

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 15368

⑤4 Catalyseurs de polymérisation de monomères éthyléniques comprenant des alcoolates des métaux alcalino-terreux, procédé de polymérisation avec ces catalyseurs et les produits obtenus par ce procédé.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 F 4/54, 236/10.

⑫2 Date de dépôt..... 10 juillet 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : EUA, 25 février 1980, n° 124 373.

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 35 du 28-8-1981.

⑦1 Déposant : Société dite : THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY, société enregistrée conformément aux lois de l'Etat de l'Ohio, résidant aux EUA.

⑦2 Invention de :

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Armengaud, Jeune, Casanova, Akerman, Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne des compositions comprenant (1) des alcoolates de baryum, calcium et/ou strontium, (2) des composés organoaluminiques et (3) des composés organomagnésiens, et leur emploi comme catalyseurs pour la polymérisation en solution de monomères à insaturation éthylénique comme le butadiène, le butadiène avec le styrène et l'isoprène, ainsi que pour la polymérisation de monomères hétérocycliques tels qu'oxiranes, thiiranes, siloxanes, thiétanes et lactames.

L'emploi de dialkylmagnésiums ou d'iodures d'alkylmagnésiums associés à l'éthylate de baryum, notamment avec en plus du 1,1-diphényléthylène, comme inducteurs (catalyseurs) de polymérisation du butadiène en vue d'obtenir des polybutadiènes ayant une teneur en isomère (forme ou configuration) trans-1,4 pouvant s'élever jusqu'à 78 % et une teneur en groupes vinyliques de 6 %, a été décrit par l'Institut de Recherches Physico-Chimique d'U.R.S.S. dans l'ouvrage "Sciences des Polymères", 18 (9), 2325 (1976), et cette publication indique aussi qu'un système catalytique formé de tert-butylates de baryum et de magnésium conduit à un polybutadiène n'ayant qu'une teneur de 45 % en forme trans-1,4 (pour un temps de polymérisation de 200 heures et un taux de conversion de 10 % seulement).

Le brevet des E.U.A. N° 3.846.385 (dont le brevet N° 3.903.019 est un brevet divisionnaire) décrit la préparation de copolymères statistiques (c'est-à-dire à répartition aléatoire) butadiène-styrène à forte teneur en isomère trans-1,4 et 9 % de groupes vinyliques, la teneur en trans-1,4 s'élevant à mesure que diminue le rapport molaire $Ba(t-BuO)_2 / (Bu)_2 Mg$, avec peu de modifications de la teneur en groupes vinyliques ou de l'indice d'hétérogénéité. Ces copolymères ont une température de fusion des cristallites (température de fusion d'état cristallisé) bien définie, de 32,6°C, déterminée par analyse thermique différentielle (ATD), et la répartition

de leurs masses moléculaires (RMM) se caractérise par des indices d'hétérogénéité (\bar{M}_m/\bar{M}_n) allant de 1,4 à 2,2, tandis que les polybutadiènes qui sont obtenus avec ces catalyseurs ont une teneur en configuration trans-1,4 s'élevant jusqu'à 78 %, et il ne se fait ni polymérisation ni copolymérisation avec un seul des composants du catalyseur.

La polymérisation du butadiène avec une certaine cyclisation, dans de l'hexane ou du toluène à la température de 100°C avec $Bu_2Mg-BuMgI$, est signalée dans les "Chem. Abstracts", 1963, 4045e.

La polymérisation du butadiène en présence de $Ba(OEt)_2$ avec Et_2Mg , $(C_4H_9)_3Mg_2I$ ou $(C_6H_{13})_2Mg$, est également indiquée dans les "Chem. Abstracts", Vol. 84, 1976, 151067n.

Des dialkylmagnésiums et leurs complexes avec des composés organoaluminiques ou organolithiés ont été signalés comme étant des cocatalyseurs avec les systèmes catalytiques de Ziegler (composés de métaux de transition) pour la polymérisation de diènes et d'oléfines, ce qui a été décrit dans les publications de Texas Alkyls (Product Data Sheet MAGALA-6E) et Lithium Corporation of America (Product and Technical Bulletin on "Polymerization Using Magnesium Alkyl Catalysts", 1978).

Le brevet anglais N° 1.531.085 décrit dans les exemples d'exécution la préparation de polybutadiènes et de copolymères butadiène-styrène ayant des viscosités inhérentes de 0,8 à 5, des teneurs en isomère trans-1,4 de 34 à 90 % et des teneurs en groupes vinyles de 2 à 38 % avec un catalyseur à deux composants, et les exemples indiquent que le premier composant peut comprendre un composé tel que $Ba[\overline{Al}(C_2H_5)_4]_2$, $Ba[\overline{Al}(C_2H_5)_3OR]_2$ (R étant un radical nonyl-phényle), $LiAl(C_2H_5)_4$, $NaAl(C_2H_5)_4$, $KAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_2H_5)_3OCH(CH_3)_2$, $LiOAl(C_2H_5)_2$ ou autres, le second composant étant un composé polaire tel que le tétrahydrofurane, le méthanol, l'eau, la tétraméthyléthylène-diamine,

l'acétone, le nonyl-phénate de baryum, l'isopropylate de lithium, le tert-amyrate de sodium, l'acétonitrile ou autres. Le rapport molaire du composé polaire au composé organique du métal du Groupe IIIA tel que Al est compris
5 entre 0,01 et 100.

Le brevet des E.U.A. N° 4.079.176 décrit un procédé de polymérisation de diènes et de copolymérisation de diènes avec des composés vinyl-aromatiques au moyen d'une composition catalytique comprenant (A) un
10 organo-lithium et (B) un composé de formule



dans lesquelles M^a représente Ba, Ca, Sr ou Mg ; M^b représente B ou Al ; M^c représente Zn ou Cd ; R^1 , R^2 et R^3 sont des alkyles ou des aralkyles ; et R^4 est un alkyle,
15 un aralkyle ou un radical OR^5 , R^5 étant un alkyle ou un aralkyle, et les exemples de ce brevet montrent la polymérisation de BD et la copolymérisation de BD avec STY donnant des polymères qui ont des viscosités intrinsèques de 0,81 à 1,6, des teneurs en isomère trans-1,4 de 76 à
20 85 % et des teneurs en groupes vinyles de 2 à 6 %.

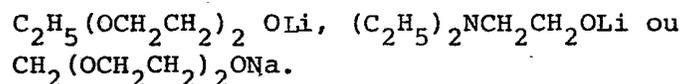
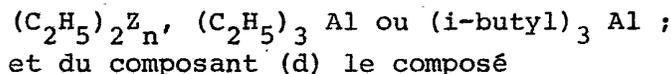
Le brevet des E.U.A. N° 4.080.492 décrit un procédé de polymérisation de BD ou de copolymérisation de BD avec des composés vinyl-aromatiques au moyen d'une composition catalytique (a) d'un composé organolithié
25 et (b) d'un système cocatalytique comprenant un composé de Ba ou Sr avec un composé organométallique de métaux du groupe IIB ou IIIA comme le zinc ou l'aluminium. Des exemples des composés de Ba ou Sr sont leurs hydrures, sels d'acides organiques, alcoolates, thiolates, phénates,
30 sels d'autres alcools et phénols, bêta-dicétonates etc..., et le tableau VIIA montre l'emploi de tert-butanolate de baryum, tandis que des exemples des composés de métaux des Groupes IIB et IIIA sont le diéthyl zinc, le diéthyl cadmium, le triéthyl aluminium et autres. Les exemples de
35 ce brevet concernant la préparation de polymères de BD

et de copolymères de BD - STY donnent des viscosités inhérentes η de 0,34 à 2,15, des teneurs en forme trans-1,4 de 61 à 90 % et des teneurs en groupes vinyliques de 2,4 à 9 %.

5 Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 092 268 est semblable au brevet ci-dessus N° 4 080 492, mais il comprend aussi l'isoprène et il décrit dans les exemples 11 et 12 la polymérisation de l'isoprène et sa copolymérisation avec le styrène.

10 Le brevet anglais N° 1 516 861 donne des indications quelque peu semblables à celles du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 080 492, ces deux brevets correspondant à la même demande de brevet français, mais apparemment le brevet des E.U.A. supprime la référence à la polymérisation de l'isoprène.

15 Le brevet anglais N° 1 525 381 (addition au brevet N° 1 516 861 ci-dessus) décrit un procédé de polymérisation du butadiène et de copolymérisation du butadiène avec le styrène au moyen d'une composition catalytique comprenant (a) un organolithium, (b) un composé de baryum, de strontium ou de calcium, (c) un composé organométallique d'un métal du Groupe IIB ou IIIA et (d) un amino- ou un éther-alcoolate de métal alcalin. Un exemple du composant (a) est le n-butyl lithium ; du composant (b) un alcoolate ou
20 phénate de Ca, Ba ou Sr, en particulier le nonyl-phénate de baryum ; du composant (c) le composé



30 Les exemples d'exécution de ce brevet anglais donnent pour les polybutadiènes et les copolymères butadiène-styrène obtenus des viscosités inhérentes de 0,9 à 2,4, des teneurs en isomère trans-1,4 de 80 à 90 % et des teneurs en groupes vinyliques de 2 à 4%, et l'exemple 2 indique que
35 l'essai de résistance sur les copolymères non vulcanisés chargés de noir de carbone donne une résistance à l'allon-

gement semblable à celle du caoutchouc naturel.

Une catégorie d'élastomères cristallisants à base de butadiène, contenant suffisamment de la structure trans-1,4 pour cristalliser, a été signalée dans le brevet des E.U.A. N° 3 992 561 (les brevets divisionnaires de celui-ci, numéros 4 020 115, 4 033 900 et 4 048 427, donnent les mêmes indications). Le catalyseur servant à obtenir ces polymères comprend un alkyl lithium tel que le n-butyl lithium avec un t-alcanolate de baryum comme le t-butanolate de baryum et de l'eau, et il a été établi que la température de polymérisation, la nature du solvant et les proportions molaires des composants du catalyseur ainsi que la concentration de celui-ci, permettaient de régler la microstructure et la masse moléculaire des polybutadiènes. Il est dit aussi dans ce brevet que le point de fusion des cristallites des polybutadiènes à haute teneur en forme trans peut être abaissé au voisinage ou même au-dessous de la température ordinaire par une copolymérisation du butadiène avec le styrène, sans que cela empêche la cristallisation du caoutchouc induite par contrainte et déformation. Les polymères de butadiène et les copolymères butadiène-styrène obtenus sont bons en ce qui concerne leur résistance à l'état non vulcanisé et leur homoadhérence, et un polybutadiène à forte teneur en isomère trans montre une large répartition bimodale des masses moléculaires. Ce brevet présente dans ses exemples d'exécution un polybutadiène et des copolymères butadiène-styrène ayant des viscosités intrinsèques de 1,43 à 7,39, des teneurs en forme trans-1,4 de 63 à 80,4 % et des teneurs en groupes vinyliques de 6 à 9 %.

La demande de brevet français N° 80/12201 au nom de la présente Demanderesse, déposée le 2 juin 1980, décrit un t-alcanolate de baryum destiné à être utilisé avec un dérivé hydrocarboné du lithium pour la préparation de polybutadiène et de copolymères butadiène-styrène, et les exemples d'exécution de cette demande donnent pour le polybutadiène et les copolymères des viscosités intrinsèques de 3,74 à 7,68,

des teneurs en isomère trans-1,4 de 73 à 82 % et des teneurs en groupes vinyliques de 6 à 13 %.

Enfin, la publication "Gummi-Asbest-Kunststoffe", de 1962, passe en revue aux pages 832 à 842 plusieurs systèmes catalytiques pour la polymérisation de monomères insaturés, et elle indique et examine les propriétés et caractéristiques de plusieurs polymères. A la page 835, tableau 4, cette publication décrit l'emploi d'un système catalytique formé de R_2Mg et $RMgHal$ pour polymériser le butadiène en vue d'obtenir un polybutadiène à 45 - 49% de motifs trans-1,4.

La présente invention a pour objet une nouvelle composition catalytique pour la polymérisation en solution de monomères à insaturation éthylénique ainsi que de monomères hétérocycliques, et un procédé de polymérisation en solution de ces monomères avec cette composition ou complexe catalytique anionique.

Ces objets ainsi que d'autres, et les avantages procurés par l'invention, seront expliqués par la description détaillée et les exemples qui suivent, accompagnés des dessins annexés dans lesquels :

La figure 1 est un graphe montrant la variation de composition du copolymère formé avec le taux de conversion pour différents systèmes catalytiques ;

la figure 2 est un graphe représentant la microstructure du polybutadiène formé en fonction du rapport molaire $Ba\sqrt{(t-RO)_{2-x}(OH)_x} / (Bu)_2Mg$ pour le rapport Mg/Al de 5,4 (exemple 1) ;

la figure 3 est un graphe des chromatogrammes de passage (imprégnation) sur gel de polystyrène et d'un copolymère diséquencé polystyrène-polybutadiène qui ont été préparés avec le catalyseur de composition Mg-Al-Ba,

la figure 4 est un graphe montrant l'influence de l'allongement des chaînes sur la répartition des masses moléculaires d'un copolymère caoutchouteux styrène-butadiène (à 15 % de styrène) à forte teneur en isomère trans ;

La figure 5 est un graphe montrant l'influence de l'allongement des chaînes d'un copolymère caoutchouteux styrène-butadiène à forte teneur en trans sur la modification de la viscosité avec la vitesse de cisaillement ;

les figures 6 sont des spectres de diffraction de rayons X d'un copolymère caoutchouteux styrène-butadiène selon cette invention à haute teneur en trans (à environ 15% de styrène et 85 % d'isomère trans) ;

la figure 7 donne les courbes contraintes (tensions) - déformations (allongements) pour divers caoutchoucs non vulcanisés mais chargés (à 45 parties de noir de carbone pour 100 parties de caoutchouc); et

la figure 8 est un graphe représentant l'effet du temps de contact sur l'homoadhérence d'un copolymère caoutchouteux styrène-butadiène selon l'invention à haute teneur en trans (à 15 % de styrène) et d'un caoutchouc naturel (SMR-5), les deux à l'état non vulcanisé mais mélangés avec 45 parties de noir de carbone et 13 parties d'huile pour 100 parties de caoutchouc.

Dans les études qui ont conduit à la présente invention, une composition d'un alcoolate (alcoxyde) de baryum, d'un composé organoaluminique et d'un organo-magnésien s'est avérée avantageusement utilisable comme catalyseur de polymérisation anionique pour la polymérisation en solution du butadiène et pour sa copolymérisation avec le styrène donnant des polymères à forte teneur en isomère trans, l'alcanolate de baryum pouvant être remplacé par l'alcanolate correspondant de calcium ou de strontium, et ce catalyseur peut servir aussi pour la polymérisation d'autres monomères à insaturation éthylénique ainsi que de monomères hétérocycliques tels qu'oxiranes, thiiranes, siloxanes, thiétanes et lactames.

