

Brevet N°

85818

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 20 mars 1985

Titre délivré : 12 DEC. 1985



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A. (1)
TOUR AURORE - Place des Reflets, à F-92080 PARIS LA DEFENSE -
Cédex 5, France, représentée par Monsieur Jacques de Muyser, (2)
agissant en qualité de mandataire
dépose(nt) ce vingt mars 1900 quatre-vingt-cinq (3)
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Copolymères à blocs et un procédé pour leur fabrication". (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de MAZINGARBE le 31 janvier 1985
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. 2 planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le 20 mars 1985
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
- François CANSELL, 22, rue Armand CARREL, F-93100 MONTREUIL, France (5)
- Michel FONTANILLE, 3 Bis rue des Coutures, F-95160 MONMORENCY, France
- Alain SIOVE, 3, rue Alfred De Vigny, F-92400 COURBEVOIE, France

revendiqué(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet déposée(s) en (7) France
le 28 mars 1984 (No. 84/04.824) (8)

au nom de la déposante (9)
domicile
élit(élient) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, bld. Royal (10)
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à // mois. (11)
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

20 mars 1985

à 15 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

A 62007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu représenté par : agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) nom et adresse — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 12 ou 18 mois.

R 3-5

Déclaration du Titulaire

du brevet d'invention No 85.818 du 20 mars 1985
au nom de: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A.

pour: " Copolymères à blocs et un procédé pour leur fabrication."

La présente déclaration est destinée à servir de

NOTICE CORRECTIVE

des documents descriptifs et à être conservée dans le dossier du susdit brevet, aux fins de faire constater les erreurs mentionnées ci-après aux tiers. Copie de la présente déclaration pourra être annexée soit au titre officiel du brevet, soit à toute copie du brevet, soit encore à tout document de priorité.

Luxembourg, le 30 mai 1985

Pour le titulaire
le mandataire

Jacques de Muyser

Lecture rectifiée:

Page 1, ligne 39

lire: " Li/M_t " au lieu de: "Lt/M_t"

Page 5, ligne 19

lire: "selon l'une des revendications 1 et 2," au lieu de: "selon l'une des revendications 1 à 5,"

Page 5, ligne 23

lire: "selon l'une des revendications 1 à 3," au lieu de: "selon l'une des revendications 1 à 6,"

Page 5, ligne 34

lire: " Li/M_t " au lieu de: "Lt/M_t"



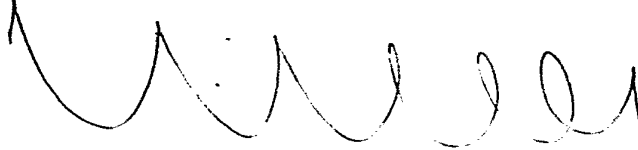
La présente notice rectificative, n'engageant pas la responsabilité du Service de la propriété industrielle,
- 5 JUIN 1985
fut remise le _____

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / *du modèle/d'origine*

En FRANCE

Du 28 mars 1984



Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de: SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S.A.

pour: "Copolymères à blocs et un procédé pour leur fabrication".



La présente invention concerne des copolymères à blocs et un procédé pour leur fabrication.

Un premier objet de la présente invention consiste en des copolymères à blocs comprenant des motifs dérivés d'au moins un diène conjugué D, des motifs dérivés d'au moins un composé aromatique vinylique A, et des motifs dérivés d'au moins une α -oléfine M, leur structure pouvant être représentée par la formule $(A)_a (D)_b (M)_c$, caractérisés en ce que :

- a est supérieur ou égal à 20 et inférieur ou égal à 5000,
- b est supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 10,
- M est le propylène,
- le degré c de copolymérisation du propylène est tel que la masse moléculaire moyenne en nombre du bloc polypropylène soit comprise entre 10 000 et 200 000.
- le bloc polypropylène est constitué par un mélange de triades isotactiques, hétérotactiques et syndiotactiques.

Les composés aromatiques vinyliques à utiliser suivant l'invention sont des composés capables de subir une polymérisation anionique tels que, par exemple, le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinylnaphtalène, le vinyltoluène, la 2-vinylpyrrolidine, la 4-vinylpyrrolidine, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle ou les mélanges de ces substances. Les diènes conjugués à utiliser sont le 1,3-butadiène et les butadiènes substitués tels que l'isoprène, le pipérylène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1-phényl-1,3-butadiène ou les mélanges de ces substances.

Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, le bloc polypropylène du copolymère à blocs selon l'invention est constitué par un mélange de triades polymères isotactiques, hétérotactiques et syndiotactiques. Ce mélange comprend en général de 30 à 60 % de triades isotactiques, de 20 à 35 % de triades hétérotactiques et de 20 à 35 % de triades syndiotactiques.

Un second objet de la présente invention consiste en un procédé de fabrication de copolymères à blocs par polymérisation d'au moins un monomère M choisi parmi les α -oléfines ayant de 3 à 12 atomes de carbone et les mélanges de ces α -oléfines avec l'éthylène, dans au moins un solvant et en présence d'un système catalytique comprenant d'une part un halogénure d'un métal de transition M_t choisi parmi le titane et le vanadium et d'autre part un précurseur organolithien polymère de formule $(A)_a (D)_b Li$, dans laquelle A est au moins un composé aromatique vinylique et D est au moins un diène conjugué, le rapport atomique Lt/M_t est compris entre 1 et 3, caractérisé

en ce que :

- le système catalytique est essentiellement constitué dudit précurseur organolithien polymère et d'un halogénure tétravalent du métal de transition M_t ,
- 5 - a est supérieur ou égal à 20 et inférieur ou égal à 5000,
- b est supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 10,
- la concentration dudit précurseur dans le milieu réactionnel est comprise entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ mole par litre.

10 Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre à une température de 0° à $+100^\circ\text{C}$, sous une pression comprise entre 0,8 bar et 1000 bars environ et en présence d'au moins un solvant hydrocarboné.

Les solvants hydrocarbonés à employer dans le présent procédé sont les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, le xylène et l'éthylbenzène ; les hydrocarbures aliphatiques tels que l'hexane, l'heptane
15 et similaires ; et les hydrocarbures cycloaliphatiques tels que le cyclopentane, le cyclohexane et le méthylcyclohexane. Ces solvants sont inertes et peuvent être employés soit seuls, soit sous forme de mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux. La quantité à utiliser de ces solvants hydrocarbonés est généralement de 1 à 20 parties en poids pour une partie en poids de la
20 totalité des monomères. Ces solvants et les monomères doivent être complètement débarrassés, avant usage, de substances telles que l'eau, l'oxygène, le dioxyde de carbone, certains composés soufrés et les acétylènes, qui détruiraient les initiateurs employés dans le présent procédé et les extrémités actives du polymère en croissance. Suivant un autre mode de mise
25 en oeuvre de l'invention, il est également possible d'obtenir le copolymère à blocs non seulement en solution, mais aussi en suspension dans un solvant, en choisissant convenablement l'ordre d'addition des solvants et des monomères.

Parmi les halogénures de métal de transition entrant dans la
30 composition du système catalytique selon la présente invention, le tétrachlorure de titane, le tétrachlorure de vanadium et leurs mélanges sont préférés.

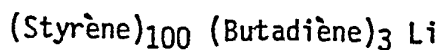
D'autre part la durée de la réaction de polymérisation des monomères M est avantageusement comprise entre 1 et 90 minutes, selon la
35 température choisie et selon la pression choisie.

Compte tenu des réactivités respectives de l'éthylène et de l' α -oléfine en présence du système catalytique considéré, il est préférable que le mélange soumis à polymérisation dans le cadre du procédé selon l'invention comprenne au moins 20 % en moles d' α -oléfine et au plus 80 % en
40 moles d'éthylène.

Les exemples ci-après sont fournis à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

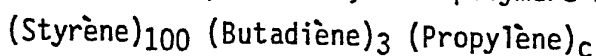
Exemple 1

5 On prépare d'abord un précurseur organolithien polymère de formule :



selon les méthodes bien connues décrites notamment par J.E.L. ROOVERS et S. BYWATER dans Macromolécules 8,3 (1975). On fait réagir ce précurseur dans le toluène avec le tétrachlorure de titane dans un rapport molaire Li/Ti égal à 2. Le précurseur organolithien ainsi formé est ensuite introduit dans un réacteur en verre maintenu sous atmosphère de gaz inerte, en même temps qu'une quantité supplémentaire de toluène telle que la concentration du précurseur dans le milieu soit égale à $6,5 \cdot 10^{-3}$ mole par litre.

