

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 08185

(54) Procédé pour préparer des polymères difonctionnels.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 F 4/48, 12/04, 36/04 // C 07 F 1/02.

(22) Date de dépôt..... 24 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RDA, 29 août 1980, n°s WPC 08F/223 582 et WPC 08F/223 583.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 9 du 5-3-1982.

(71) Déposant : Société dite : CHEMOPETROL KONCERNOVA UCELOVA ORGANISACE VYZ-
KUMNY USTAV SYNTETICKEHO KAUCUKU, résidant en Tchécoslovaquie.

(72) Invention de : E. Anton, V. Griehl, H.-P. Schulz, D. Stubenrauch, O. Seyček, M. Sufčák, A.
Pleska et J. Čermák.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bonnet-Thirion et G. Foldés,
95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour préparer des polymères "vivants" difonctionnels par polymérisation anioniques de diènes conjugués et/ou de composés aromatiques vinyl-substitués avec des composés dilithiés comme amorceurs.

5 On utilise en particulier des polymères de ce type dans la synthèse de polymères ayant des groupes fonctionnels terminaux et pour préparer des polymères A-B-A. Ces polymères ont un poids moléculaire choisi au préalable et une distribution étroite du poids moléculaire.

10 On a précédemment décrit la préparation de tels polymères par polymérisation anionique en présence de composés organo-dilithiés dans des conditions réactionnelles comprenant un ajustement stoechiométrique (Faserforschung und Textiltechnik 25 (1974), 5, p 191, brevet US N° 3 135 716, demande de brevet
15 publiée DT n° 2 425 924 et brevet US n° 296 775).

Pour préparer des polymères "vivants" difonctionnels monodispersés, il est nécessaire d'effectuer la polymérisation sans terminaison de chaîne et d'utiliser des amorceurs dilithiés solubles. Le procédé idéal pour préparer des polymères
20 difonctionnels ayant une distribution étroite du poids moléculaire consiste en une polymérisation anionique homogène en présence d'amorceurs organo-dilithiés dans des solvants non polaires. En règle les amorceurs lithiés difonctionnels ont une solubilité très limitée dans les hydrocarbures. Dans de
25 nombreux brevets, on présente comme amorceurs les mieux appropriés, des produits d'addition dilithiés de diènes conjugués, en particulier de butadiène-1,3, d'isoprène et de diméthyl-2,3 butadiène-1,3 comportant 1 à 7 motifs monomères par molécule.
(Brevet DT n° 1 169 674, demande de brevet examinée DT n°
30 1 170 645 et brevet DL n° 99 170).

Pour préparer ces produits d'addition à métal alcalin, il est nécessaire que le milieu réactionnel contienne un solvant polaire, par exemple un éther ou une amine, car la préparation dans des solvants ayant une faible constante diélectrique est
35 impossible. Pour obtenir des rendements raisonnables en composés organo-dilithiés, on utilise au moins la quantité stoechiométrique d'éther par rapport à la quantité de lithium métallique. Ceci assure également la solubilité de l'amorceur. Si on effectue la polymérisation en présence de ces solutions conte-

nant un éther, les activités de l'amorceur et du polymère sont réduites par décomposition par l'éther, si bien que la stabilité des composés dilithiés est limitée lorsqu'ils sont présents dans des solvants polaires (demande de brevet publiée DT n° 5 2 003 384, brevet US n° 3 388 178 et Liebigs Ann. Chem. 747 (1971), pp. 70-83).

Donc dans les procédés connus on remplace partiellement ou totalement l'éther par un solvant non polaire avant la polymérisation. (Brevets US n° 3 377 404 et n° 3 388 178, demande de brevet examinée DT n° 1 768 188 et demande de brevet publiée DT n° 1 817 479).

Dans les conditions que nécessite le remplacement partiel de l'éther, il se produit une désactivation de l'amorceur par réaction avec l'éther. Donc les solutions obtenues contiennent 15 des composés monolithiés et dilithiés ainsi que des molécules inactives de l'amorceur. On ne peut pas préparer avec ces amorceurs des polymères bien définis ayant deux groupes fonctionnels terminaux ni des copolymères séquencés de type A-B-A.

Le remplacement du solvant par un solvant différent 20 accroît les coûts de production. Ces solutions sont également très visqueuses et contiennent un tant soit peu de produits non dissous. Ceci constitue un inconvénient lors de l'emploi comme amorceur dans la polymérisation anionique homogène de diènes conjugués ou de monomères aromatiques vinyl-substitués 25 (demande de brevet publiée DT n° 2 148 147).