Les homopolymères du butadiène et ses copolymères avec le styrène qui sont obtenus conformément à cette invention ont une haute teneur (85 - 90 %) en liaisons (motifs) trans-1,4 et une faible teneur (2-3%) en groupes vinyliques,

ce qui donne suffisamment de sites de trans-1,4 polybutadiène pour permettre la cristallisation du produit. Le catalyseur qui est employé pour ces polymérisations comprend (1) un complexe organomagnésien-organoaluminique $\overline{\text{[a]alkyl}_2\text{Mg}}$:
 5 (b) $\overline{\text{alkyl}_3\text{Al}}$ dans un rapport molaire (a) / (b) compris entre 105 et 1,5 environ, complexe auquel est associé (2) un alcoolate de baryum, calcium et/ou strontium (le baryum étant cependant préférable), ou le sel de l'alcool et de
 10 l'eau, l'alcool étant de préférence un alcool tertiaire et le rapport molaire du baryum métal au magnésium métal étant compris entre 1/10 et 1/2 environ.

Il a été trouvé que la teneur en forme trans-1,4 des segments de polybutadiène était d'une manière générale réglée par les facteurs suivants : (1) le rapport molaire
 15 du baryum au magnésium ($\text{Ba}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$) dans la composition catalytique $\text{Mg alkyl-Al alkyl-Ba}$, (2) le rapport molaire Mg/Al , (3) la nature du solvant utilisé pour la polymérisation, (4) la température de polymérisation, et (5) la concentration du catalyseur, et avec un choix convenable de
 20 ces variables la teneur en forme trans-1,4 est suffisamment élevée (environ 81 à 90 %) pour donner un polybutadiène cristallisé, et pour certaines compositions des copolymères (avec des teneurs en styrène pouvant s'élever jusqu'à 30 % environ), des caoutchoucs SBR (styrène-butadiène) cristallisant
 25 par contrainte et déformation, linéaires ou ramifiés, avec des masses moléculaires moyennes en nombre (\overline{M}_n) de l'ordre de 50 000 à 500 000.

La copolymérisation du butadiène et du styrène en présence de t-alcanolates de baryum et d'un complexe d'un
 30 organomagnésien avec un organo-aluminique (Mg-Al), par exemple 5,4 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ (produit MAGALA-6E de Texas Alkyls, Inc.), donne un plus grand taux initial d'incorporation du styrène dans la macromolécule qu'une copolymérisation catalysée par $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, ainsi que le montre la
 35 figure 1 des dessins annexés.

L'analyse par RMN protonique de ces caoutchoucs SBR à haute teneur en trans (à 15 % de styrène) indique une répartition du styrène dans toute la macromolécule allant de motifs isolés à des séquences de styrène à plus de quatre motifs. La proportion des séquences de polystyrène dans la chaîne du copolymère s'élève rapidement lorsque le taux de conversion passe de 90 à 100 %, mais il n'a cependant été possible d'isoler aucun polystyrène des produits de la dégradation par oxydation avec l'hydroperoxyde de tert-butyle et le tétroxyde d'osmium [d'après la technique de I.M. Kolthoff, T.S. Lee and C. W. Carr, J. Polymer Sci., 1, 429 (1946)] d'un produit SBR à haute teneur en trans polymérisé à un taux de conversion de 92 % et contenant 23 % en poids de styrène total.

L'un des principaux facteurs qui règlent la microstructure du polybutadiène, à rapport Mg/Al constant, est le rapport molaire Ba^{2+}/Mg^{2+} , ce que montre la figure 2 pour le rapport Mg/Al 5,4 : à mesure que ce rapport molaire s'abaisse, la teneur en trans-1,4 de polybutadiène formé dans du cyclohexane à 50°C augmente, et la teneur en groupes vinyliques diminue. Des polybutadiènes à teneurs en trans -1,4 atteignant 90 %, avec des teneurs en groupes vinyliques de 2 %, ont été préparés avec ce système au rapport molaire Ba^{2+}/Mg^{2+} de 1/5, qui représente sensiblement le rapport optimal.

En particulier, des complexes de Mg-Al avec des tert-alcanolates ou des (tert-alcanolates-hydroxyde) de baryum se montrent très efficaces pour obtenir des polybutadiènes à haute teneur en trans-1,4, pouvant atteindre jusqu'à environ 90 % de la forme trans. Les sels de baryum qui sont employés dans les polymérisations indiquées sont préparés dans de la monométhylamine liquide ou dans de l'ammoniac liquide par réaction du baryum métal avec un alcool tertiaire ou un mélange de plusieurs alcools tertiaires, ou encore avec un mélange d'un ou de plusieurs alcools tertiaires et d'eau dans une proportion telle que l'eau réagisse avec 0,01 à 0,1 équivalent du baryum disponible. Certains sels

de baryum, par exemple le (tert-décanolate-tert-butanolate-hydroxyde) de baryum dans les proportions molaires tert-décanol/tert-butanol/H₂O (30/59/11), ont l'avantage d'être solubles à plus de 20 % en poids dans le toluène, et comme les solutions restent stables indéfiniment, ils permettent d'avoir un composé de baryum soluble dont la composition en solution reste constante au cours du stockage.

Les complexes de tert-butanolate de baryum (qui n'est que peu soluble (0,1 % en poids) dans le toluène à la température ordinaire) avec des Mg-Al-alkyles sont cependant aussi des catalyseurs efficaces pour préparer des polybutadiènes à 90 % de la configuration trans-1,4.

L'activité de polymérisation et la teneur en trans-1,4 dépendent beaucoup du rapport Mg/Al de ces catalyseurs Ba-Mg-Al. On a en effet trouvé que des complexes Mg-Al dans les rapports molaires $(n-C_4H_9)_2Mg / (C_2H_5)_3Al$ de l'ordre de 5,4 et 7,6 (produits MAGALA-6E et MAGALA-7,5E, Texas Alkyls, Inc.), respectivement, se montrent efficaces pour préparer du polybutadiène à 90 % de la configuration trans-1,4 au rapport Ba/Mg constant de 0,20, et de plus, que des complexes Mg-Al-Ba dans les rapports Mg / Al de 27 et 105 permettent de polymériser le butadiène en polymères à environ 81-83% de l'isomères trans-1,4. Toutefois, un complexe du composé $(n-C_4H_9)_2Mg \cdot 2(C_2H_5)_3Al$ avec les sels de baryum en question ne polymérise pas le butadiène.

Il est possible de préparer des polybutadiènes à teneurs en trans-1,4 dépassant 85 % au moyen de catalyseurs Ba-Mg-Al constitués par un complexe formé in situ, c'est-à-dire au sein même du mélange de polymérisation, des sels de baryum avec $(sec-C_4H_9)Mg$ $(n-C_4H_9)$ et $(C_2H_5)_3Al$ dans des rapports molaires Mg/Al d'environ 2 à 7,6.

On peut aussi préparer des compositions catalytiques solubles en mélangeant des solutions limpides incolores, par exemple de MAGALA-6E dans de l'heptane et d'un (tert-alcanolate-hydroxyde) de baryum dans du toluène, et facultativement le catalyseur peut être préalablement formé par chauffage de la solution pendant 15 minutes à 60°C,

chauffage qui donne une solution jaune indiquant la formation du complexe dans le rapport $(\text{Ba}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$ de 1/5, et il se forme aussi une petite quantité d'un précipité légèrement coloré. Les composants catalytiques actifs pour la réaction d'addition sous la forme trans-1,4 se trouvent dans la solution, la phase insoluble dans le toluène ne représentant qu'une petite fraction de la totalité des composés de métaux.

En plus de l'effet de la composition catalytique, la nature du solvant et la température de polymérisation influencent aussi la microstructure des polymères à base de butadiène. Les polybutadiènes qui ont été formés dans des hydrocarbures paraffiniques ou cycloparaffiniques comprennent un peu plus du polymère trans-1,4 et ils ont des masses moléculaires plus élevées que ceux qui ont été préparés dans du toluène, tandis que la stéréorégularité de polymères à base de butadiène obtenus dans du cyclohexane avec un catalyseur Mg-Al-Ba dépend de la température de polymérisation, la teneur en trans-1,4 s'abaissant avec une élévation de la température et s'accompagnant d'une augmentation correspondante des teneurs à la fois en groupes vinyliques et en forme cis-1,4.

La concentration du catalyseur influence aussi bien la teneur en trans-1,4 que la masse moléculaire d'un polybutadiène préparé dans du cyclohexane à la température de 50°C, cette teneur s'élevant d'une manière non linéaire avec une diminution du rapport molaire entre les concentrations initiales du butadiène et de $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$, à rapport Ba/Mg constant, et la teneur en trans-1,4 atteignant une valeur limite de l'ordre de 90 % pour des polybutadiènes formés avec des proportions de catalyseur relativement grandes.

La masse moléculaire s'élève avec le rapport molaire butadiène/ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$ ainsi qu'avec le taux de conversion, et en outre la viscosité d'une solution d'anion polybutadiényle non terminé augmente avec l'addition d'une quantité supplémentaire de monomère. Ces résultats montrent

que les extrémités des chaînes polymères conservent en partie leur aptitude à s'ajouter au monomère.

Les températures de fusion d'état cristallisé, c'est-à-dire des cristallites (45°C, 70°C), de ces polybutadiènes, peuvent être abaissées au voisinage ou au-dessous de la température ordinaire (soit environ 25°C) par des ajustements de la teneur en trans-1,4 et par l'incorporation d'un comonomère comme le styrène. Les copolymères ainsi obtenus sont alors amorphes à la température ordinaire mais ils cristallisent par contrainte et déformation. Les caoutchoucs se caractérisent à la fois par une résistance en traction à l'état non vulcanisé et par une homoadhérence qui sont égales ou mêmes supérieures à celles du caoutchouc naturel, et tels quels ces caoutchoucs synthétiques peuvent être considérés comme intéressants dans les applications où l'on utilise du caoutchouc naturel, dont l'une est la fabrication de bandages pneumatiques de véhicules, notamment de ceux à structure radiale. La possibilité de maîtriser la structure moléculaire de ces caoutchoucs en fait de surcroît des matières très utiles dans des compositions pour bandes de roulement (chapes) de pneus.

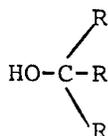
Pour des copolymères styrène-butadiène qui ont été préparés avec des catalyseurs Mg-Al-Ba dans un rapport Ba/Mg de 0,20 à 0,25, la masse moléculaire est réglée par les taux à la fois de Mg et Ba dans la polymérisation, les masses moléculaires de polybutadiène à haute teneur en trans, de polystyrène ainsi que de copolymères STY-BD, s'élevant avec une augmentation des concentrations molaires initiales du ou des monomères par rapport à Mg, à rapport Ba/Mg constant.

On prépare l'alcanolate de baryum (qui est le métal préféré), de calcium ou de strontium, ou un mélange de ces sels, en faisant réagir un alcool, de préférence un alcool tertiaire ou mélange de plusieurs alcools tertiaires, pouvant facultativement comprendre aussi de l'eau,

avec Ba, Ca et/ou Sr, et il est mieux d'effectuer la réaction dans une amine ou NH_3 liquide comme solvant, à une température pouvant être comprise entre -100°C environ et le point d'ébullition du solvant ou même supérieure à ce point d'ébullition, en opérant alors sous pression. Après la réaction, l'ammoniac ou l'amine peuvent être éliminés du sel par distillation, évaporation sous vide ou extraction au moyen d'un solvant, et il est préférable de sécher ensuite le sel sous pression réduite pendant un temps suffisant pour que sa teneur en azote ne dépasse pas 0,1 % en poids environ, et de préférence 0,01 % environ. Des méthodes de préparation des alcanolates de baryum, tels que les alcanolates tertiaires, et qui sont applicables également aux sels correspondants de calcium et de strontium, sont indiquées dans le brevet des E.U.A. N°3 992 561 ainsi que dans la demande de brevet français précitée au nom de la présente Demanderesse, N° 80/12201, déposée le 2 juin 1980.

Des exemples d'alcools dont on peut partir pour préparer ces alcoolates de Ba, Ca et/ou Sr sont le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le cyclopentanol, le cycloheptanol, le cyclohexanol, le s-butanol, le t-butanol, le pentanol, l'hexanol, l'octanol, le décanol et autres ou leurs mélanges, et des exemples de tels alcoolates sont le diéthanolate de calcium, le di(t-butanolate) de strontium, le di(isopropanolate) de baryum, le di(cyclohexanolate) de baryum etc..., et si l'on choisit un alcool non tertiaire, il sera préférable que le mélange contienne aussi 50 moles % au moins d'un alcool tertiaire.

Les alcools préférables sont des alcools tertiaires de formule générale



dans laquelle les divers radicaux R sont choisis parmi des alkyles et des cycloalkyles en C_1-C_6 pouvant être identiques

ou différents, tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, amyle, cyclohexyle et autres, des exemples de ces alcools tertiaires étant le t-butanol, le 3-méthyl-pentanol, le 3,7-diméthyl-3-octanol, le 2-méthyl-2-heptanol, le 3-méthyl-3-heptanol, le 2,4-diméthyl-2-pentanol, le 2,4,4-triméthyl-2-pentanol, le 2-méthyl-2-octanol, le tricyclohexyl-carbinol, le dicyclohexyl-propyl-carbinol, le cyclohexyl-diméthyl-carbinol, le t-décanol (4-n-propyl-heptanol-4), le 3-éthyl-3-pentanol, le 3-éthyl-3-hexanol, le 3-éthyl-3-heptanol, le 3-éthyl-3-octanol, le 5-éthyl-5-nonanol, le 5-éthyl-5-décanol, le 6-éthyl-6-undécanol, le 5-butyl-5-nonanol, le 4-isopropanol-4-heptanol, le 2-méthyl-4-n-propyl-4-heptanol, le 4-n-propyl-4-nonanol, le 5-n-propyl-5-nonanol, le 2,2-diméthyl-4-n-propyl-4-heptanol, le 4-n-propyl-4-décanol, le 5-n-propyl-5-décanol, le 2,6-diméthyl-4-isobutyl-4-heptanol, le 3,3,6-triméthyl-4-n-propyl-4-heptanol, le 6-n-propyl-6-undécanol, le 5-n-butyl-5-décanol, le 6-n-butyl-6-undécanol, le 6-n-pentyl-6-undécanol, le 2,8-diméthyl-5-isopentyl-5-nonanol et le 2,8-diméthyl-5-isobutyl-5-nonanol etc... et leurs mélanges.

