

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 06574

(54) Produits de polymérisation greffée et procédé pour leur fabrication.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 F 299/06.

(22) Date de dépôt..... 16 avril 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : CS, 17 avril 1981, n° PV 2942-81.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 14-1-1983.

(71) Déposant : CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED INSTITUTION D'ETAT. — CS.

(72) Invention de : Slavko Hudeček, Ivana Hudečková et Pavel Čefelín.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

L'invention concerne des produits de polymérisation greffée et leur procédé de fabrication.

Par produits de polymérisation greffée, on entend un type de composés à poids moléculaire élevé à molécules ramifiées dans lesquels la chaîne principale est chimiquement différente des chaînes latérales (B. Vollmert : Grundlagen der makromolekularen Chemie, traduction tchèque, Academia, Prague 1970, pages 288 à 300).

De façon connue, on peut fabriquer des produits de polymérisation greffée par différents procédés mais ceux-ci ont un principe commun : on part toujours d'un polymère de base sur lequel on forme des chaînes latérales par polymérisation du deuxième monomère ou par enchaînement direct. L'un des procédés de polymérisation greffée les plus fréquemment utilisés est ce qu'on appelle le transfert de chaîne : on dissout le polymère dans le monomère (par exemple le polyacrylate dans le styrène) et on ajoute un amorceur approprié qui amorce la polymérisation. En pareil cas, la composition du produit final -mélange de produit de polymérisation greffée et de produit d'homopolymérisation- dépend de la constante de transfert. Etant donné que cette constante est habituellement très faible (environ 10^{-5}), le rendement de produit de polymérisation greffée est relativement faible. Toutefois, il existe des cas où la constante de transfert est élevée, plus précisément par suite de la présence d'atomes d'hydrogène relativement labiles au voisinage d'une double liaison, comme par exemple dans le cas du polybutadiène et de ses dérivés.

La polymérisation sur la chaîne principale peut être déclenchée par des rayons X, des rayons gamma etc. et il se forme des radicaux de polymère qui sont en mesure d'amorcer la polymérisation du monomère présent.

Si la molécule de polymère contient des doubles liaisons, on peut éventuellement tirer parti de celles-ci pour la copolymérisation par radicaux comme par exemple dans le cas de la gélatinisation de polyesters insaturés lors de la copolymérisation avec le styrène.

Un autre procédé connu consiste à introduire dans le polymère de base des groupes fonctionnels, par exemple des groupes peroxyde, azo, $-CO_2H$, $-OH$, $-CH_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-CH_2$, $-NCO$, $-COCl$,

-CO.O.CO-, -CH₂O- qui réagissent alors sur le monomère ou l'oligomère qui contient un groupe terminal approprié.

Le produit de polymérisation greffée selon l'invention comprend une chaîne polymère principale formée d'unités monomères choisies dans le groupe comprenant les acrylates, les méthacrylates, l'acrylamide, le styrène et la N-vinylpyrrolidone et des chaînes latérales formées de 10 à 80% en poids d'oligouréthanes à base de diisocyanates aliphatiques, aromatiques et alkylaromatiques et de diols aliphatiques à bas poids moléculaire contenant 2 à 4 atomes de carbone par molécule.

Le procédé de fabrication des produits de polymérisation greffée selon l'invention consiste à préparer synthétiquement à la première étape l'oligouréthane à groupe terminal insaturé que l'on polymérise alors par radicaux, à la deuxième étape, avec un monomère vinylique à bas poids moléculaire choisi dans le groupe qui comprend les acrylates, les méthacrylates, l'acrylamide, le styrène et la N-vinylpyrrolidone.

On a trouvé que, pour fabriquer un produit de polymérisation greffée dont la chaîne principale est formée par polymérisation de monomères vinyliques et qui contient de l'oligouréthane dans les chaînes latérales, on peut, à la première étape, préparer synthétiquement l'oligouréthane à base de diisocyanates aliphatiques, aromatiques et alkylaromatiques et d'un diol à bas poids moléculaire contenant 2 à 4 atomes de carbone et portant un groupe insaturé terminal et ensuite, à la deuxième étape, soumettre ce produit à la polymérisation par radicaux avec un monomère vinylique à bas poids moléculaire choisi dans le groupe qui comprend les acrylates, les méthacrylates, l'acrylamide, le styrène et la N-vinylpyrrolidone. La double liaison terminale est introduite dans l'oligouréthane à la première étape par la présence de 0,03 à 0,25 mole d'un acrylate d'hydroxyalkyle ou d'un méthacrylate d'hydroxy-alkyle comme par exemple l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 5-hydroxy-3-oxapentyle, l'acrylate de 8-hydroxy-3,6-dioxaocyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 5-hydroxy-3-oxapentyle et le méthacrylate de 3-hydroxy-3,6-dioxaocyle par mole du diisocyanate utilisé.