Pour maintenir l'amorceur soluble, on allonge sa chaîne moléculaire par addition d'une quantité suffisante d'un diène conjugué au composé organo-dilithié. Ces amorceurs ont un poids moléculaire relativement élevé et une faible concentration en 30 sites actifs ce qui limite leur emploi dans la synthèse des polymères de bas poids moléculaire. Egalement l'addition lors de la synthèse de l'amorceur d'éthers aryl-alkyliques, d'éthers diaryliques et d'amines tertiaires ayant un faible pouvoir de solvatation ou le remplacement du solvant, sont coûteux. De 35 plus il est difficile de séparer l'éther ou l'amine à point d'ébullition élevé du produit final.

Tous les procédés connus nécessitent également une durée réactionnelle importante pour préparer les dilithio-oligodiènes ou pour séparer l'éther. D'autres inconvénients sont les tem-

pératures réactionnelles basses et la nécessité de disperser le lithium en particules suffisamment fines pour obtenir une rotation satisfaisante du lithium.

Selon l'état actuel de l'art, on doit ajouter des hydrocarbures aromatiques polycycliques tels que le naphthalène utilisés comme promoteurs, en des quantités élevées correspondant à la quantité de lithium utilisée. Ceci a un effet négatif sur l'applicabilité de l'amorceur.

L'invention a pour objets la polymérisation de diènes conjugués et/ou de monomères aromatiques vinyliques en présence d'amorceurs dilithiés pour produire des polymères difonctionnels "vivants" ayant deux groupes fonctionnels terminaux avec une distribution étroite du poids moléculaire que l'on peut de plus fonctionnaliser en polymères téléchéliques ou utiliser pour la préparation de polymères séquencés A-B-A ;

un nouveau procédé ne présentant pas les inconvénients précités, par exemple la diminution de l'activité de l'amorceur par décomposition par l'éther ou la nécessité de remplacer l'éther par un solvant différent mais non polaire ;

un procédé amélioré de synthèse d'un amorceur selon une réaction simple en un seul stade de durée brève et effectuée à une température réactionnelle relativement élevée par rapport aux procédés connus ; et

un procédé produisant des rendements élevés en amorceurs très concentrés résistant à la décomposition.

La demanderesse a découvert que l'on peut préparer ces polymères difonctionnels "vivants" de diènes par polymérisation anionique en présence d'amorceurs de polymérisation organo-dilithiés à base de diènes conjugués substitués ou non substitués. Les amorceurs comportent 1 à 6 motifs monomères par molécule. Les monomères que l'on peut utiliser pour préparer les polymères à terminaisons réactives comprennent le butadiène-1,3 ou l'isoprène qui illustrent la famille des diènes ayant 4 à 12 atomes de carbone par molécule ou des monomères aromatiques vinyliques, par exemple le styrène ou l' α -méthylstyrène.

On prépare les polymères à terminaisons réactives par contact du monomère ou des monomères que l'on désire polymériser avec un amorceur de polymérisation organo-dilithié. On

prépare cet amorceur de polymérisation organo-dilithié par réaction pendant au moins une heure d'un diène conjugué dont la molécule contient 4 à 12 atomes de carbone avec 0,5 à 2,0 atomes-grammes de lithium par mole de diène. Ce diène conjugué 5 peut être substitué et les diènes les mieux appropriés sont le butadiène-1,3, l'isoprène ou le diméthyl-2,3 butadiène-1,3.

On prépare l'amorceur en présence de 0,005 à 0,125 mole d'un composé aromatique polycyclique utilisé comme promoteur, choisi de préférence parmi le naphthalène, l'anthracène, le 10 diphényle ou le stilbène, par équivalent de lithium.

On prépare l'amorceur dans 5 à 10 moles d'un mélange de solvants composé de 70 à 95 % en volume de toluène, de benzène, d'éther éthylique ou d'éther méthyltertiobutylique et 5 à 30 % en volume de tétrahydrofuranne. On prépare l'initiateur à une 15 température comprise entre 243 et 323 K, de préférence entre 283 et 303 K. Les produits d'addition dilithiés obtenus contiennent 1 à 6 motifs monomères par molécule et sont complètement solubles dans le mélange de solvants précité.

La conversion du lithium est de 80 à 90 % par rapport au 20 lithium métallique utilisé. Le lithium transformé est à 90-95% sous forme d'une liaison C-Li qui a une activité polymérisante. Les solutions ont une concentration de 1,6 à 2,6 atomes-grammes de lithium par litre et on peut les conserver pendant 2 à 8 semaines sans qu'on observe de baisse de l'activité d' 25 amorçage, à condition d'effectuer cette conservation à une température inférieure à 278 K et sous atmosphère inerte.