Mais on peut aussi prendre un alcool tertiaire de formule générale

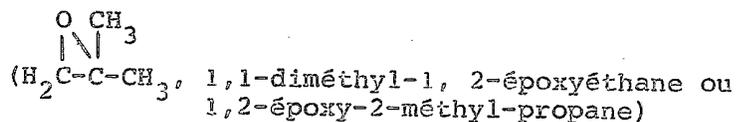


les deux radicaux R' étant des alkyles en C₁-C₄ qui peuvent être identiques ou différents, et R'' représentant un radical hydrocarboné à masse moléculaire d'environ 250 à 5000. On peut obtenir ces alcools en polymérisant dans un milieu solvant le butadiène et/ou l'isoprène, avec ou sans une moindre proportion de styrène et/ou d' α -méthyl-styrène, au moyen d'un hydrocarbure monolithié comme catalyseur, par exemple le butyl-lithium, pour former un polymère ou un oligomère liquide terminé par le lithium, la préparation de tels polymères liquides de diènes étant connue et

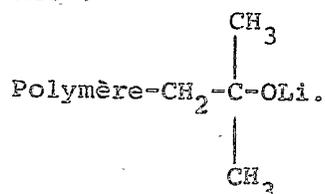
décrite par exemple dans le brevet des E.U.A. N° 3 078 254.

On ajoute des proportions notables du catalyseur pour obtenir des polymères liquides (voir le brevet des E.U.A. N° 3 301 840).

On traite ensuite la solution de polymère ainsi obtenue avec
5 un époxyde tel que par exemple l'oxyde d'isobutylène



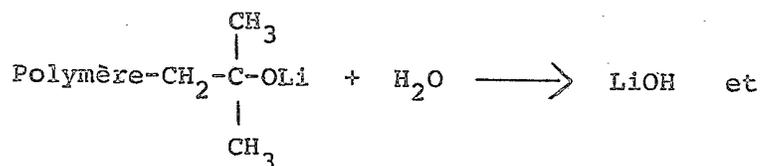
10 pour obtenir un produit qui peut être représenté par la formule suivante :



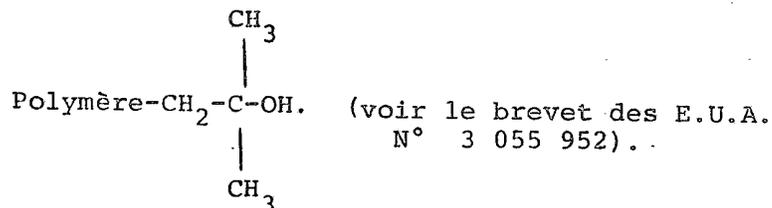
15

A la place de l'oxyde d'isobutylène on peut prendre par exemple le 1,1-diéthyl-1,2-époxyéthane, le 1,1-dipropyl-1,2-époxyéthane, le 1,1-diisopropyl-1,2-époxyéthane, le 1,1-dibutyl-1,2-époxyéthane, le 1,1-diiso-
20 butyl-1,2-époxyéthane ou autres époxydes semblables ou leurs mélanges (voir le brevet des E.U.A. N° 3 538 043). Ces polymères terminés par le lithium et traités avec un époxyde peuvent alors être hydrolysés par l'eau, ce qui forme l'alcool tertiaire :

25



30



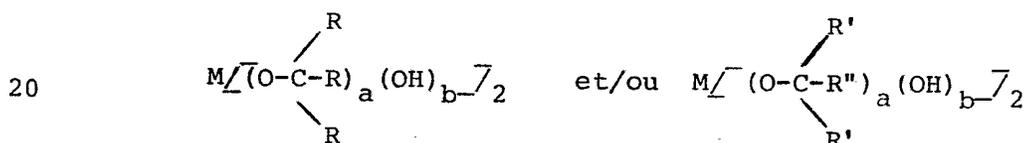
35

Le polymère ainsi hydrolysé, c'est-à-dire l'alcool tertiaire liquide, est séparé du solvant organique, et il est prêt pour la réaction avec le baryum en vue d'obtenir l'alcoolate tertiaire de baryum.

5 On peut également employer des mélanges des alcools tertiaires ci-dessus.

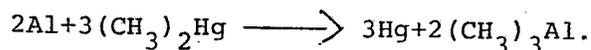
Si l'on utilise aussi de l'eau pour préparer l'alcoolate de Ba, Ca ou Sr elle sera ajoutée à l'alcool ou au mélange d'alcools à raison d'environ 0 à 20 moles % pour environ 100 à 80 moles % de l'alcool ou du mélange, de préférence à raison d'environ 0 à 12 moles % d'eau pour environ 100 à 88 moles % de l'alcool ou du mélange d'alcools.

Les alcoolates préférés ainsi obtenus, qui peuvent être aussi des mélanges de plusieurs alcoolates et 15 qui de préférence ne contiendront pas plus d'environ 0,1 % en poids d'azote, mieux encore pas plus d'environ 0,01 %, ont les formules générales suivantes :



dans lesquelles le rapport a/b est compris entre 100 : 0 et 80:20 environ, de préférence entre 100:0 et 80:12 environ, R, R' et R'' ont les significations indiquées ci-dessus et 25 M représente le baryum, la calcium et/ou le strontium, mais de préférence le métal sera la baryum.

Les composés organoaluminiques qui sont utilisés dans l'exécution de la présente invention sont des alkylaluminiums ou des cycloalkylaluminiums, qui peuvent 30 être préparés par réaction de l'aluminium métal avec une oléfine en présence d'hydrogène. A titre d'exemple, une autre méthode comprend la réaction :



On peut aussi appliquer d'autres méthodes, et à ce sujet on peut consulter les publications "Aluminum Alkyls", Texas Alkyls, Copyright 1976 par Stauffer Chemical Company, Westport, Connecticut, 71 pages comprenant la bibliographie donnée ici, et "Encyclopédie of Polymer Science and Technology", Vol. 1, 1964, Interscience Publishers, division de John Wiley & Sons, Inc., New York, pages 807 à 822. Ces composés organoaluminiques ont la formule générale $R_3^{\text{III}}\text{Al}$, les radicaux R^{III} étant des alkyles ou des cycloalkyles identiques ou différents en C_1-C_{20} , de préférence en C_1-C_{10} . On peut employer des mélanges de ces composés organoaluminiques, dont des exemples sont le triméthyl aluminium, le triéthyl aluminium, le tri-n-propyl aluminium, le triisopropyl aluminium, le pentyl diéthyl aluminium, le 2-méthylpentyl diéthyl aluminium, le tri-n-butyl aluminium, le triisobutyl aluminium, le dicyclohexyléthyl aluminium, le tri-n-pentyl aluminium, le tri-n-hexyl aluminium, le tri-n-octyl aluminium, le tri(2-éthylhexyl) aluminium, le tricyclopentyl aluminium, le tricyclohexyl aluminium, le tri(2,2,4-triméthylpentylpentyl) aluminium, le tri-n-dodécyl aluminium, le tri(2-méthylpentyl) aluminium et autres.

Les composés organomagnésiens employés selon cette invention sont des dérivés alkyliques ou cycloalkyliques pouvant être préparés par l'action d'un composé $R_2\text{Hg}$ sur le magnésium, réaction qui est facilitée par la présence d'éther. On peut aussi les obtenir en faisant réagir des oléfines sous pression, aux environs de 100°C , avec le magnésium métal en présence d'hydrogène (voir "Organometallic Compounds," Coates et al, Vol. 1, 1967, 3rd Ed., Methuen & Co. Ltd., Londres). Ces composés organomagnésiens ont la formule générale $R_2^{\text{IV}}\text{Mg}$, les radicaux R^{IV} étant des alkyles ou des cycloalkyles identiques ou différents en C_1-C_{20} , de préférence en C_1-C_{10} . On peut employer des mélanges de ces composés, dont des exemples sont le diméthyl magnésium, le diéthyl magnésium, le dipropyl magnésium, le di-n-butyl magnésium, le di-sec-butyl magnésium, le di-n-amyl magnésium, le méthyl éthyl magnésium,

le n-butyl éthyl magnésium (BEM), le n-propyl éthyl magnésium, le di-n-hexyl magnésium, le dicyclohexyl magnésium, le cyclohexyl éthyl magnésium, le didécyl magnésium, le di-tert-butyl magnésium, le didodécyl magnésium et autres.

On peut utiliser des complexes organo-Mg-Al à la place de mélanges de composés de magnésium et d'aluminium. Une méthode de préparation de ces complexes consiste à ajouter le composé organoaluminique au produit de réaction d'un halogénure organique avec le magnésium dans un hydrocarbure comme solvant, et après avoir filtré le mélange réactionnel, on a une solution du complexe contenant un peu de l'halogénure soluble (voir à cet égard Malpass et al, "Journal of Organometallic Chemistry", 93 (1975), pages 1 à 8). Ces complexes ont la formule générale $R_m^{III}Al_n \cdot R_p^{IV}Mg_q$ dans laquelle le rapport molaire Al / Mg est tel qu'indiqué ici, m, n, p et q sont des nombres qui satisfont aux valences des divers radicaux et atomes et les radicaux R^{III} et R^{IV} sont des alkyles ou des cycloalkyles identiques ou différents tels que définis ci-dessus.

Dans la composition catalytique le rapport molaire magnésium/aluminium, calculé en métaux, est compris entre 105 et 1,5 environ, et le rapport molaire du baryum, calcium et/ou strontium au magnésium, toujours calculé en métaux est compris entre 1:10 et 1:2 environ.

Juste avant d'effectuer la polymérisation, on mélange le sel de baryum avec le composé organoaluminique et le composé organomagnésien (ou le complexe organoaluminique-magnésien), chacun des trois étant en solution dans un hydrocarbure. La formation du complexe ou composition catalytique demande quelques minutes à une heure ou plus suivant la température, elle doit se faire sous une atmosphère inerte et pour accélérer la réaction on peut chauffer entre 25 et 100°C environ, de préférence entre 40 et 60°C environ. Lorsque la composition catalytique est formée on peut lui ajouter le solvant pour la polymérisation et le ou les monomères, ou bien on peut injecter le catalyseur

formé, en solution dans son solvant, dans un réacteur contenant les monomères dissous dans l'hydrocarbure servant de solvant de polymérisation.

Les monomères à polymériser peuvent être

5 des monomères éthyléniques ou des monomères hétérocycliques, les monomères éthyléniques polymérisables avec les présents catalyseurs étant ceux qui comportent une double liaison activée, par exemple ceux dans lesquels la double liaison est contiguë à un groupe plus électrophile que l'hydrogène

10 et qui n'est pas facilement éliminé par une base forte. Des exemples de tels monomères sont des nitriles comme l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile, des acrylates et alcacrylates tels que les acrylates de méthyle, éthyle, butyle, éthylhexyle et octyle, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle

15 et de butyle, et les éthacrylates de méthyle, d'éthyle, de butyle et d'octyle ; des diènes comme le butadiène-1,3 et l'isoprène ; ainsi que les vinyl benzènes tels que le styrène, l'alpha-méthyl-styrène, le p-tert-butyl-styrène, le divinyl-benzène, le méthylvinyl-toluène et le paravinyl-

20 toluène etc, ou leurs mélanges. Des exemples de monomères hétérocycliques polymérisables sont des oxiranes comme les oxydes d'éthylène, de propylène, de 1,2-butylène, de styrène et d'isobutylène, les éthers allyl-glycidylique, phényl-glycidylique et crotyl-glycidylique, les mono-oxydes d'isoprène,

25 ne, de butadiène, de vinyl-cyclohexane et autres et leurs mélanges, mais d'autres monomères hétérocycliques pouvant être également polymérisés sont des siloxanes comme l'octa-méthyl-tétrasiloxane, des thiiranes comme le sulfure de propylène, des thiéthanes comme le thiacyclobutane et des

30 lactames comme l'épsilon-caprolactame. Suivant les monomères choisis, les polymères formés peuvent être de nature caoutchouteuse, résineuse ou thermoplastique. Par exemple, un homopolybutadiène préparé conformément à la présente invention, à 90 % de l'isomère trans, sera thermoplastique

35 ou résineux, alors qu'un copolymère butadiène-styrène à environ 15-20% de styrène et 90 % de la forme trans sera encore de nature caoutchouteuse.

Les monomères auxquels on donne la préférence pour l'exécution de cette invention sont des mélanges de butadiène-1,3 avec jusqu'à environ 30 % de styrène par rapport au poids total du mélange, pour fabriquer des copolymères caoutchouteux à haute teneur en isomère trans-1,4 et faible teneur en groupes vinyliques. De plus, en modifiant la composition d'un copolymère butadiène-styrène ou sa microstructure, on peut obtenir un caoutchouc dont le comportement ressemble étroitement à celui du caoutchouc naturel en ce qui concerne l'homoadhérence et la résistance en traction à l'état non vulcanisé. Ainsi, la présente invention comprend la fabrication de matières polymères pouvant servir à remplacer le caoutchouc naturel dans les applications où celui-ci est couramment employé, par exemple pour la construction de bandages pneumatiques de véhicules.

La masse moléculaire moyenne en nombre obtenue sans agent de transfert de chaînes est réglée par la masse moléculaire calculée d'après le rapport de la masse en grammes du monomère polymérisé au nombre de moles du catalyseur ajouté, et on peut atteindre des taux de conversion du monomère en polymère s'élevant jusqu'à 100 % environ.

Au cours de la polymérisation en solution, la température peut varier d'environ 0 à 150°C, mais elle sera de préférence de l'ordre de 30 à 100°C, et la durée de polymérisation dépend de la température, de la proportion de catalyseur, de la nature des polymères que l'on veut obtenir et autres facteurs encore. De faibles proportions du catalyseur sont suffisantes, mais elles peuvent néanmoins varier avec le type de polymère cherché. Par exemple, d'une manière générale, pour fabriquer des polymères à haute masse moléculaire moyenne avec une quantité donnée de monomère, une petite proportion du complexe catalytique est suffisante, tandis que pour fabriquer un polymère à faible masse moléculaire moyenne on ajoute une plus grande proportion du complexe. De plus, comme le polymère est un polymère "vivant" (c'est-à-dire en développement), il continue à croître aussi longtemps que l'on ajoute du

monomère au système de polymérisation, et sa masse moléculaire peut ainsi atteindre le million ou même plus. Par ailleurs, l'obtention de polymères à très haute masse moléculaire nécessite de longues durées de polymérisation pour une proportion donnée du complexe catalytique, et si la concentration en ce complexe est abaissée, la vitesse de polymérisation diminue. Une gamme satisfaisante de proportions du complexe catalytique pour obtenir des polymères faciles à travailler et à transformer en des temps acceptables est de l'ordre de 0,00001 à 0,10 mole du complexe, de préférence d'environ 0,00033 à 0,005 mole, en magnésium, pour 100 grammes de la totalité du ou des monomères.