Toutefois, ainsi qu'il résulte de la littérature, la ré-

action du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle sur le diisocyanate conduisait au diuréthane correspondant c'est-à-dire, du point de vue de la polymérisation par radicaux, à un monomère tétrafonctionnel qui réagit lors de la copolymérisation comme un agent de réticulation (S.S Labana : J. Polymer Sci. 6, A-1, 3283 (1968)). De façon analogue, la synthèse du composé tétrafonctionnel est décrite dans le brevet SU 273 424. On a trouvé maintenant que la formation du diuréthane dépend du rapport molaire entre l'acrylate ou méthacrylate d'hydroxy-
10 alkyle et le diisocyanate et que la valeur limite en dessous de laquelle, à côté du monouréthane, il ne se forme que des traces de diuréthane, est de 0,25 mole par mole de diisocyanate. Comme diisocyanates appropriés, on peut utiliser, parmi les aliphatiques, le diisocyanate d'hexaméthylène, par-
15 mi les aromatiques, le diisocyanate de p-phénylène, le diisocyanate de 2,4-tolylène, le diisocyanate de 2,6-tolylène ou leur mélange, le diisocyanate de m-xylène, le diisocyanate de 1,5-naphtylène et parmi les alkylaromatiques, le bis-(4-isocyanatophényl)-méthane et le bis-(4-isocyanatophényl)-éthane.
20 L'oligouréthane bifonctionnel se forme par la réaction de polyaddition en présence de diols à bas poids moléculaire comme l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le 1,4-butanediol et le 3-oxa-1,5-pentanediol.

Pour préparer l'oligouréthane à groupe vinylique, on
25 peut faire tout d'abord réagir le diisocyanate sur l'acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle et après la fin de la réaction, conduire l'addition avec le diol correspondant. Toutefois, on peut aussi conduire la réaction en une seule étape en faisant réagir simultanément sur le diisocyanate les deux composés
30 hydroxylés, c'est-à-dire les composés monohydroxylé et dihydroxylé. Dans les deux cas, l'ester d'hydroxyalkyle joue le rôle d'agent d'arrêt de chaîne et ainsi, le poids moléculaire de l'oligouréthane formé dépend du rapport molaire entre hydroxyester et diisocyanate (outre le degré de conversion)
35 comme on le voit par le tableau I

TABLEAU I page suivante

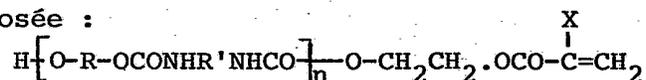
TABLEAU I

Influence du rapport molaire entre le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) et le diisocyanate d'hexaméthylène (1 mole) sur le poids moléculaire de l'oligouréthane. On utilise 1 mole de 1,4-butanediol. Le poids moléculaire est déterminé d'après le spectre RMN

| Exemple N° | HEMA moles | M _n | X _E |
|------------|------------|----------------|----------------|
| 1 | 0,25 | 1160 | 20,7 |
| 2 | 0,20 | 1560 | 15,3 |
| 3 | 0,15 | 2040 | 11,9 |
| 4 | 0,10 | 2280 | 10,7 |
| 5 | 0,05 | 3600 | 6,9 |

X_E : pourcentage molaire de doubles liaisons dans l'oligouréthane.

Après la fin de la réaction, on peut précipiter dans l'eau le produit formé puis l'isoler par filtration et séchage jusqu'à poids constant et l'utiliser pour la copolymérisation. On peut utiliser le produit de réaction sans l'isoler dans le cas où la concentration de groupes OH adoptée, relativement à la concentration de groupes -NCO, est supérieure à l'équivalent. En pareil cas, l'oligouréthane est terminé par un groupe hydroxyle comme le montre la formule de la structure supposée :



dans laquelle R appartient au diol utilisé,
R' au diisocyanate utilisé
X représente H ou CH₃.