15 On introduit du propylène dans le réacteur jusqu'à ce que la pression atteigne 850 millibars et on effectue la polymérisation à la température constante de 20°C pendant 60 minutes. On récupère à l'issue de la réaction, avec un rendement de 280 grammes par heure, par atmosphère et par atome gramme de titane par litre, un copolymère biséquencé de formule :



20 Ce copolymère est analysé :

- d'une part selon la technique de chromatographie par perméation de gel à 140°C dans le 1,2,4 trichlorobenzène au moyen d'un appareil WATERS GPC 200.
- d'autre part selon la technique de spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13, effectuée sur des appareils BRUCKER W.P. 60 D.S. et BRUCKER 250.

25 La masse moléculaire moyenne en nombre de la séquence polypropylène, mesurée par la première technique, est de 30500. La figure 1 représente le spectre obtenu par la seconde technique : ce spectre permet d'identifier sans ambiguïté les différents blocs du copolymère biséquencé et de déterminer que le bloc polypropylène comprend 46 % de triades isotactiques, 27 % de triades hétérotactiques et 27 % de triades syndiotactiques.

Exemple 2

35 En utilisant le même système catalytique que dans l'exemple précédent, à raison de $3 \cdot 10^{-3}$ mole de précurseur par litre, on introduit dans le réacteur jusqu'à une pression de 850 millibars un mélange gazeux constitué de 80 % en moles de propylène et de 20 % en moles d'éthylène. On effectue la copolymérisation de ces monomères à la température constante de 20°C et pendant 60 minutes. On récupère à l'issue de la réaction, avec un rendement

de 665 grammes par heure, par atmosphère et par atome-gramme de titane par litre, un copolymère triséquencé que l'on analyse selon les mêmes techniques qu'à l'exemple 1. Le spectre de chromatographie par perméation de gel permet d'établir que la séquence poly-(éthylène, copropylène) a une masse moléculaire moyenne en nombre de 70600 et qu'elle comprend 50 % en moles de motifs dérivés d'éthylène et 50 % en moles de motifs dérivés du propylène. La figure 2 représente le spectre de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 effectué sur le copolymère triséquencé obtenu.



REVENDEICATIONS

1. Copolymères à blocs comprenant des motifs dérivés d'au moins un diène conjugué D, des motifs dérivés d'au moins un composé aromatique vinylique A, et des motifs dérivés d'au moins une α -oléfine M, leur structure
5 pouvant être représentée par la formule $(A)_a (D)_b (M)_c$, caractérisés en ce que :

- a est supérieur ou égal à 20 et inférieur ou égal à 5000,
- b est supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 10,
- M est le propylène,
- 10 - le degré c de copolymérisation du propylène est tel que la masse moléculaire moyenne en nombre du bloc polypropylène soit comprise entre 10 000 et 200 000.
- le bloc polypropylène est constitué par un mélange de triades isotactiques, hétérotactiques et syndiotactiques.

15 2. Copolymères à blocs selon la revendication 1, caractérisés en ce que le mélange constituant le bloc $(M)_c$ comprend de 30 à 60 % de triades isotactiques, de 20 à 35 % de triades hétérotactiques et de 20 à 35 % de triades syndiotactiques.

20 3. Copolymères à blocs selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que le composé aromatique vinylique est choisi parmi le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinylnaphtalène, le vinyltoluène et leurs mélanges.

25 4. Copolymères à blocs selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisés en ce que le diène conjugué est choisi parmi le 1,3-butadiène, l'isoprène, le pipérylène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1-phényl-1,3-butadiène et leurs mélanges.

30 5. Procédé de fabrication de copolymères à blocs par polymérisation d'au moins un monomère M choisi parmi les α -oléfines ayant de 3 à 12 atomes de carbone et les mélanges de ces α -oléfines avec l'éthylène, dans au moins un solvant et en présence d'un système catalytique comprenant d'une
35 part un halogénure d'un métal de transition M_t choisi parmi le titane et le vanadium et d'autre part un précurseur organolithien polymère de formule $(A)_a (D)_b Li$, dans laquelle A est au moins un composé aromatique vinylique et D est au moins un diène conjugué, le rapport atomique Lt/M_t est compris entre 1 et 3, caractérisé en ce que :

- le système catalytique est essentiellement constitué dudit précurseur organolithien polymère et d'un halogénure tétravalent du métal de transition M_t ,

- a est supérieur ou égal à 20 et inférieur ou égal à 5000,
- b est supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 10,
- la concentration dudit précurseur dans le milieu réactionnel est comprise entre 2.10^{-3} et 5.10^{-2} mole par litre.