Etant donné que le polymère en solution dans le milieu de polymérisation est un polymère "vivant", c'est-à-dire que la polymérisation est une polymérisation ne se terminant pas (à moins d'arrêt de l'alimentation en monomères ou d'une addition d'un agent de terminaison des chaînes, tel que le méthanol), on peut préparer des polymères séquencés en ajoutant les monomères successivement, ou on peut ajouter des groupes fonctionnels. Du fait que le polymère "vivant" contient un ion métallique terminal, il peut également, ainsi qu'on l'a montré ci-dessus, être traité par un époxyde, tel que l'oxyde d'éthylène, puis par de l'eau, et être ainsi converti en un polymère porteur d'un groupe hydroxy terminal capable de réagir avec un polyisocyanate et de former ainsi des motifs d'uréthane.

La polymérisation est exécutée dans un solvant qui est un hydrocarbure liquide. Bien que l'on puisse avoir recours à la polymérisation en masse, il vaut mieux l'éviter car elle se heurte à des problèmes de transfert de chaleur, et si on polymérise dans un solvant, il est conseillé de ne pas dépasser une concentration en polymère solide d'environ 15 à 20 % dans le solvant pour faciliter le transfert de chaleur et le traitement. Les solvants utilisés pour les monomères et les

polymères ne doivent pas avoir de liaisons carbone-hydrogène très labiles, ils ne doivent pas agir de façon trop marquée comme agents de terminaison de chaînes et il est préférable qu'ils soient liquides à la température ambiante (environ 25°C). Comme solvants de ce genre on citera par exemple le benzène (peu recommandé), le toluène, les xylènes, les triméthyl-benzènes, l'hémimellitène, le pseudocumène, le mésitylène, le prehnitène, l'isodurène, les o-, m- et p-cymènes, l'éthyl-benzène, le n-propylbenzène, le cumène, les triéthyl-1,2,4 et -1,3,5 benzènes, le n-butyl-benzène et d'autres benzènes porteurs de radicaux alkyles inférieurs, l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, le cyclohexane, le cycloheptane, le cyclooctane ainsi que des mélanges de ces hydrocarbures, les solvants aliphatiques ou cycloaliphatiques saturés et leurs mélanges étant cependant préférables. Certains solvants peuvent donner des teneurs en trans plus faibles mais peuvent conduire, par ailleurs, à des poids moléculaires plus élevés.

La polymérisation doit évidemment être effectuée dans un réacteur fermé, de préférence dans un réacteur à pression, équipé d'un agitateur, d'accessoires de chauffage et de refroidissement, de moyens permettant de rincer avec un gaz inerte (ou d'introduire un tel gaz par pompage), tel que l'azote, le néon ou l'argon, afin de polymériser dans des conditions inertes, non-réactives, de moyens permettant d'introduire le monomère, le solvant et le catalyseur, ainsi que de moyens de purge par dégazage à l'atmosphère et de récupération du polymère formé, etc.

On peut élever la vitesse de polymérisation en ajoutant de petites proportions, catalytiques, d'éthers, d'amines ou d'eau; par exemple, l'addition d'anisole au système catalytique Mg-Al-Ba augmente la vitesse de copolymérisation du butadiène avec le styrène dans du cyclohexane à la température de 50°C, sans affecter la teneur en isomère trans-1,4 ni le taux d'incorporation du styrène. L'anisole se montre plus efficace que la triéthylamine pour accroître la vitesse de polymérisation, mais moins cependant

que le tétrahydrofuranne (THF). Toutefois, un polybutadiène formé en présence de THF comprend 75 % de la forme trans et 6 % de groupes vinyliques.

Une faible proportion (catalytique)

5 d'eau libre, d'oxygène ou d'ammoniac semble avantageuse aussi dans la préparation de polymères avec le système catalytique Ba-Al-Mg, une telle addition élevant la vitesse de polymé-
risation ainsi que la masse moléculaire des polymères formés. Avec de petites proportions d'eau libre, la teneur en trans-1,4
10 du polybutadiène ou d'un copolymère de butadiène-1,3 et de styrène n'est pas modifiée si le rapport molaire du sel de baryum au composé organomagnésien (rapport Ba/Mg) est maintenu à 0,20.

15 On peut encore accroître la vitesse de polymérisation en élevant les concentrations molaires initiales de monomères comme le butadiène, et de la composition catalytique Mg-Al-Ba.

Comme les polymères qui sont produits par le présent précédé ont des sites actifs (polymères
20 "vivants"), c'est-à-dire sont en développement, on peut allonger ou ramifier leurs chaînes à tout moment possible avant de stopper la réaction, ce que l'on peut faire en ajoutant au milieu réactionnel des agents d'allongement de chaînes tels que le dibromométhane, le 1,2-dibromo-éthane,
25 le tétrachlorure de silicium et l'hexachlorosilane, d'autres agents d'allongement également utilisables comprenant des composés divinyl- ou trivinyl-aromatiques comme le divinyl-benzène (1,2 ; 1,3 ou 1,4), le 1,3-divinyl-naphtalène, le 1,2,4-trivinyl-benzène etc... ; des diisocyanates
30 et autres polyisocyanates tels que le 1,6-diisocyanato-hexane (mais qui peut être carcinogène), le diisocyanato-diphénylméthane etc... (des isocyanates comme les diisocyanates de tolylène et de tétraméthylène pouvant néanmoins ne pas donner satisfaction) ; des diépoxydes tels que ceux de
35 cyclohexane, de 1,4-pentane et autres ; des dicétones comme la 2,4-hexane-di-one, la 2,5-hexane-di-one etc...

et des dialdéhydes comme le 1,4-butane-dial, le 1,5-pentane-dial etc... (voir le brevet des E.U.A. N° 3 985 830). Mais l'agent d'allongement des chaînes ne doit pas être soluble dans le milieu de polymérisation, par exemple dans le solvant, et en outre il ne doit pas détruire les carbanions, ou bien, s'il les détruit, il devra y avoir suffisamment de ceux-ci pour que l'allongement des chaînes se fasse d'une manière satisfaisante avant que cesse la réaction d'allongement.

Après la polymérisation le catalyseur peut être détruit par addition d'eau, d'un alcool ou d'un autre agent à la solution du polymère, et lorsque le polymère a été récupéré et séché, on peut lui ajouter un anti-oxydant approprié, tel que le di-tert-butyl-2,6 p-crésol ou un autre anti-oxydant. Toutefois, l'anti-oxydant peut être ajouté à la solution du polymère avant que le solvant soit éliminé.

Les polymères préparés par le procédé de la présente invention peuvent être formulés et vulcanisés de la même façon que d'autres polymères plastiques ou caoutchouteux. C'est ainsi qu'ils peuvent être mélangés par exemple avec du soufre ou des substances donnant du soufre, avec des peroxydes, du noir de carbone, SiO_2 , TiO_2 , Sb_2O_3 , de l'oxyde de fer rouge, autres charges pour caoutchoucs et pigments, du disulfure de tétraméthyl- ou de tétraéthyl-thiurame, du disulfure de benzothiazyle ainsi qu'avec des matières minérales ou des huiles de pétrole utilisées pour diluer le caoutchouc et en faciliter le traitement. Ces polymères peuvent être additionnés de stabilisants, d'anti-oxydants, d'absorbants de rayons ultraviolets et d'autres substances s'opposant à leur dégradation. Ils peuvent également être mélangés à d'autres polymères, tels que du caoutchouc naturel, du caoutchouc butyle, des polymères ternaires butadiène-styrène-acrylonitrile, du polychloroprène, du caoutchouc SBR et des polyuréthanes élastomères.

Les polymères préparés par le procédé de la présente invention peuvent être utilisés pour former des revêtements protecteurs sur des tissus, pour des montages de carrosseries, châssis et moteurs d'automobiles, 5 pour la fabrication de joints, flancs, bandes de roulement et carcasses de pneumatiques, de courroies, tuyaux souples et semelles de chaussures, pour isoler des fils et câbles électriques, et comme plastifiants et charges polymères pour d'autres matières plastiques et caoutchoucs. Avec 10 de fortes proportions de soufre on peut fabriquer des produits en caoutchouc dur.

Les exemples qui suivent sont donnés pour illustrer plus en détail la présente invention, exemples dans lesquels, à moins d'indication contraire, les parties 15 de matières indiquées représentent des parties pondérales.

Les polymérisations qui sont décrites dans ces exemples ont été effectuées sous une atmosphère d'argon dans des récipients en verre à coiffe avec revêtement interne et joint en caoutchouc de néoprène, les solvants étant purifiés par passage du liquide sur des colonnes 20 de tamis moléculaires de 5Å. Le butadiène (à 99 moles % de pureté) provient de la Phillips Petroleum Company et il est purifié par passage sur des colonnes de tamis moléculaires 13X, l'isoprène provient également de Phillips Petroleum 25 (à 99,5 moles % de pureté) et il est encore purifié par distillation sur un ruban de sodium, le styrène provient de Gulf Oil Chemical and El Paso Products, Texas, et il est distillé sous vide sur une petite quantité de (n-butyl)-(sec-butyl)-magnésium, et l'oxyde de propylène est utilisé 30 tel qu'il est reçu de Oxirane Corporation, à 75 parties d'eau par million.

Pour charger les matières en vue de la polymérisation on commence par le solvant puis on ajoute les Mg-Al-alkyles, ensuite le sel de baryum et finalement le ou 35 les monomères. La composition des copolymères et la microstructure du polybutadiène (en %) sont déterminées par

analyse infrarouge sauf indication contraire, ainsi que, pour certains polymères, par analyse de résonance magnétique nucléaire (RMN) ^{13}C , les valeurs concernant la microstructure d'après les analyses IR et RMN ^{13}C étant pratiquement identiques. Les teneurs en configuration trans-1,4 et en groupes vinyliques sont déterminées par les bandes d'absorption dans l'infrarouge à 967 cm^{-1} et 905 cm^{-1} , respectivement, et les viscosités intrinsèques sont mesurées dans le toluène à la température de 25°C .

10 Les chromatogrammes de passage (imprégnation) sur gel (CPG) sont établis au moyen d'un chromatographe "Waters Gel Permeation Chromatograph". On injecte sur des colonnes des solutions à 1% en poids au débit de 1 ml/mn, l'étuve de l'appareil et le réfractomètre différentiel sont à 50°C ,

15 et on utilise le jeu de colonnes de Waters Associates $1 \times 10^6\text{ \AA} + 1 \times 10^5\text{ \AA} + 1 \times 10^4\text{ \AA} + 1 \times 10^3\text{ \AA}$.

Toutes les transitions thermiques ont été obtenues par analyse thermique différentielle (ATD) à la vitesse de chauffage de $20^\circ\text{C}/\text{minute}$, et les températures de fusion des cristallites ont été déterminées d'après la position du ou des pics endothermiques de la courbe après refroidissement de l'échantillon de 125°C à -150°C à la vitesse d'environ $20^\circ\text{C}/\text{minute}$.

Les spectres de diffraction de rayons X ont été pris sur des pellicules vulcanisées avec 1% de peroxyde de dicumyle, sans charges, et tous les essais ont été effectués à la température ordinaire avec la radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre et un filtre de nickel.

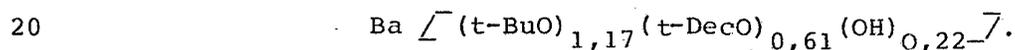
EXEMPLE 1 :

30 (a) Sel de baryum.

A 82,2 milliéquivalents (még) de baryum métallique (5,65 g) on ajoute 325 ml de monométhylamine qui a été soumise à une distillation éclair en présence d'une dispersion de Na. On refroidit le réacteur à -78°C tout en

35 agitant rapidement et on obtient une solution d'une couleur bleu foncé, caractéristique du métal en solution dans l'amine.

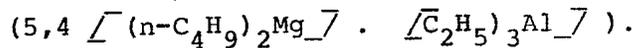
A cette solution on ajoute lentement un mélange de tert-décanol (c'est-à-dire de n-propyl-4 heptanol-4) (21 milli-équivalents), de tert-butanol (40 milliéquivalents) et d'eau (7,3 milliéquivalents) dans du benzène (3,75 moles par litre des alcools tertiaires dans le benzène), on agite le mélange réactionnel pendant 3 heures, puis on le laisse reposer pendant 2 jours à -15°C : les alcools et l'eau sont alors transformés quantitativement en sels de baryum. Après distillation éclair de l'amine on sèche la matière solide blanche qui reste (11,28 g) à 100°C sous pression réduite. On ajoute du toluène (475 g) aux sels et on chauffe le réacteur à 70°C pendant 2 heures. L'alcalinité totale d'une partie aliquotée hydrolysée de la solution incolore limpide, séparée de l'excès de baryum métallique, correspond à 0,148 méq d'hydroxyde par gramme ou 2,4 % en poids de sels de baryum, ce qui montre que la dissolution du sel est totale. La composition empirique de ce produit peut être représentée par la formule suivante :



(b) Complexe catalytique Baryum Mg-Al.

On met dans le solvant de polymérisation, sous atmosphère inerte, des solutions (1) du complexe $\left[5,4 (\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al} \right]$ (produit MAGALA-6E) et (2) du sel de baryum qui a été préparé suivant l'exemple la ci-dessus, et avant d'ajouter le ou les monomères, on commence par laisser réagir le mélange catalytique pendant 15 minutes à 60°C. Le rapport molaire du baryum au magnésium est le rapport des moles d'alcalinité total des sels de baryum solubles (soit la moitié des milliéquivalents de base titrable) aux moles de magnésium du produit MAGALA-6E,

produit de Texas Alkyls (à 25 % en poids dans de l'heptane) et qui est dilué avec du cyclohexane à la concentration de 0,28 méq de magnésium (0,075 méq. d'aluminium) par gramme de solution. Les teneurs en magnésium et aluminium sont
 5 déterminées par spectroscopie d'absorption atomique, et on trouve un rapport molaire Mg/Al de 5,4 pour le complexe appelé MAGALA-6E par Texas Alkyls, Inc :



10 EXEMPLE 2 :

Cet exemple montre l'intérêt du catalyseur décrit à l'exemple 1 pour préparer des polymères cristallisés à base de butadiène. Le tableau I ci-après montre que
 15 les polybutadiènes qui ont été obtenus selon cette invention ont un haut degré de stéréorégularité, avec des températures de fusion des cristallites de 43°C et 70°C, et la forte teneur (89 %) en configuration trans-1,4 donne un polymère thermo-
 plastique qui est dur et fortement cristallisé à la température ordinaire.

20 L'isoprène peut être polymérisé avec la composition catalytique Mg-Al-Ba, comme l'indique le tableau I, et on obtient un polyisoprène à 49 % de l'isomère trans, 39 % de cis et 12 % de la forme 3,4.