La quantité de solvants n'a pas de limitation stricte. Cependant, pour obtenir une concentration élevée des composés dilithiés, et une bonne solubilité, on doit utiliser 5 à 10 mo- 30 les du mélange solvant par mole de diène. La concentration élevée en lithium et la faible proportion de solvant polaire dans la solution d'amorceur réduisent au minimum la quantité de solvant polaire dans le système de polymérisation si bien qu'on n'observe pas de baisse de l'activité du polymère par suite 35 de réactions secondaires avec l'éther.

Les monomères que l'on peut polymériser en présence de ces solutions d'amorceur, sont des diènes conjugués tels que le butadiène-1,3, l'isoprène, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 et l'hexadiène-1,3, ainsi que des composés aromatiques vinyl-

substitués comme le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyl-1 naphthalène et le vinyl-2 naphthalène.

On effectue la polymérisation dans les conditions connues de la polymérisation anionique avec des amorceurs organiques 5 à métal alcalin. On peut utiliser comme solvants de polymérisation des hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques tels que le benzène, le toluène, l'hexane normal, l'heptane normal, le cyclohexane et/ou leurs mélanges ainsi que des fractions d'essence. On peut effectuer la polymérisa- 10 tion entre 198 et 423 K, de préférence entre 263 et 323 K, à la pression atmosphérique ou sous pression élevée.

En présence de produits d'addition dilithiés oligomères de diènes, comme amorceurs de polymérisation, la réaction de polymérisation démarre pratiquement immédiatement et la durée 15 de polymérisation est comprise entre 1 et 3 heures. La quantité d'amorceur que l'on utilise dépend du poids moléculaire désiré du polymère car cette polymérisation est stoechiométrique. On peut préparer des homopolymères ou des copolymères ayant un poids moléculaire élevé, par exemple de 200 000, ou 20 un poids moléculaire très faible, par exemple de 1000 à 10 000.

Les groupes terminaux réactifs C-Li des polymères "vivants" qui résultent de cette polymérisation, peuvent être fonctionnalisés selon des procédés connus par réaction avec des agents électrophiles formant un groupe terminal. Ces 25 agents sont le dioxyde de carbone, un oxyde d'alkylène l'épichlorhydrine ou le γ -butyrolactone, etc. Ces réactions forment des polymères téléchéliques ayant un groupe fonctionnel terminal à chaque extrémité de la chaîne moléculaire. Un autre emploi des polymères "vivants" est la préparation de polymères 30 séquencés A-B-A.

Selon l'invention on peut préparer à partir de lithium et de diènes-1,3 des solutions stables concentrées de composés organo-dilithiés présentant une grande activité d'amorçage. On prépare les produits d'addition dilithiés de diènes 35 à partir de matières premières qu'il est facile de se procurer et qui sont relativement peu coûteuses. On peut utiliser des morceaux de lithium. La quantité de promoteur utilisée est réduite. La durée de réaction lors de la préparation de l'amorceur est plus faible que dans les procédés connus. La tem-

pérature est relativement élevée et on obtient de bons rendements.

On peut effectuer une polymérisation anionique homogène directement dans des hydrocarbures sans devoir au préalable
5 effectuer un remplacement de solvant dans la solution d'amorceur. Lors de la polymérisation, on n'observe pas de rupture de chaîne par réaction des centres actifs avec les éthers. Ceci permet de préparer des polymères téléchéliques ayant une fonctionnalité élevée.

10 L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur muni d'un mélangeur, d'un thermomètre, d'une enveloppe et d'une ampoule à robinet, contenant une
15 atmosphère d'argon, on introduit 23,10 g de morceaux de lithium, 28,16 g de naphthalène, 935 ml de toluène et 165 ml de tétrahydrofuranne. En deux heures on ajoute à ce mélange goutte à goutte et en mélangeant, 149,6 g d'isoprène dissous dans 468 ml de toluène et 82 ml de tétrahydrofuranne. La réaction
20 démarre immédiatement. Lorsque la réaction est achevée, on sépare par filtration le lithium n'ayant pas réagi. La température de réaction est de 298 K. La concentration du lithium dans la solution d'amorceur ainsi préparée est de 1,8 équivalent-gramme par litre ce qui correspond à une conversion du
25 lithium de 90 %. L'activité (teneur en liaisons lithium-carbone) est de 96 %. Dans cette réaction, il se forme de l'oligo-isoprényl-dilithium.

Dans un second stade, on dissout 1,233 mole d'oligo-isoprényl-dilithium sous forme de la solution indiquée, dans
30 8,55 l de toluène dans un réacteur de polymérisation contenant une atmosphère d'argon et muni d'un mélangeur, d'un régulateur de température et d'une enveloppe. On ajoute à ce mélange 3,1 kg de butadiène par fractions en deux heures. On maintient la température à 283 K et la pression est suffisante pour que
35 toutes les matières soient à l'état liquide. Lorsque l'addition de butadiène est achevée, on mélange pendant encore 0,5 heure puis on termine par addition de dioxyde de carbone. On transforme les carboxylates formés avec de l'acide chlorhydrique gazeux en acide polybutadiènedicarbonique, on précipite

cet acide par le méthanol et on sèche sous vide à 323 K.