On a démontré que l'oligouréthane ainsi préparé est capable de copolymériser avec un monomère vinylique choisi dans le groupe qui comprend les acrylates, les méthacrylates, l'acrylamide, le styrène et la N-vinylpyrrolidone avec formation de produits de polymérisation greffée dans lesquels la chaîne principale est formée d'unités structurales des monomères cités et les chaînes latérales d'oligouréthanes. Ces produits de copolymérisation sont fusibles et, dans des conditions déterminées, solubles. Ces conditions dépendent aussi bien de la structure chimique de la chaîne principale que de celle des chaînes latérales.

Les produits de copolymérisation formés réunissent les propriétés physiques et mécaniques de leurs constituants, de façon analogue au cas des copolymères séquencés du type ABA ou $(AB)_n$, selon la proportion des constituants.

5 Ces propriétés assurent aux produits de polymérisation greffée selon l'invention une large possibilité d'application.

La combinaison des constituants hydrophile et lipophile conduit par exemple à des produits qui ont le caractère d'émulsifiants du type non ionogène pour les systèmes eau-phase
10 organique ; la combinaison du constituant ayant tendance à la cristallisation et de la chaîne principale élastomère conduit à des produits à module d'élasticité plus élevé.

L'avantage de la fabrication des produits de polymérisation greffée selon l'invention est d'une part qu'elle est fa-
15 cile à exécuter, d'autre part qu'il est possible de combiner deux types complètement différents de composés à poids moléculaire élevé.

On explique plus précisément l'invention ci-après par des exemples d'exécution sans la limiter à ceux-ci.

20 EXEMPLE 1

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur, d'un tuyau d'amenée d'azote sec et d'un bouchage arrêtant l'humidité atmosphérique, on introduit en agitant énergiquement, après l'avoir balayé à l'azote sec, 5,6 g de diisocyanate d'
25 hexaméthylène, 1,03 g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (rapport molaire 1:0,25) et 0,1 ml de tétrabutylétain. On maintient la température du mélange à 50°C pendant 1 heure en atmosphère inerte. Ensuite, on ajoute au mélange 20 ml de diméthylformamide et en une minute, on ajoute une solution de 3,0
30 g de 1,4-butanediol et 0,2 ml de tétrabutylétain dans 20 ml de diméthylformamide. Ensuite, on maintient la température à 50°C pendant 5 heures de plus.

On verse avec agitation la suspension obtenue dans 800 ml d'eau distillée et on laisse reposer une nuit. On filtre le
35 précipité à la trompe avec une fritte de verre et on le sèche sur P_2O_5 jusqu'à poids constant.

EXEMPLE 2

De la même façon que dans l'exemple 1, on prépare un oligomère en utilisant 0,87 g de méthacrylate de 2-hydroxy-

-éthyle (rapport molaire 1:0,20).

EXEMPLE 3

De façon analogue à l'exemple 1, on prépare un oligouréthane en utilisant 0,65 g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle 5 (HEMA) (rapport molaire 1:0,15).

EXEMPLE 4

Par le procédé décrit à l'exemple 1, on prépare un oligomère en utilisant 0,43 g de HEMA (rapport molaire 1:0,10).

EXEMPLE 5

10 On utilise 0,22 g de HEMA (rapport molaire 1:0,05). Le mode opératoire est le même que dans l'exemple 1.

EXEMPLE 6

Dans un appareil analogue à celui dans l'exemple 1, après l'avoir balayé à l'azote, on dissout 2,6 g d'oligouréthane 15 préparé selon l'exemple 1 dans 20 ml de diméthylformamide à environ 70°C et ensuite, on ajoute 2,6 g de HEMA contenant en solution 0,026 g d'azo-bis-isobutyronitrile. En agitant continuellement, on maintient le mélange 4 heures à une température de 70°C.

20 On dilue le produit pâteux avec 250 ml d'alcool aqueux (40% en poids de H₂O) et on laisse reposer une nuit. On lave le précipité pulvérulent sur un filtre de verre avec un supplément d'éthanol aqueux et ensuite on sèche jusqu'à poids constant. La composition du copolymère, d'après l'analyse élémentaire, comprend 60% d'oligouréthane et 40% de HEMA. 25

EXEMPLE 7

Dans le même appareil que dans l'exemple 1, après l'avoir balayé à l'azote sec, on introduit 1,62 g de l'oligomère de l'exemple 1 dissous dans 15 ml de diméthylformamide (DMF) et 30 5,25 g d'acrylamide dissoute dans 15 ml de diméthylformamide, en même temps que 0,053 g de peroxyde de dibenzoyl. On chauffe la solution à 80°C pendant 5 heures puis on la verse en agitant dans 500 ml d'acétone. Le produit de copolymérisation isolé et séché (rendement 6,75 g) contient 68% en poids d' 35 acrylamide.