(Voir tableau I page suivante)

T A B L E A U I

Structure moléculaire de polydiènes et d'un copolymère
styrène-butadiène

Préparation dans du cyclohexane à 50°C avec
la composition catalytique Mg-Al-Ba

(Mg/Al = 5,4, Ba/Mg = 1/5, rapports molaires des métaux)

Essai N°	Monomère (s) (g)	Totalité des monomères (g) par mM de (Bu) ₂ Mg	Conversion (%) (heures)	% en poids de styrène	
				Chargé	Trouvé
1	Butadiène (27,1)	38,7	100 (91)	--	--
2	Butadiène/ styrène (24,4/7,0)	45,5	86 (118)	22	17
3	Isoprène (23,9)	34,1	98 (77)	--	--

Essai N°	Structure diénique %		$\frac{\eta_{sp}}{c}$ 25°C, dl/g (toluène)	Pic de temp. de fusion des cristallites (°C)
	Trans-1,4	Vinyle		
1	89	2	2,11	43,70
2	88 ^a	2 ^a	1,60	19
3	49 ^a	(12) ^{a,b}	0,92	non observé

a- microstructure (%) déterminée par RMN ¹³C

b- la valeur entre parenthèses représente la teneur
en forme 3,4.

La vitesse de polymérisation est plus grande pour les homopolymères du butadiène que pour les copolymères butadiène-styrène. Par exemple, la conversion totale du butadiène en polymère est facilement obtenue en 24 heures à la température de 65°C, alors que pour les copolymères butadiène-styrène, il est difficile d'atteindre un taux de conversion supérieur à 90 % en 24 heures à la même température de 65°C, et de plus, les 10 % de monomères restants dans le système SBR (styrène-butadiène) sont principalement constitués par du styrène, et il faut plus de 72 heures à 65°C pour atteindre une conversion totale. Les viscosités (η_{sp}) sont des viscosités intrinsèques, en décilitres par gramme dans du toluène à la température de 25°C.

EXEMPLE 3 :

On prépare dans cet exemple un copolymère diséquencé polystyrène-polybutadiène à 41 % de styrène avec le catalyseur Mg-Al-Ba décrit à l'exemple 1, par addition du butadiène à une solution non terminée de carbanions polystyriliques. Le styrène est polymérisé au taux de conversion de 96 % (voir le tableau II ci-après) et le carbanion polystyrylique formé est utilisé dans l'essai N° 5. Toutes les polymérisations sont faites dans le cyclohexane à la température de 50°C.

T A B L E A U II

Préparation d'un copolymère diséquencé polystyrène-polybutadiène et d'un polybutadiène à terminaisons hydroxyliques avec le catalyseur Mg-Al-Ba

Essai N°	Monomère(s) (g)	Totalité (g) des monomères par mM de (Bu) ₂ Mg	Conversion % (heures)	Composition (% en poids)	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ (d)	$\frac{[\eta]}{dI/g}$ /25°C, (toluène) (d)
4	Styrène ^a (10,5)	15,9	96 ^a (48)	% styrène = 100	20c	0,20
5	Polystyryle (10,5) Butadiène (14,8)	39,1	1,96 (48) 2,98 (119)	% styrène = 41	114c	0,93
6	Butadiène (24,2) Oxyde d'éthylène (0,09)	23,5	88 (115)	% hydroxyle = 0,031	51b	1,31

a- Précurseur de polystyrène utilisé pour préparer le copolymère diséquencé polystyrène-polybutadiène (essai N° 5).

b- \bar{M}_n mesurée par osmométrie sur membrane.

c- \bar{M}_n estimée par CPG.

d- Polymère final.

La figure 3 des dessins annexés montre deux courbes de répartition des masses moléculaires (RMM) de ce copolymère diséquencé (essai N° 5) et de son

précurseur de polystyrène (essai N° 4). Une comparaison des positions des pics des courbes de RMM ainsi que des formes de ces courbes montre le succès de la préparation d'un copolymère diséquencé. On ne peut extraire des produits formés d'homopolymères du styrène ou du butadiène avec un mélange acétone/cyclohexane (75/25) et du n-pentane comme solvants pour le polystyrène et le polybutadiène, respectivement, qui ne dissolvent pas le copolymère diséquencé.

On a préparé un polybutadiène à terminaisons hydroxyliques (essai N° 6) par addition d'oxyde d'éthylène à la fin d'une polymérisation de butadiène induite avec le catalyseur Mg-Al-Ba (voir le tableau II), et les motifs terminaux d'alcanolate ont ensuite été hydrolysés pour former l'alcool. Le degré de fonctionnalité hydroxylique de ce polymère est de 0,91, rapporté à la masse moléculaire équivalente des hydroxyles et à la masse moléculaire moyenne en nombre.

Ces résultats montrent que les extrémités des chaînes de polybutadiène ou de polystyrène conservent leur pouvoir de s'ajouter au monomère et peuvent donner des matières intéressantes. On peut ainsi obtenir des copolymères séquencés, des polymères à terminaisons fonctionnelles et des polymères présentant des architectures moléculaires différentes et des répartitions différentes des masses moléculaires.

EXEMPLE 4 :

On effectue des polymérisations du butadiène conformément à l'essai N° 1 de l'exemple 2 avec divers composés de Ba et Ca en remplacement du (t-décanolate-t-butanolate-hydroxyde) de baryum servant de témoin comparatif, essais dont les résultats sont donnés au tableau III ci-après. Les sels de baryum du t-butanol et de mélanges de t-butanol et d'eau, tous deux préparés conformément à l'exemple 1, se montrent tout aussi efficaces que le témoin pour obtenir du polybutadiène à environ 90% de l'isomère trans-1,4. L'éthanolate de baryum complexé avec des Mg-Al-alkyles polymérise le butadiène en un polymère à haute masse moléculaire, à 76 % de trans-1,4 et 7 % de vinylique, et des

complexes de Mg-Al-alkyles avec $\text{Ca} \overline{[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_{1,8}(\text{OH})_{0,2}]}$ sont des catalyseurs pour la polymérisation quantitative du butadiène (voir les essais 10 à 13 du tableau III ci-après).

Toutefois, la teneur maximale de 77 % en trans-1,4 est

- 5 observée pour un rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ de 0,51, alors que pour un rapport $\text{Ba}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ de 0,20, la teneur en trans-1,4 atteint jusqu'à 90 %. Cet exemple montre ainsi l'intérêt de certains alcanolates de Ba et Ca pour obtenir du polybutadiène à haute teneur en trans-1,4, cristallisé.

10 T A B L E A U III

Effet de la composition de divers composés de Ba et Ca sur la structure moléculaire du polybutadiène^{a)}

Essai N°	Composition du sel de métal du groupe IIA	Rapport molaire $\text{Me}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$	Conversion % (heures)
1	$\text{Ba} \overline{[(t\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{O})_{0,61} (t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_{1,17}(\text{OH})_{0,22}]}$ (témoin)	0,20	100 (91)
20	7 $\text{Ba} \overline{[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_{1,8}(\text{OH})_{0,2}]}$	0,20	90 (43)
	8 Ba $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2$	0,20	96 (71)
	9 Ba $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$	0,18	82 (168)
	10 $\text{Ca} \overline{[(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_{1,8}(\text{OH})_{0,2}]}$	0,11	99 (47)
25	11 "	0,25	98 (71)
	12 "	0,51	96 (24)
	13 "	0,90	100 (72)
	13-1 $\text{Ba} \overline{[(t\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{O})_{1,8}(\text{OH})_{0,2}]}$	0,20	100 (70)

(Voir suite du tableau III page suivante)

T A B L E A U III (suite)

Essai N°	Structure %		Temp. de fusion des cristallites, °C	$[\eta]_{25^\circ\text{C}}$, dl/g (toluène)	
	Trans	Vinyle			
5	1	89	2	43, 70	2,11
	7	90	3	29, 59	1,38
	8	88	2	41, 68	2,92
	9	76	7	9	1,68
	10	64	8	-30	Polymère mou
10	11	70	7	-11	Polymère mou
	12	77	6	11, 27	0,90
	13	72	6	-2	1,36
	13-1	86	3	38,58	Caoutchouc
15	a - Polymérisation : cyclohexane comme solvant, température : 50°C, $\text{Me}^{2+}:\text{Ba}^{2+}$ ou Ca^{2+} .				

EXEMPLE 5 :

L'effet du rapport molaire Mg/Al de complexes organométalliques du magnésium et de l'aluminium sur la microstructure du polybutadiène est montré au tableau IV ci-après. Les catalyseurs Mg-Al-Ba sont préparés conformément à l'exemple 1, au rapport molaire Ba/Mg constant d'environ 1/5. Une polymérisation comparative (témoin) du butadiène avec le composé $(\text{sec-C}_4\text{H}_9)\text{Mg}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$ associé au sel de baryum qui a été préparé dans l'exemple 1 donne une teneur en trans-1,4 de 67 % sans Et_3Al . On n'atteint qu'une teneur de 81 % en trans-1,4 pour des polymères formés avec un catalyseur du complexe Ba-MgAl au rapport Mg/Al de 105 (produit MAGALA-DNHM, Texas Alkyls, Inc.) (essai N° 20), et le butadiène ne se polymérise pas avec un sel de baryum associé au produit MAGALA-0,5E (Mg/Al 1/2) (essais N° 14, 15 et 16 ci-après). Le plus haut degré de stéréorégularité est obtenu avec des complexes de sels de baryum et du produit MAGALA-6E ou MAGALA-7,5E (essais 17 et 18), et les teneurs en trans-1,4 de ces polybutadiènes sont de 89 %, avec 2 ou 3 % d'insaturation vinylique.

T A B L E A U IV

Effet du rapport molaire Mg/Al de complexes
Mg-Al sur la microstructure du polybutadiène

Essai N°	Complexe organométal- lique de Mg et Al	Rapports molaires			Structure %	
		Mg/Al	Ba/Mg	Al/Ba	Trans	Vinyle
14 ^a	1(n-Bu) ₂ Mg.2(Et) ₃ Al	0,54	0,19	9,70	Pas de poly- mérisation	
15 ^a	1(n-Bu) ₂ Mg.2(Et) ₃ Al	0,54	0,29	6,40	d°	
16 ^a	1(n-Bu) ₂ Mg.2(Et) ₃ Al	0,54	0,61	3,00	d°	
10 17 ^b	5,4(n-Bu) ₂ Mg.1(Et) ₃ Al*	5,4*	0,19	0,97	89	2
18 ^b	7,6(n-Bu) ₂ Mg.1(Et) ₃ Al#	7,6#	0,16	0,82	89	3
19 ^b	27(n-hexyl) ₂ Mg.1(Et) ₃ Al	27,0	0,22	0,17	83 ^c	4 ^c
20 ^b	105(n-hexyl) ₂ Mg1(Et) ₃ Al ^d	105,0	0,22	0,04	81	4
15 21 ^b	(sec-Bu)Mg(n-Bu)	pas d'Al	0,12	0	67	10

a- Polymérisations effectuées dans le n-hexane à 65°C.

b- Polymérisations effectuées dans le cyclohexane à 50°C

20 c- Valeurs estimées d'après le spectre infrarouge d'une
pellicule du polymère.

d- MAGALA DNHM, Texas Alkyls, Inc. - di-n-hexyl-magnésium
à 1 ou 2 moles % de Et₃Al par rapport au composé de
magnésium

* MAGALA-6E ; rapport 5,4 d'après l'analyse.

MAGALA-7,5E ; rapport 7,6 d'après l'analyse.

25

EXEMPLE 6 ;

Le tableau V ci-après résume l'effet du
rapport molaire du (t-décanolate-t-butanolate-hydroxyde)
de baryum (préparé à l'exemple 1) au dibutylmagnésium
30 du MAGALA-6E sur la microstructure et la masse molé-
culaire du polybutadiène, la charge de polymérisation étant
la même que dans l'essai N° 1 de l'exemple 2. La figure
2 des dessins annexés montre que la proportion de trans-1,4
s'élève jusqu'à un maximum de 90 % à mesure que le rapport
35 molaire Ba²⁺/Mg²⁺ s'abaisse de 1,0 à environ 0,2, et en
même temps la teneur en vinylique diminue de 7 à 2 % .

On n'observe par ailleurs aucune polymérisation du butadiène dans le cyclohexane à 50°C au bout de 3 jours avec le produit MAGALA-6E seul, ni pour un rapport molaire Ba^{2+}/Mg^{2+} de 0,05.

5 Les polybutadiènes qui ont été obtenus avec le rapport Ba^{2+}/Mg^{2+} de 0,2 se caractérisent par des teneurs en trans-1,4 de l'ordre de 90 %, des températures de fusion des cristallites de 43°C et 70°C, des viscosités intrinsèques d'environ 2,0 dans le toluène à 25°C, ainsi que par l'absence
10 de produit gélifié, c'est-à-dire réticulé.

(Voir tableau V page suivante)

T A B L E A U V

Effet du rapport molaire des sels de baryum au $(\text{Bu})_2\text{Mg}$ du catalyseur Mg-Al-Ba sur la structure moléculaire du polybutadiène

Essai N°	Rapports molaires $\text{Ba}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ $\text{Al}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$	Conversion & Structure (heures) <u>Trans</u> <u>Vinyle</u>	Température de fusion des cristallites, °C	$\frac{[\eta]}{c}$ à 25°C, dl/g (toluène)
22	0 0	Pas de polym. apparente du butadiène avec MAGALA-6E seul	-	-
23	0,05 3,91	Pas de polym. apparente après 72 heures	-	-
14	0,11 1,67	63 (72)	36, 60	2,35
1	0,20 0,85	100 (91)	43, 70	2,11
25	0,30 0,62	96 (72)	-9, 33	2,26
26	0,52 0,35	99 (74)	-16,24	1,82
27	1,00 0,18	94 (44)	-15	0,82

Conditions des polymérisations : 1. Polymérisations effectuées dans le cyclohexane à 50°C.

2. Concentrations molaires du butadiène et de $(\text{Bu})_2\text{Mg}$, environ :

$$\frac{[\text{Butadiène}]_0}{[(\text{Bu})_2\text{Mg}]_0} : 2,4$$

$$\frac{[\text{Butadiène}]_0}{[(\text{Bu})_2\text{Mg}]_0} : 2,8 \times 10^{-3}$$

EXEMPLE 7 :

On utilise le complexe catalytique de MAGALA-6E et de (t-décanolate-t-butanolate-hydroxyde) de baryum de l'exemple 1 pour préparer des polybutadiènes conformément à l'exemple 2, dans du n-hexane et du toluène, ainsi que dans du cyclohexane. L'analyse de structure qui est indiquée au tableau VI ci-après montre qu'il se forme dans ces solvants une forte proportion de trans-1,4 polybutadiène, avec une proportion un peu moindre et une viscosité intrinsèque un peu plus basse pour le polymère formé dans du toluène.