On détermine le poids moléculaire du polymère par tonométrie dans de la méthyléthylcétone et il correspond à la valeur théorique de 2 500. On détermine la teneur en carboxyle par titrage avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium et on obtient une valeur de 3,53 % qui correspond à une fonctionnalité de 1,96.

EXEMPLE 2

Dans un réacteur semblable à celui de l'exemple 1, on introduit 18,82 g de copeaux de lithium, 22,94 g de naphthalène, 650 ml d'éther éthylique et 280 ml de tétrahydrofuranne. En 2 heures à la température de 293 K, on mélange par addition goutte à goutte 122 g d'isoprène dissous dans 330 ml d'éther éthylique et 140 ml de tétrahydrofuranne. Les autres conditions sont les mêmes que dans l'exemple 1. La conversion du lithium est de 80 %, la concentration du lithium est de 1,48 équivalent-gramme par litre et l'activité est de 95,4 %.

On mélange cette solution de 1,035 mole d'oligo-isoprényldilithium dans 1,4 l d'un mélange d'éther éthylique et de tétrahydrofuranne avec 9,9 l d'hexane normal puis on ajoute, goutte à goutte en 2 heures, 2,6 kg de butadiène. On maintient la température à 288 K et on opère à la même pression que dans l'exemple 1. Lorsque la polymérisation est achevée, on fonctionnalise le polymère avec de l'oxyde d'éthylène et on hydrolyse par l'eau.

Le polymère séparé présente un poids moléculaire, déterminé par tonométrie, de 3000 et une teneur en hydroxyle de 1,09 % ce qui correspond à une fonctionnalité de 1,93.

EXEMPLE 3

En deux heures à la température de 298 K, on ajoute goutte à goutte 607 g de butadiène liquide à un mélange de 4,5 litres d'éther méthyltertiobutylique, 1,5 l de tétrahydrofuranne, 84 g de copeaux de lithium et 102,4 g de naphthalène. Lorsque la réaction est achevée, on sépare par filtration le lithium n'ayant pas réagi. La conversion du lithium est de 88,7 %, l'activité est de 97,6 % et la solution contient 1,75 atome-gramme de lithium par litre.

On utilise pour la polymérisation du butadiène, 0,5 l de cette solution contenant 6,11 g de lithium actif. On intro-

duit la solution d'amorceur dans un réacteur de polymérisation, on ajoute 3,4 l de toluène et on mélange goutte à goutte 880 g de butadiène en deux heures à 283 K. On fonctionnalise le polymère obtenu avec de l'oxyde d'éthylène à 268 K. On hydrolyse
5 le gel formé avec une solution aqueuse de chlorure d'ammonium stabilisée avec 1% d'Ionol. On sépare avec un centrifugeur la solution de polymère constituée de la phase organique et on évapore les solvants du polymère avec un évaporateur rotatif sous vide.

10 Le polymère séparé à un poids moléculaire de 2 100 (valeur théorique 2000), une teneur en hydroxyle de 1,59 % et une fonctionnalité de 1,97.

REVENDICATION

Procédé pour préparer des polymères difonctionnels "vivants" par polymérisation anionique de diènes conjugués et/ 5 ou de composés aromatiques vinyl-substitués en présence de composés organo-dilithiés comme amorceurs, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser comme amorceurs des produits d'addition dilithiés de diènes conjugués ayant 4 à 12 atomes de carbone par molécule de monomère, de préférence le butadiène-1,3, 10 l'isoprène ou le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, ces produits d'addition comportant 1 à 6 motifs monomères par molécule et étant préparés par réaction en phase liquide pendant au moins une heure du diène avec 0,5 à 2 atomes-grammes de lithium, de préférence sous forme de morceaux ou de copeaux, par mole de 15 diène, dans 5 à 10 moles d'un mélange constitué de 70 à 95 % en volume de toluène, de benzène, d'éther éthylique ou d'éther méthyltertiobutylique et de 5 à 30 % en volume de tétrahydrofuranne, cette réaction étant effectuée en présence de 0,005 à 0,125 mole d'un composé aromatique polycyclique par équiva- 20 lent de lithium, ce composé ayant 4 à 12 atomes de carbone par molécule, et étant de préférence le naphthalène, l'antracène, le diphényle ou le stilbène, la réaction étant effectuée à une température de 243 K à 323 K, de préférence de 283 K à 303 K.