5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la pression de réaction est comprise entre 0,8 bar et 1000 bars.

7. Procédé selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que la température de réaction est comprise entre 0° et $+100^{\circ}\text{C}$.

10 8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et cycloaliphatiques.

9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que le solvant est utilisé à raison de 1 à 20 parties en poids pour une partie en poids de la totalité des monomères.

15 10. Procédé selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que le monomère M est un mélange comprenant au moins 20 % en moles d' α -oléfinés et au plus 80 % en moles d'éthylène.

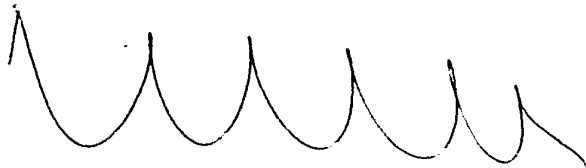


FIGURE 1

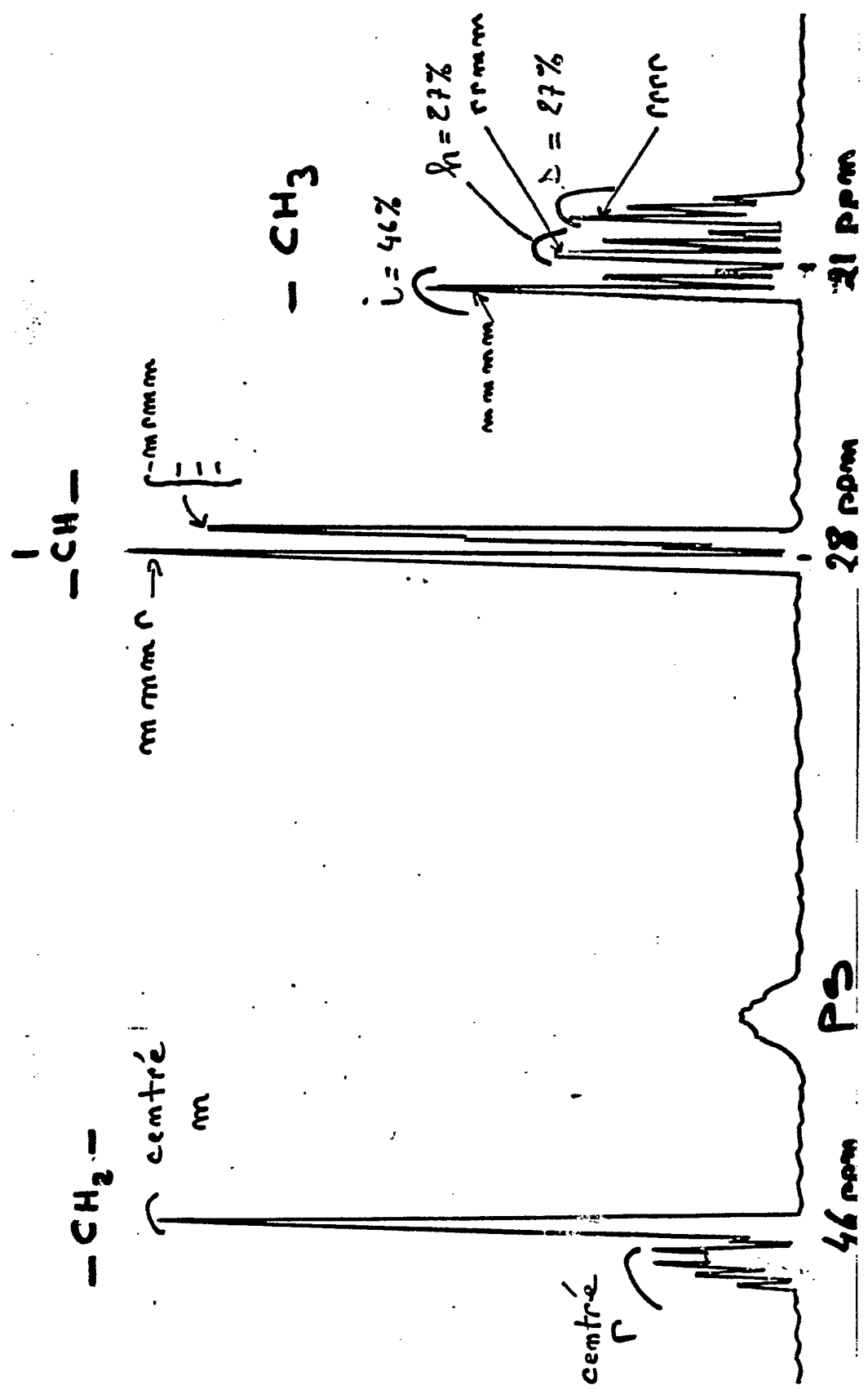
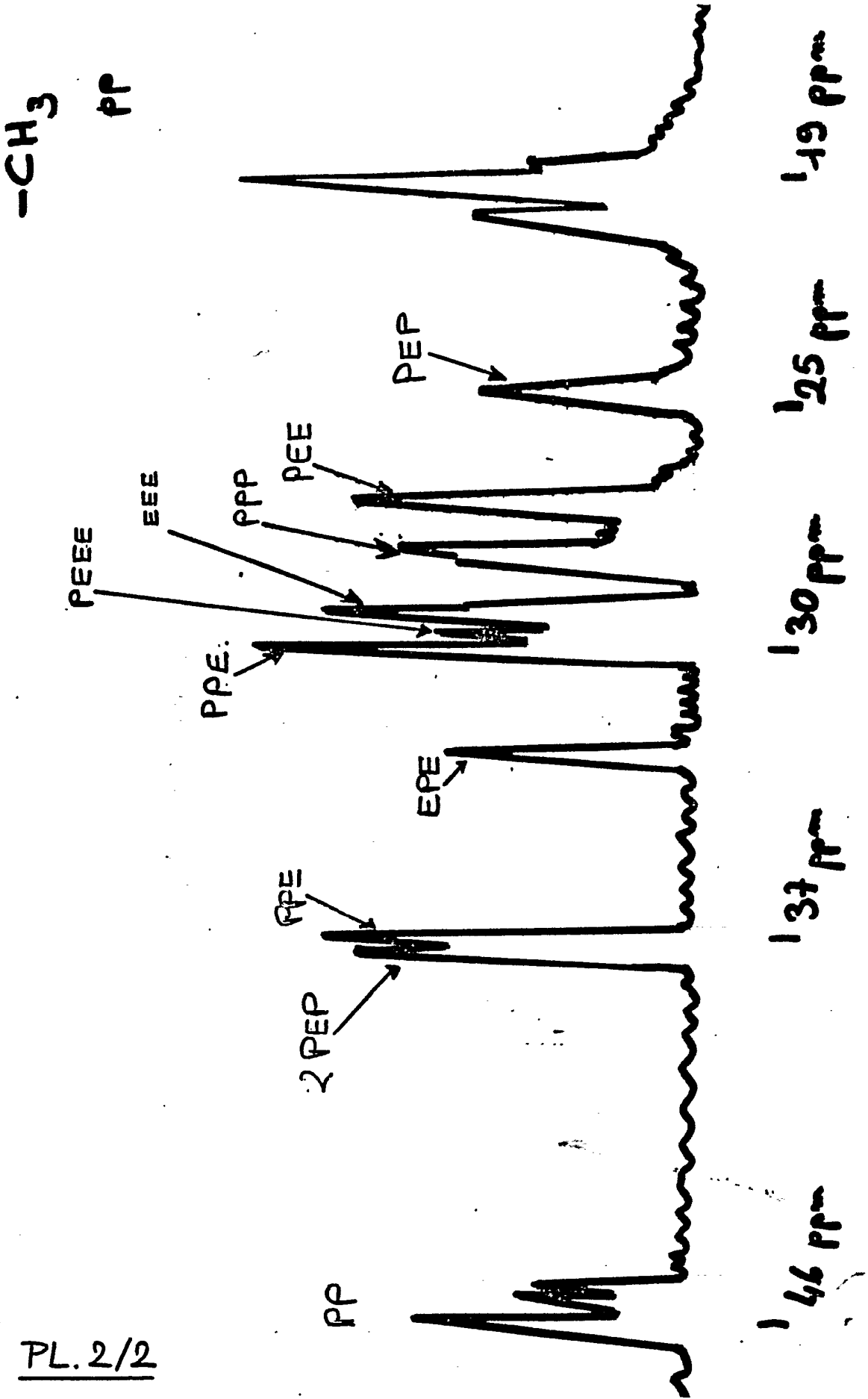


FIGURE 2



PL. 2/2