T A B L E A U VI

Effet du solvant sur la structure moléculaire de polymères à base de butadiène obtenus avec la composition catalytique de l'exemple 1 :
 $Ba \sqrt{(t-RO)_{2-x} (OH)_x} / 5,4(n-Bu)_2Mg.1 (ET)_3Al$
 (MALAGA-6E)
 Température de polymérisation : 50°C

Essai N°	Solvant	Styrène %	Structure % Trans Vinyle	$\frac{[\eta]}{\eta}$ 25°C, dl/g (toluène)	Temp. de fusion des cristallites, °C	
28	n-Hexane	8	88	2	2,02	23, 34
1	Cyclohexane	0	89	2	2,11	43, 70
29	Toluène	0	85	3	1,84	24, 36

On peut aussi préparer des polybutadiènes dans le cyclohexane à 50°C à des teneurs en trans-1,4 de 88 %, et 3 % de vinylique, avec des catalyseurs Mg-Al-Ba résultant de l'association d'un (t-alcanolate-hydroxyde) de baryum aux composés $(sec-C_4H_9)Mg-(n-C_4H_9)$ et $(C_2H_5)_3Al$, à la place du produit du commerce MAGALA, dans les rapports molaires Mg/Al de 2 à 3 et Ba/Mg de 0,20. Une élévation du rapport molaire Mg/Al (à rapport Ba/Mg constant) de 3 à 6, 15 et 25, entraîne un abaissement de la teneur en trans-1,4 de 88 % à 86 %, 83 % et 80 %, respectivement.

EXEMPLE 8 :

Dans le tableau VII ci-après on compare l'influence de la température sur la préparation de caoutchoucs SBR (styrène-butadiène) avec la composition catalytique Mg-Al-Ba de l'exemple 1 dans le cyclohexane. La teneur en trans-1,4 s'élève de 83 % à 90 % à mesure que la température de polymérisation est abaissée de 75°C à 30°C, et cette élévation de la teneur en trans-1,4 avec un abaissement de la température s'accompagne de la diminution correspondante à la fois de la teneur en forme vinylique et de la teneur en forme cis-1,4. Il est à noter qu'avec ce catalyseur on peut obtenir des caoutchoucs SBR à haute teneur en trans-1,4 dans une assez large gamme de températures de polymérisation.

T A B L E A U VII

Effet de la température de polymérisation sur la structure moléculaire d'un caoutchouc SBR à haute teneur en forme trans.

Essai N°	Styrène % en poids	Temp. de polymérisation °C	Conversion % (heures)	Structure % Trans	Vinyle	$\frac{[\eta]}{dl/g}$ 25°C (toluène)
30	6,5	30	55 (172)	90,0	1,6	0,88
31	17,0	50	86 (118)	88,0	2,1	1,60
32	22,0	65	95 (119)	85,6	3,1	1,54
33	23,2	75	92 (23)	82,9	3,7	1,49

Rapport molaire Ba/Mg : 0,20.

EXEMPLE 9 :

La concentration de la composition catalytique Mg-Al-Ba de l'exemple 1, au rapport Ba^{2+}/Mg^{2+} constant de 0,20, a un effet prononcé sur la teneur en trans-1,4 du polybutadiène, comme le montre le tableau VIII ci-après. La teneur en trans-1,4 s'approche d'une valeur limite d'environ 90 % à mesure que le rapport molaire du butadiène au dibutyl-magnésium diminue de 1549 à 795, tandis que la viscosité intrinsèque s'élève avec ce rapport, ce qui fait penser que la masse moléculaire du polymère formé est réglée par le

rapport de la masse en grammes de butadiène polymérisé à la quantité en moles de catalyseur ajouté.

TABLEAU VIII

5 Effet de la concentration du catalyseur sur la structure moléculaire de polybutadiène préparé avec le catalyseur Mg-Al-Ba

Es- N°	Catalyseur ajouté (mM)	Buta- diène (g)	Rapport mo- laire initial $\frac{[\text{Ba}]}{[\text{Bu}_2\text{Mg}]}$	Conv. % (hrs)	Structure % trans vi- nyle	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ 25°C, dl/g (to- luène)		
10	Sel de Ba	(Bu) ₂ Mg						
7	0,36	1,76	28,5	299 ($\bar{M}_n = 8.100$) ^a	90 (43)	90	3	1,38
15	1	0,14 & 0,63	27,1	795 ($\bar{M}_n = 21.500$) ^a	100 (91)	89	2	2,11
34	0,07	0,29	24,3	1549 ($\bar{M}_n = 41.900$) ^a	100 (96)	80	3	4,29

20 Solvant : cyclohexane. Température : 50°C. Rapport molaire Ba/Mg:0,20.

a : \bar{M}_n calculée d'après le rapport de la masse en grammes de butadiène chargé aux équivalents-g de Mg chargé (carbone-Mg).

25 EXEMPLE 10 :

La figure 4 des dessins annexés montre que la répartition des masses moléculaires (RMM) d'un caoutchouc SBR (styrène-butadiène) (à 15 % de styrène) à haute teneur en forme trans peut être élargie (modifiée ou réglée) par un allongement des chaînes avec le divinylbenzène (DVB), lequel est ajouté au taux de conversion de 87%, et la réaction de liaison des extrémités des chaînes avec le DVB (dans le rapport molaire DVB/Mg de 1,0) est effectuée pendant 6 heures dans le cyclohexane à la température de 82°C.

35 La forme de la RMM du SBR précurseur linéaire (essai N° 35) est assez étroite et la courbe présente un certain étalement correspondant à une petite fraction à faible masse moléculaire. Des indices d'hétérogénéité (rapport

\bar{M}_m/\bar{M}_n de 2,0 à 3,0 (évalués par CPG) sont des valeurs représentatives de ces caoutchoucs SBR linéaires, et une comparaison des formes des courbes de RMM de la figure 4 montre un accroissement de la proportion de polymère à haute masse moléculaire et une élévation de la masse moléculaire résultant de la liaison des extrémités des chaînes avec le DVB.

Des caoutchoucs SBR à haute teneur en forme trans dont les chaînes ont été allongées DVB peuvent être étendus avec une huile, ils coulent moins à froid par fluage (voir le tableau IX ci-après) et ils se comportent mieux au broyage que des caoutchoucs SBR linéaires à forte teneur en trans. La figure 5 des dessins annexés permet de comparer les comportements rhéologiques d'un SBR linéaire à forte teneur en trans selon la présente invention et du même SBR mais dont les chaînes ont été allongées par le DVB. Des mesures de viscosité complexe (η^*) de ces polymères bruts à diverses vitesses de cisaillement ont été faites au spectromètre rhéométrique mécanique (Rheometric Mechanical Spectrometer) à la température de 90°C avec un disque excentrique rotatif (DER ou ERD), et l'on peut voir ainsi que le SBR à chaînes allongées présente une plus forte viscosité que le polymère linéaire témoin à de faibles vitesses de cisaillement, et une moindre viscosité à de hautes vitesses de cisaillement, ce qui concorde bien avec le plus faible fluage à froid du SBR à haute teneur en forme trans dont les chaînes ont été allongées par le DVB.

(Voir tableau IX page suivante)

T A B L E A U IX

Effet sur le fluage à froid de
l'allongement des chaînes d'un
caoutchouc SBR à haute teneur en
forme trans

5	Es- sai N°	Styrène % en poids	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ 25°C, dl/g (toluène)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ (par CPG)	Teneur en huile (parties % p. de c.)	V. t ^é _{ML-4} (100°C)	Fluage à froid (50°C _c) (mg/mn)
10	35 ^a	15	1,58	3,7	0	48	20,0
	36 ^a	20	1,58	-	0	-	11,9
	37 ^b	15	1,95	3,2	14	40	3,4
	38 ^b	22	2,20	R.bimodale	0	-	0
	39 ^b	21	2,20	R.bimodale	37,5	41,5	1,0

15_

- a - SBR linéaire non allongé
b - SBR à chaînes allongées par le divinylbenzène (DVB)
après un taux de conversion de 80-90%.
c - Méthode WATB 5.01.20 de Phillips Chem. Co., du
1er décembre 1961.

20 EXEMPLE 11 :

Dans cet exemple on vulcanise sans
chages, avec 1 % de peroxyde de dicumyle, un caoutchouc SBR
préparé par le procédé selon cette invention, à 14,8 % de
styrène et 84,5 % d'emplacements (sites) trans-1,4 dans la
25 partie de polybutadiène. La température de fusion des cris-
tallites du SBR réticulé au peroxyde est de 18°C, mesurée
sur un appareil de calorimétrie différentielle DSC-II
Perkin Elmer. La pellicule de caoutchouc vulcanisée est montée
à l'état non étiré sur un appareil à rayons X pour y être
30 analysée avec la radiation K α du cuivre (CuK α) et un filtre
de nickel à la température ordinaire. Comme le montrent les
figures 6, cette gomme de SBR vulcanisée donne à l'état non
étiré un halo diffus, caractéristique d'une matière non
cristallisée. A 200% d'allongement on observe un spectre
35 de diffraction de polymère cristallisé orienté (arcs équa-
toriaux), et à mesure que l'échantillon est allongé jusqu'à
700 %, il apparaît plusieurs réflexions désaxées en plus
de l'arc équatorial, résultat qui montre l'aptitude de

ce caoutchouc à une cristallisation induite par contrainte et déformation. L'homoadhérence d'une gomme, c'est-à-dire son adhérence à elle-même, et sa résistance en traction à l'état non vulcanisé, sont des propriétés souvent caractéristiques d'un élastomère cristallisable tel que le caoutchouc naturel, et on montre dans les exemples qui suivent que cet ensemble de propriétés est également caractéristique des caoutchoucs SBR obtenus selon la présente invention.

I Informations sur les figures 6 des
10 dessins annexés :

	Radio- graphie	Allonge- ment %	Heures d'exposi- tion	Distance approximative de l'échantillon à la pellicule de radiographie X
	A	0	4	30 mm
15	B	200	4	30 mm
	C	700	6	50 mm
	D	700	17	50 mm.

EXEMPLE 12 :

La résistance en traction à l'état non vulcanisé est une qualité du caoutchouc naturel, mais qui est pratiquement absente chez un caoutchouc SBR "émulsion", et en fait, pour très peu de caoutchoucs synthétiques cette résistance est comparable à celle du caoutchouc naturel. Elle constitue une mesure de la cohésion dans un caoutchouc non vulcanisé étiré, et elle empêche l'amincissement et la rupture du caoutchouc au cours de la fabrication de bandages pneumatiques non vulcanisés. On admet en général que cette résistance du caoutchouc naturel à l'état non vulcanisé est due à une cristallisation de la matière par contrainte et déformation.

On a mesuré la résistance en traction à l'état non vulcanisé d'un caoutchouc SBR à haute teneur en trans, sans additifs, préparé avec le catalyseur Mg-Al-Ba selon cette invention, caoutchouc à 20 % de styrène et 88 % de trans-1,4-polybutadiène et dont la température de fusion

des cristallites est de 22°C, mesurée par analyse thermique différentielle (ATD). On procède pour cela à des essais de contraintes (tensions)-déformations (allongements) sur des polymères non vulcanisés, en opérant avec un appareil
5 d'essai Instron à la température ordinaire, à la vitesse de traction de 51 cm/minute, les éprouvettes de traction étant des plaques formées par moulage à la presse à 120°C pendant 5 minutes sous 11360 kg. Les résultats qui sont
10 donnés au tableau X ci-après montrent que la résistance à la traction (0,95 MPa) du caoutchouc SBR expérimental à haute teneur en trans selon cette invention, sans additifs et à l'état non vulcanisé, est équivalente à celle d'un caoutchouc naturel MV-5 (plaques fumées côtelées N° 3 peptisées, non vulcanisées et sans additifs).

15 Sur la figure 7 des dessins annexés sont comparées les courbes contraintes-déformations (tensions-allongements) d'un caoutchouc SBR selon cette invention à 15% de styrène et 95 % de la forme trans, additionné de 45 parties de noir de carbone HAF (noir de four pour haute résistance à
20 l'abrasion) pour 100 parties de caoutchouc, mais non vulcanisé, d'un caoutchouc naturel (SMR-5) et d'un caoutchouc SBR "émulsion". On voit sur cette figure que les résistances en traction à l'état non vulcanisé du caoutchouc naturel et du caoutchouc SBR à haute teneur en trans sont à peu près
25 équivalentes, soit 1,4 MPa, et que les courbes du caoutchouc naturel et du caoutchouc SBR expérimental à haute teneur en trans selon l'invention ont des pentes positives au-dessus de 150 % d'allongement, alors que la pente est négative pour le caoutchouc SBR-1500. Or, une pente positive
30 peut être considérée comme le signe d'une cristallisation induite par contrainte et déformation.

(Voir tableau X page suivante)

T A B L E A U X

Comparaison des résistances en traction
à l'état non vulcanisé d'un caoutchouc
naturel et d'un caoutchouc SBR à haute
teneur en trans, sans charges.

5

10

15

25

30

35

	Essai N°	
	40	36
	Caoutchouc naturel (MV-5)	SBR à haute teneur en trans (à 20 % de styrène)
Viscosité Mooney ML-4 (100°C)	72	30
Résistance à la traction MPa	0,96	0,95
Allongement à la rupture, %	633	1395

EXEMPLE 13 :

L'homoadhérence est définie par la force nécessaire pour séparer l'une de l'autre deux surfaces d'une matière polymère non vulcanisée après qu'elles ont été mises en contact, l'homoadhérence limite d'un caoutchouc étant naturellement sa résistance en traction à l'état non vulcanisé, c'est-à-dire la force nécessaire pour rompre sa cohésion, et si une grande résistance à la traction est requise, elle est insuffisante en elle-même pour assurer une bonne adhérence. Une homoadhérence élevée est une caractéristique particulièrement souhaitable dans la fabrication d'articles avant la vulcanisation, en particulier d'articles à forme ou géométrie complexe.

L'homoadhérence est mesurée avec l'appareil Monsanto, Tel-Tak, sur des éprouvettes en polymères bruts et avec additifs, pressées à 100°C entre des pellicules de Mylar. On dispose à angle droit l'une par rapport à l'autre deux bandes de 6,5 mm x 51 mm découpées à l'emporte-pièce, que l'on fixe dans des pinces à éprouvettes spéciales,

puis on applique pendant 30 secondes une charge fixée de 0,221 MPa, et on sépare les échantillons l'un de l'autre par traction à la vitesse de 25 mm/mn, l'essai étant conduit à la température ordinaire. Les valeurs d'homoadhérence vraie qui sont indiquées au tableau XI ci-après représentent la différence entre l'homoadhérence apparente (c'est-à-dire caoutchouc contre caoutchouc) et la valeur trouvée pour le caoutchouc contre de l'acier spécial. Les résultats du tableau XI, pour plusieurs caoutchoucs sans additifs et non vulcanisés, montrent que l'homoadhérence apparente (0,28 MPa) d'un caoutchouc SBR à haute teneur en trans selon cette invention est supérieure à celle du caoutchouc naturel.