EXEMPLE 8

On dissout 2,0 g de l'oligouréthane préparé selon l'exemple 2 dans 14 ml de diméthylformamide et à cette solution, on ajoute une solution de 4,0 g de N-vinylpyrrolidone dans 10 ml

de DMF qui contient 0,04 g d'azo-bis-isobutyronitrile. On chauffe alors le mélange à 80°C pendant 5 heures en atmosphère inerte et ensuite on le verse dans 500 ml d'éther diéthylique.

5 Le produit séché (rendement 4,79 g) contient 77% en poids de poly-(N-vinylpyrrolidone) et 23% en poids d'oligouréthane.

EXEMPLE 9

On dissout 2,0 g de l'oligouréthane préparé selon l'exemple 5 dans 24 ml de DMF et on le soumet à la copolymérisa-
10 tion avec 4,0 g d'acrylate d'éthyle en présence de 0,04 g d'azo-bis-isobutyronitrile à 80°C pendant 6 heures. Après précipitation dans 600 ml d'alcool amylique, on isole un produit de copolymérisation contenant 55% en poids de polyacrylate d'éthyle et 45% en poids d'oligouréthane.

15 EXEMPLE 10

On mélange 5,6 g de diisocyanate d'hexaméthylène, dans un erlenmeyer de 50 ml, à 0,65 g de méthacrylate de 2-hydroxy-éthyle (HEMA) (rapport molaire 1:0,15). On bouche le ballon et on le laisse reposer 24 heures à la température du labora-
20 toire. Ensuite, on dissout le produit dans 20 ml de diméthylformamide et on le transfère dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur, d'une amenée d'azote et d'un bouchage arrêtant l'humidité atmosphérique. On chauffe la solution à 50°C et on y ajoute 3,53 g de diéthylèneglycol dans 20 ml de
25 DMF et 0,2 ml de tétrabutylétain. A cette température, on maintient le mélange pendant 8 heures. Ensuite, on verse la solution en agitant dans 800 ml d'eau distillée et on laisse reposer une nuit.

Le produit séché contient, d'après le spectre RMN, 14,6
30 mol% de doubles liaisons terminales ce qui correspond à un poids moléculaire moyen en nombre de 1730.

EXEMPLE 11

Dans l'appareil selon l'exemple 1, on dissout 8,33 g de bis-(4-isocyanatophényl)-méthane et 0,86 g de HEMA dans 30 ml
35 de DMF, on chauffe à 50°C en agitant et on maintient à cette température. Ensuite, on ajoute 3,0 g de butanediol dissous dans 5 ml de DMF et on chauffe le mélange 8 heures de plus à une température de 70°C.

Ensuite, on ajoute 15,0 g de HEMA en même temps que 0,15g

d'azo-bis-isobutyronitrile et on chauffe le mélange 4 heures de plus en agitant.

Ensuite, en agitant énergiquement, on verse la solution visqueuse dans 500 ml d'éthanol aqueux (40% en poids de H₂O) et le lendemain, on isole le produit par filtration et on le sèche. Le rendement est de 23,31 g de produit de copolymérisation contenant 64% en poids de poly-(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et 36% en poids d'oligouréthane.

REVENDICATIONS

1. Produits de polymérisation greffée caractérisés par le fait qu'ils comprennent une chaîne polymère principale formée d'unités monomères choisies dans le groupe qui comprend 5 les acrylates, les méthacrylates, l'acrylamide, le styrène et la N-vinylpyrrolidone et des chaînes latérales comprenant 10 à 80% en poids d'oligouréthane à base de diisocyanates aliphatiques, aromatiques et alkylaromatiques et de diols aliphatiques à bas poids moléculaires contenant 2 à 4 atomes de 10 carbone par molécule.

2. Procédé de fabrication des produits selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'à la première étape on prépare par synthèse l'oligouréthane à groupe insaturé terminal que l'on copolymérise alors par radicaux, à la deuxième 15 étape, avec un monomère vinylique à bas poids moléculaire choisi dans le groupe qui comprend les acrylates, les méthacrylates, l'acrylamide, le styrène et la N-vinylpyrrolidone.