2002-02-26) column 2, line 11 - line 65 column 3, line 27 - line 30 column 5, line 30 - line 43 column 6, line 29 - line 38 column 7, line 13 - line 23 example 1 claims 1-8	1-17
A	WO 02/38636 A (MICHELIN RECH TECH ;MICHELIN SOC TECH (FR); LAUBRY PHILIPPE (FR)) 16 May 2002 (2002-05-16) page 3, line 6 - line 20 page 5, line 23 - page 6, line 8 page 7, line 9 - line 17	1-17

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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 citation 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 March 2004	26/03/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Denis, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12845

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 277 (C-199), 9 December 1983 (1983-12-09) & JP 58 154705 A (ASAHI KASEI KOGYO KK), 14 September 1983 (1983-09-14) abstract -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/12845

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6350833 B1	26-02-2002	DE 19919870 A1	02-11-2000
		CA 2306725 A1	30-10-2000
		EP 1048675 A1	02-11-2000
		JP 2000327703 A	28-11-2000
WO 0238636 A	16-05-2002	AU 1700602 A	21-05-2002
		BR 0115238 A	17-02-2004
		CA 2427984 A1	16-05-2002
		WO 0238636 A1	16-05-2002
		EP 1355960 A1	29-10-2003
		US 2004009870 A1	15-01-2004
JP 58154705 A	14-09-1983	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/EP 03/12845

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F36/06 C08F136/06

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 350 833 B1 (OSMAN AKHTAR ET AL) 26 février 2002 (2002-02-26) colonne 2, ligne 11 - ligne 65 colonne 3, ligne 27 - ligne 30 colonne 5, ligne 30 - ligne 43 colonne 6, ligne 29 - ligne 38 colonne 7, ligne 13 - ligne 23 exemple 1 revendications 1-8 -----	1-17
A	WO 02/38636 A (MICHELIN RECH TECH ;MICHELIN SOC TECH (FR); LAUBRY PHILIPPE (FR)) 16 mai 2002 (2002-05-16) page 3, ligne 6 - ligne 20 page 5, ligne 23 - page 6, ligne 8 page 7, ligne 9 - ligne 17 ----- -/--	1-17

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle 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'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée 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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
17 mars 2004	26/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Denis, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/EP 03/12845

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 277 (C-199), 9 décembre 1983 (1983-12-09) & JP 58 154705 A (ASAHI KASEI KOGYO KK), 14 septembre 1983 (1983-09-14) abrégé -----	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/EP 03/12845

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6350833	B1	26-02-2002	DE	19919870 A1	02-11-2000
			CA	2306725 A1	30-10-2000
			EP	1048675 A1	02-11-2000
			JP	2000327703 A	28-11-2000
WO 0238636	A	16-05-2002	AU	1700602 A	21-05-2002
			BR	0115238 A	17-02-2004
			CA	2427984 A1	16-05-2002
			WO	0238636 A1	16-05-2002
			EP	1355960 A1	29-10-2003
			US	2004009870 A1	15-01-2004
JP 58154705	A	14-09-1983	AUCUN		