La présence de noir de carbone (45 parties de noir de four HAF pour 100 parties de caoutchouc) dans des formules de SBR à haute teneur en trans selon cette invention (à 15 % de styrène et 85 % de l'isomère trans), et de caoutchouc naturel (SMR-5), entraîne une élévation de l'homoadhérence, comme le montre une comparaison entre les résultats des tableau XI et XII ci-après. L'homoadhérence avec noir de carbone du SBR à haute teneur en trans selon cette invention est équivalente à celle du caoutchouc naturel aux erreurs expérimentales près, et l'homoadhérence d'un mélange de quantités égales de SBR à haute teneur en trans selon l'invention et de caoutchouc naturel est un peu supérieure à celle de chacun des caoutchoucs respectifs sans noir de carbone.

Il est important, dans la construction de pneumatiques, que l'homoadhérence se manifeste rapidement quand deux bandes de caoutchouc sont mises en contact. La figure 8 des dessins annexés montre que l'homoadhérence est élevée après de faibles temps contact (soit 6 secondes), aussi bien pour le SBR à haute teneur en trans selon cette invention que pour le caoutchouc naturel, ces deux caoutchoucs ayant ainsi la caractéristique souvent appelée de "prise rapide" ("quick-grab") dans le jargon technique anglo-saxon.

T A B L E A U XI

Homoadhérence de caoutchoucs sans additifs
non vulcanisés, à l'appareil Monsanto Tel-Tak

Essai N°	Polymère	Temp. de fusion des cristallites, °C	Homoadhérence ^a	
			Apparente MPa	Vraie MPa
5	39 ^b			
	SBR à haute teneur en trans selon l'invention (21 % de styrène, 87 % de forme trans)	24	0,28	0,24
10	40			
	Caoutchouc naturel (MV-5)	28	0,23	0,22
	41			
	Trans-polypenté- namère	9	0,26	0,24
15	42			
	SBR à haute teneur en trans selon l'invention (23 % de styrène, 83 % de forme trans)	-1	0,23	0,16
	43			
	Cis-1,4-polybuta- diène (99 % de forme cis)	-6	0,19	0,10
20	44			
	SBR-1500 (Emul- sion) ^c	Non observée	0,15	0,03

a - Temps de contact 30 secondes, charge 900 g.

b - Avec addition de 37,5 parties d'huile Philrich 5, pour
100 parties de caoutchouc.

25 c - Caoutchouc BD-STY, à environ 23,5 % de styrène copoly-
mérisé, formé par polymérisation à froid.

T A B L E A U XII

Homoadhérence de caoutchoucs avec additifs non vulcanisés, à l'appareil Monsanto Tel-Tak

Essai N°	Polymère	Temps de contact (minutes)	Homoadhérence apparente MPa
5	SBR à haute teneur en trans (HT) (15 % de styrène, 85 % de forme trans)	0,5	0,36
		3,0	0,48
		6,0	0,48
10	Caoutchouc naturel (CN) (SMR-5)	0,5	0,45
		3,0	0,44
		6,9	0,46
15	Mélange 50/50 de SBR à haute teneur en trans (HT) et de caout- chouc naturel SMR-5 (CN)	0,5	0,49
		3,0	0,48
		6,0	0,50

Formule du caoutchouc ci-dessus, non-vulcanisé

Parties pondérales

Ingrédients	Mélange		
	SBR-HT	CN	SBR-HT
20 Polymère	100	100	50/50, CN/ SBR-HT
Noir de carbone HAF (noir de four haute résistance à l'abra- sion)	45	45	45
Huile	5 (naphténique)	0	7 (naphténique)
25 ZnO/Acide stéarique	5/3	5/3	5/3
Antioxydant	2	2	2
Tackifier 775 (agent d'adhérence)	3	3	3
Soufre	1,0	1,0	1,0
30 Accélérateur total	1,8	1,8	1,8

EXEMPLE 14 :

On prépare un caoutchouc SBR à haute teneur en forme trans selon cette invention d'après l'essai N° 2 de l'exemple 2, à 20 % de styrène et 86 % de la configuration trans-1,4 dans la partie de polybutadiène. Ce copolymère a une viscosité intrinsèque dans le toluène, à 30°C, de 1,82 dl/g, et la température de fusion des cristallites est de 20°C, sur le thermogramme d'analyse thermique différentielle (ATD).

Le tableau XIII ci-après donne les formules de mélange et les conditions de vulcanisation pour le caoutchouc SBR ci-dessus ainsi que pour un copolymère butadiène-styrène du commerce (SBR-1500) et pour le caoutchouc naturel SMR-5. On obtient des vitesses de vulcanisation satisfaisantes pour les caoutchoucs SBR avec une vulcanisation au soufre accélérée par le 2-(morpholino) thiobenzothiazole (NOBS Special) et le monosulfure de tétraméthylthiurame (TMTM). Une comparaison entre les caractéristiques physiques de ces caoutchoucs est donnée au tableau XIV ci-après.

Il est à noter que le caoutchouc SBR à haute teneur en trans a une plus grande résistance au déchirement que le caoutchouc SBR-1500, ce qui est peut être lié à une cristallisation induite par contrainte et déformation dans le cas du premier de ces caoutchoucs. Il est clair aussi que les propriétés à l'état vulcanisé du SBR à haute teneur en trans se rapprochent de celles du caoutchouc naturel.

(Voir tableau XIII page suivante)

T A B L E A U XIII

Formules (parties pour 100 parties de caoutchouc)

		SBR-1500	Caoutchouc naturel	SBR-HT (à 20 % de styrène)
5	Essai N° :	48	49	50
<u>Ingrédients</u>				
	Caoutchouc	100	100	100
	Antioxydant 2246 ^a	2	2	4 ^e
10	Oxyde de zinc	5	5	5
	Acide stéarique	3	3	3
	Atlantic Wax (cire)	3	3	-
	Tackifier 775 ^b	3	3	3
	Noir de carbone HAF	45	45	42
15	Huile PHILRICH 5 (Phillips Pet.)	5	5	14 ^f
	NOBS ^c	1,6	0,5	1,6
	TMTM ^d	0,2	-	0,2
20	Soufre CRYSTEX ^g (Stauffer Chem.)	1,3	2,5	1,3
	Vulcanisation, min /°C	45/142	35/142	21/142

a- 2,2'-méthylène-bis (4-méthyl-6-tert-butylphénol)

b- octylphénol formaldéhyde (non-thermoréactif)

25 c- 2-(morpholino) thiobenzothiazole (American Cyanamid)

d- monosulfure de tétraméthylthiurame

e- 2p % de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylène-diamine
et 2p % de N,N'-bis(1,4-diméthylpentyl)-p-phénylène-diamine

f- huile naphénique (Circosol 42XH, Sun Oil Co.)

30 g- 80 % de soufre dans une huile minérale.

T A B L E A U XIV

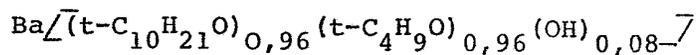
Comparaison des propriétés d'un caoutchouc SBR à haute teneur en trans selon cette invention avec celles d'un caoutchouc SBR-1500 (polymère "émulsion") et d'un caoutchouc naturel.

		Essai N°		
		48	49	50
		SBR-1500	Caoutchouc naturel	SBR-HT
10	Module à 100 %, MPa	1,51	1,50	1,38
	Module à 300 %, MPa	6,47	7,34	3,68
	Résistance à la traction, MPa	21,94	25,23	20,13
	Allongement, %	700	650	770
15	Dureté, Shore A	66	59	63
	Résistance au déchirement, croissant, KN/m	83	123	112
	Echauffement Goodrich (100°C), ΔT, °C	32	28	28
20	Déformation (allongement) permanente, % (100°C)	10,2	18,6	6,4
	Essai DeMattia, Nbre de flexions x 10 ⁻³	100	100	100
25	Propagation des fissurations, %	100	41	75

EXEMPLE 15 :

A du n-butyl-éthyl-magnésium (produit BEM de Texas Alkyls, Inc., un mélange dans de l'heptane de n-butyl-éthyl-magnésium et de triéthylaluminium dans le rapport molaire Mg/Al de 50) on ajoute du cyclohexane et une quantité supplémentaire de triéthylaluminium pour avoir un rapport molaire Mg/Al de 4,8, puis à cette composition Mg-Al on ajoute le composé

35



dans du toluène de manière à avoir un rapport molaire Ba/Mg de 0,26, et avec le complexe catalytique Ba-Al-Mg ainsi obtenu on polymérise de l'oxyde de propylène (PO) à 80°C, ce qui donne une matière solide collante. Les conditions de la polymérisation sont les suivantes :

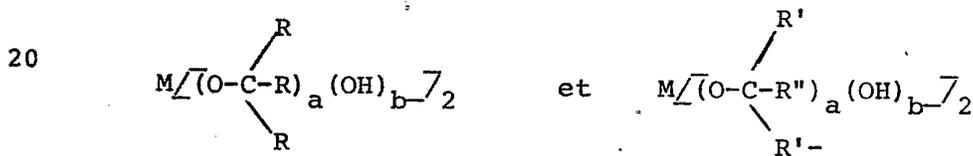
PO Grammes	Solvants, grammes			PO(g) par mM de Mg -	Taux de conversion % (heures)	
	Cyclohexane	Heptane	Toluène			
10	40,2	8,8	3,8	19,1	10,9	40(64)

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Composition utilisable comme catalyseur de polymérisation anionique, comprenant (1) un alcoolate choisi par ceux de baryum, calcium et strontium et leurs mélanges, (2) un composé organoaluminique et (3) un composé organomagnésien, composition dans laquelle le rapport molaire (calculé en métaux), du baryum, du calcium et/ou du strontium au magnésium est compris entre 1:10 et 1:2 environ, et le rapport molaire (toujours calculé en métaux) du magnésium à l'aluminium est compris entre 105 et 1,5 environ.

2.- Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'alcoolate comporte une partie hydroxylique (groupe OH) dans une proportion pouvant s'élever jusqu'à environ 20 moles %, ou jusqu'à environ 12 moles %, la partie restante étant la partie alcool de l'alcoolate.

3.-Composition utilisable comme catalyseur de polymérisation anionique, comprenant (1) l'un ou l'autre (ou les deux à la fois) des composés suivants :



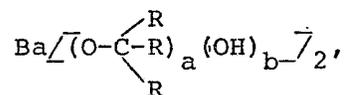
dans lesquels le rapport molaire de a à b est compris entre 100 : 0 et 80 : 20 environ, et M représente un ou plusieurs métaux choisis parmi Ba, Ca et Sr, R est un radical choisi parmi des alkyles et des cycloalkyles en C₁ à C₆, les divers radicaux R pouvant être identiques ou différents les uns des autres, R' est un radical alkyle en C₁ à C₄, les deux radicaux R' pouvant être identiques ou différents, et R'' est un radical hydrocarboné ayant une masse moléculaire comprise entre 250 et 5000 environ,

(2) un composé R₃^{III}Al, R^{III} étant un radical choisi parmi des alkyles et des cycloalkyles en C₁ à C₂₀, les divers radicaux R^{III} pouvant être identiques ou différents, et

(3) un composé R₂^{IV}Mg, R^{IV} étant un radical choisi parmi des alkyles et des cycloalkyles en C₁ à C₂₀, identiques ou différents les uns des autres, le rapport molaire du magnésium à

l'aluminium des composés (3) et (2) (calculé en métaux) étant compris entre 105 et 1,5 environ, et le rapport molaire du métal M au magnésium des composés (1) et (3) (calculé en métaux) étant compris entre 1:10 et 1:2 environ.

- 5 4.- Composition selon la revendication 3 dans laquelle le composé (1) est le composé



- 10 le rapport molaire de a à b étant compris entre 100 : 0 et 88:12 environ,

le radical R^{III} a de 1 à 10 atomes de carbone et le radical R^{IV} a aussi de 1 à 10 atomes de carbone.

- 15 5.- Composition selon la revendication 3 ou 4 dans laquelle le composé (1) contient moins de 0,1 % en poids environ d'azote.

6.- Composition selon la revendication 3, ou 4 dans laquelle le composé (1) contient moins de 0,01 % en poids d'azote.

- 20 7.- Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, dans laquelle les composés (2) et (3) sont sous la forme d'un complexe $\text{R}_m^{\text{III}} \text{Al} \cdot \text{R}_n^{\text{IV}} \text{Mg}_q$, les nombres m, n, p et q satisfaisant les valences des radicaux et atomes du complexe.

- 25 8.- Procédé selon lequel on polymérise dans des conditions inertes, dans un hydrocarbure comme solvant et à une température d'environ 0 à 150°C, un ou plusieurs monomères choisis parmi des monomères hétérocycliques et des monomères à insaturation éthylénique ayant une double liaison activée, avec un catalyseur dans une
30 proportion suffisante pour former un polymère, procédé caractérisé en ce que le catalyseur est constitué par une composition telle que spécifiée à l'une quelconque des revendications 1 à 7.

- 35 9.- Procédé selon la revendication 8, dans lequel la température de polymérisation est comprise entre 30 et 100°C environ.

10.- Procédé selon la revendication 9, dans lequel le monomère est un mélange de butadiène-1,3 avec jusqu'à 30 % en poids de styrène .

5 11.- Procédé selon la revendication 8 ou 9, dans lequel la proportion de la composition catalytique est d'environ 0,00001 à 0,10 mole, en magnésium métal, pour 100 grammes du monomère ou de l'ensemble des monomères.

10 12.- Procédé selon la revendication 11, dans lequel la proportion de la composition catalytique est d'environ 0,00033 à 0,005 mole, en magnésium métal, pour 100 grammes du monomère ou de l'ensemble des monomères.

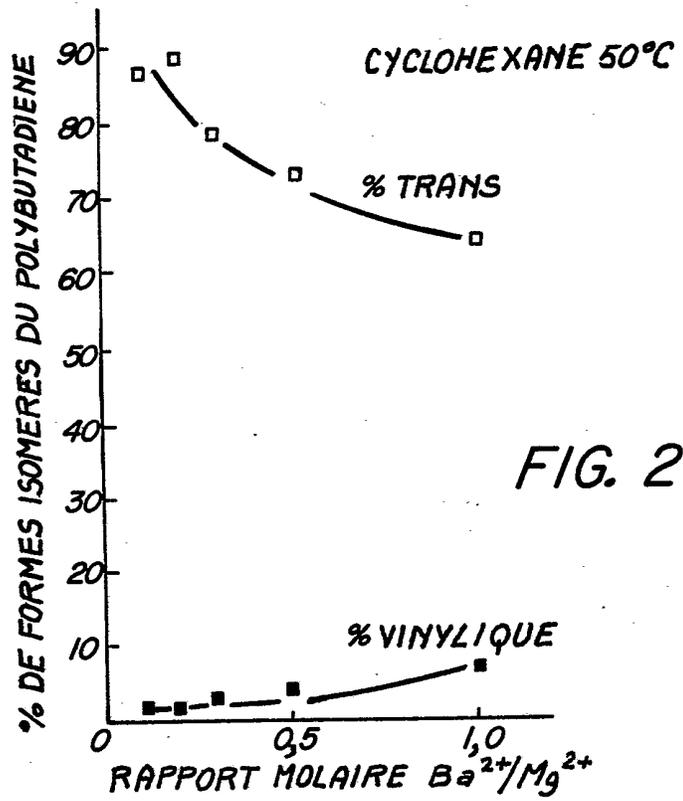
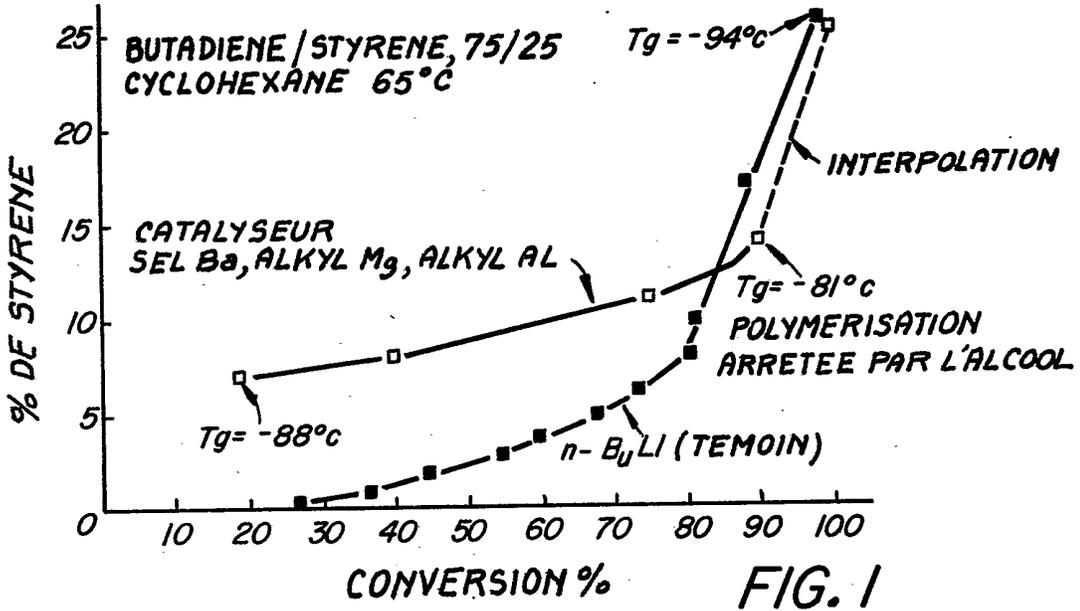
15 13.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 12 dans lequel le catalyseur est une composition telle que spécifiée à l'une quelconque des revendications 4 à 7.

20 14.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13 dans lequel le solvant est choisi parmi des hydrocarbures aliphatiques saturés et des hydrocarbures cycloaliphatiques saturés et leurs mélanges.

25 15.- Copolymère de nature caoutchouteuse, du butadiène-1,3 avec jusqu'à environ 30 % en poids de styrène copolymérisé, copolymère qui est défini par les caractéristiques suivantes :

- 25 a. une température de transition vitreuse d'environ -50 à -100°C, déterminée par analyse thermique différentielle,
- b. un point de fusion des cristallites (valeur du pic) à l'état non étiré d'environ -10 à +40°C, déterminé par analyse thermique différentielle,
- 30 c. une teneur en structure trans-1,4 d'environ 81 à 90% et une teneur en structure vinylique pouvant s'élever jusqu'à environ 4 % pour les motifs de butadiène,
- d. un indice d'hétérogénéité (ou indice de polymolécularité) d'environ 2,5 à 5,
- 35 e. une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 50 000 à 500 000,

- f. un état cristallin montré par diffraction de rayons X ,
lorsqu'il est étiré à l'état non vulcanisé et sans
additifs, et
- 5 g. sa résistance en traction à l'état non vulcanisé et
son homoadhérence (c'est-à-dire adhérence du copoly-
mère à lui-même), en particulier un tel copolymère qui
a été obtenu par un procédé selon l'une quelconque des
revendication 8 à 14.



215

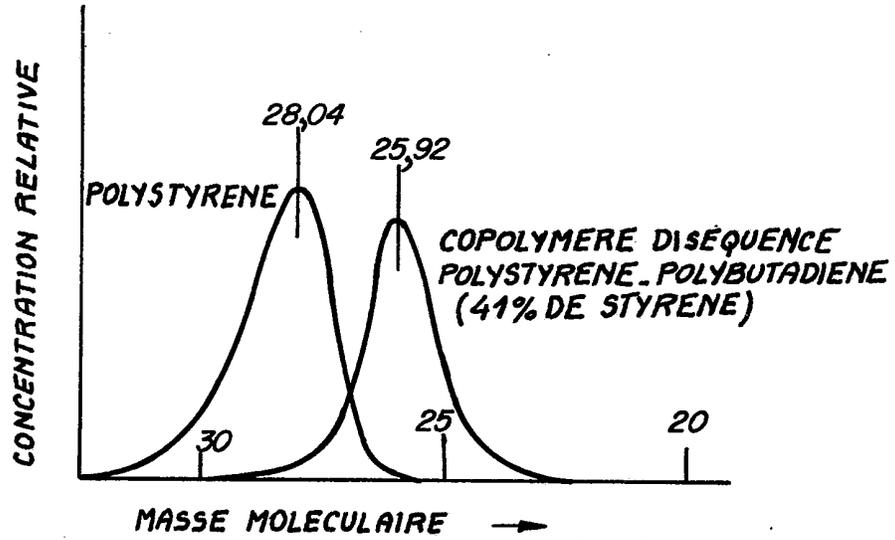


FIG. 3

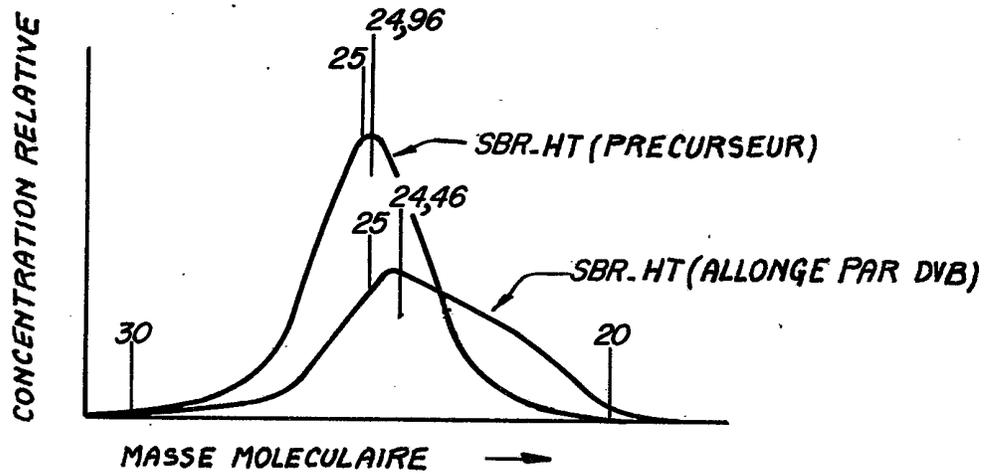
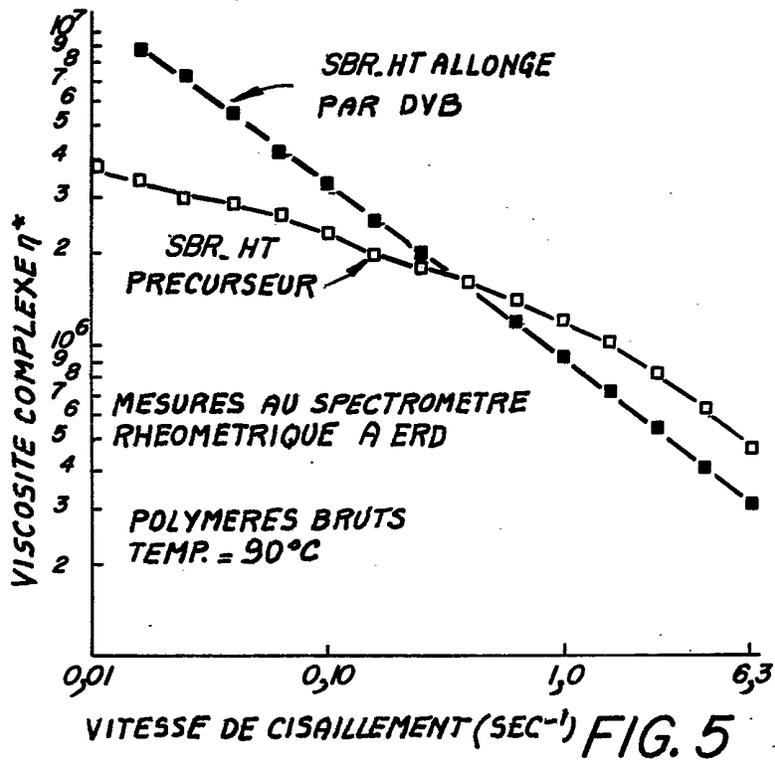
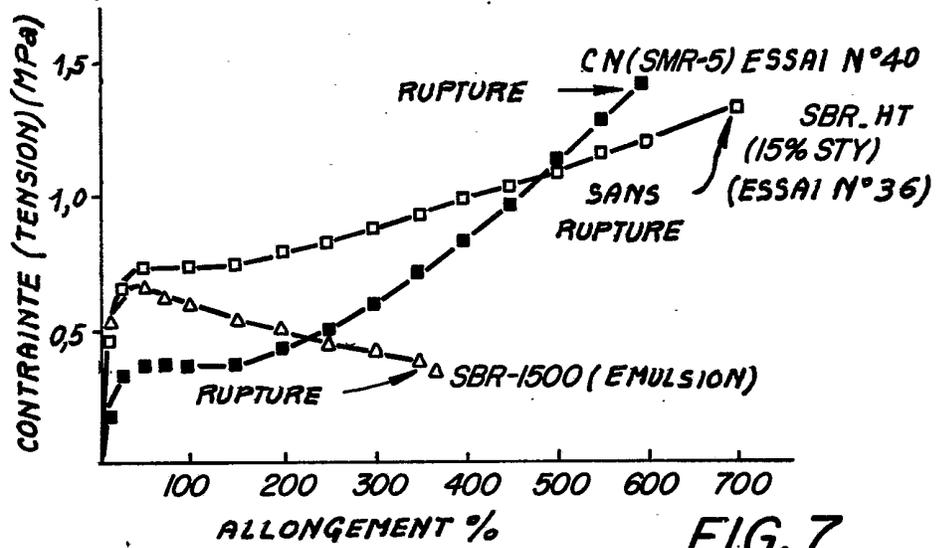


FIG. 4

3/5



4/5

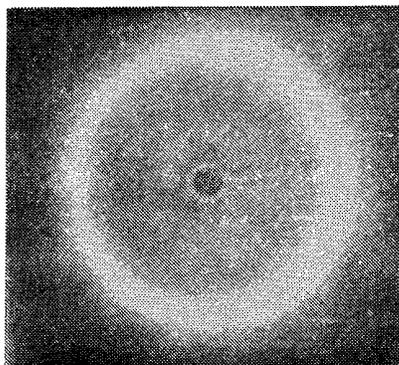


FIG. 6A 0%

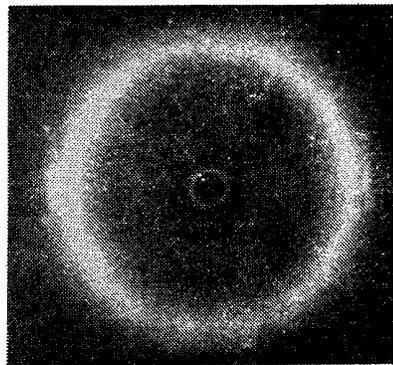


FIG. 6B 200%

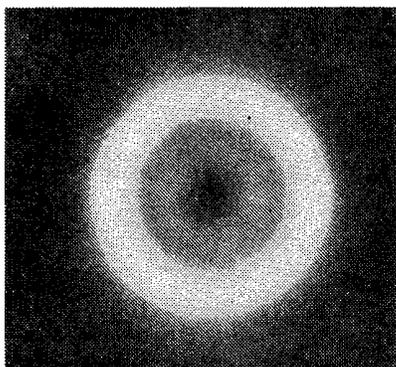


FIG. 6C 700%

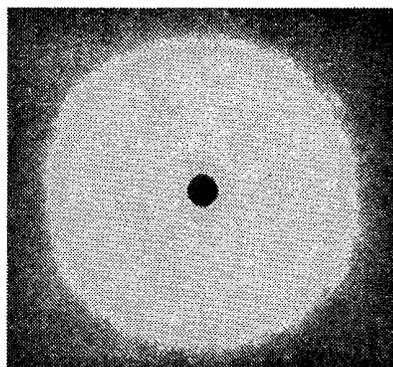


FIG. 6D 700%

ORIGINAL

A. Casanova

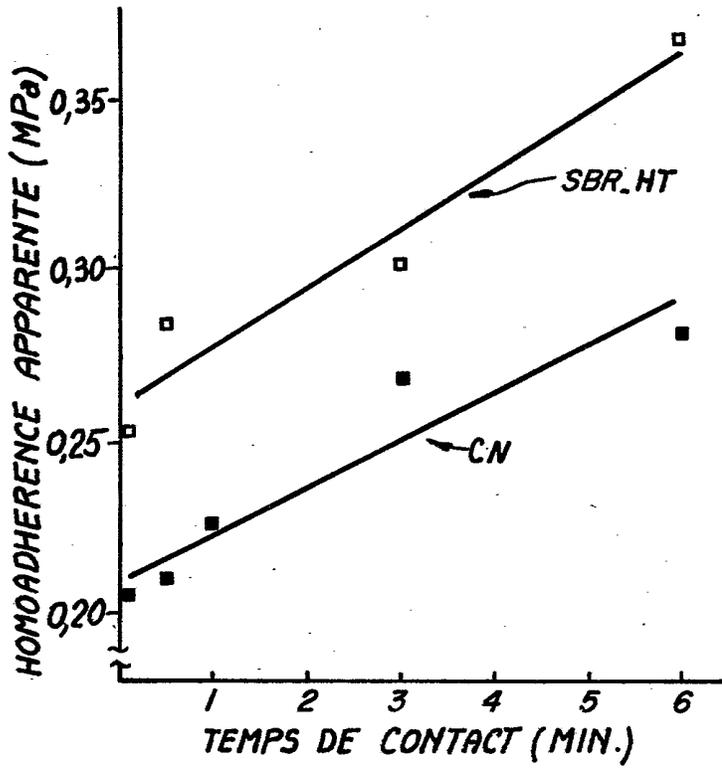


FIG. 8