

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE  
 SERVICE  
 de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 882.678

N° 1.310.182

Classification internationale :

C 08 d

**Copolymères de composés non saturés dont au moins un contient des doubles liaisons conjuguées et procédé pour les obtenir.** (Invention : Giulio NATTA, Mario FARINA et Mario DONATI.)

Société dite : MONTECATINI SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA résidant en Italie.

Demandé le 21 décembre 1961, à 14<sup>h</sup> 16<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 15 octobre 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 47 de 1962.)

(2 demandes déposées en Italie au nom de la demanderesse : brevet le 23 décembre 1960, sous le n° 21.999/60; brevet additionnel le 30 décembre 1960, sous le n° 22.493/60.)

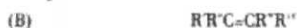
La présente invention a pour objet des copolymères de composés non saturés dont au moins un contient deux ou plusieurs doubles liaisons conjuguées, ainsi qu'un procédé pour les obtenir.

Plus particulièrement, la présente invention a pour objet des copolymères de composés non saturés du type ci-dessus contenant une fonction acide carboxylique ou une fonction dérivée de celle-ci, par exemple amide ou nitrile.

L'invention a donc pour objet les copolymères formés par un ou plusieurs composés rentrant dans la formule générale :



(dans laquelle  $R_1, R_2, R_3, R_4$  et  $R_5$  sont semblables ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupes alcoyle, cycloalcoyle ou aryle de 1 à 8 atomes de carbone,  $R_6$  est un groupe carboxyle, éventuellement salifié ou estérifié par un alcool saturé, un groupe amide ou un groupe amide substitué ou -CN), seul ou avec un ou plusieurs composés rentrant dans la formule :



dans laquelle  $R', R''$  et  $R'''$  sont semblables ou différents et représentent des atomes d'hydrogène ou des groupes alcoyle, cycloalcoyle ou aryle contenant 1 à 18 atomes de carbone et  $R'''$  représente un groupe carboxyle, éventuellement salifié ou estérifié par un alcool saturé, un groupe amide, amide substitué ou -CN.

Comme composés polymérisables du type A, on mentionnera à titre d'exemple non limitatif les acides suivants : le 1-carboxybutadiène, le 4-méthyl-1-carboxybutadiène (= acide sorbique), le 4-phényl-1-carboxybutadiène et les esters correspondants (esters de méthyle, d'éthyle, de pro-

pyle, d'isopropyle, de butyle, d'isobutyle, de butyle secondaire, de butyle tertiaire, d'amyle, d'isoamyle, de néopentyle, de cyclohexyle, de benzyle, etc.), leurs nitriles, amides, amides substituées et leurs sels métalliques ou sels de tétraalcoylammonium.

Comme composés polymérisables du type B, on mentionnera les acides suivants : acides acrylique, méthacrylique, crotonique, cinnamique,  $\alpha$ -phénylacrylique, etc., et les esters correspondants (de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, d'isobutyle, de butyle tertiaire, d'amyle, d'isoamyle, de néopentyle, de cyclohexyle, de benzyle, etc.), et les nitriles, amides, amides substituées, sels métalliques et sels de tétraalcoylammonium.

La présente invention a encore pour objet un procédé de copolymérisation visant à obtenir ces copolymères. On conduit ce procédé, suivant l'invention, en présence de catalyseurs anioniques constitués par certains composés de métaux appartenant aux groupes I, II ou III de la Classification Périodique de Mendéléév et qui sont choisis parmi :

a. Les composés alcoylés ou arylés y compris les hydrures d'alcoylmétal et les halogénures d'alcoylmétal dérivés de métaux du groupe II, plus particulièrement de Mg et Be;

b. Les composés alcoylés et arylés de métaux du groupe I;

c. Les composés répondant à la formule générale :



(dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  sont des groupes alcoyle, cycloalcoyle, aryle ou alcoylaryle semblables ou différents ou peuvent former ensemble un noyau hétérocyclique avec l'atome d'azote;  $Me'$  est un métal alcalin,  $Me''$  est un métal du groupe I, II ou III de la Classification Périodique et X est un atome d'hydrogène ou d'halogène; p vaut 0

ou un nombre entier et  $m + n$  correspond à la somme des valences de  $Me'$  et  $Me''$ ) ou les complexes éthers de ces composés.

Des corps particulièrement actifs sont les composés organométalliques de lithium (par exemple les alcoyllithiums), les halogénures d'arylmagnésium (par exemple le bromure de phénylmagnésium) et les amidures métalliques, par exemple le bromure-diéthylamidure de magnésium.

Suivant l'invention, on conduit la polymérisation à une température de  $-120$  à  $+80$  °C, de préférence de  $-80$  à  $+20$  °C, sous atmosphère de gaz inerte et éventuellement en présence de solvants qui ne détruisent pas le catalyseur.

Parmi les solvants qui peuvent servir, on mentionnera les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques (par exemple l'heptane, le toluène) et les éthers (par exemple l'éther diéthylique, le tétrahydrofurane).

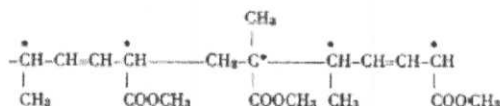
On peut aussi obtenir les copolymères ci-dessus sous une forme optiquement active quand on conduit la polymérisation en présence de l'un des catalyseurs susdits sous la forme de l'un de leurs antipodes optiques purs, ou au moins sous une forme considérablement enrichie en cet antipode.

Des catalyseurs asymétriques particulièrement actifs sont les composés organométalliques de lithium, plus particulièrement les alcoyllithiums comme l'isoamylolithium (dérivé du S-2-méthyl-1-chlorobutane).

On ne pouvait pas prévoir qu'il soit possible d'obtenir des copolymères optiquement actifs à partir de monomères qui ne présentent aucune activité optique.

En fait, on connaissait des copolymères optiquement actifs (voir Beredjick et Schuerch, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1933 [1958]), mais ils sont toujours obtenus à partir de monomères contenant déjà un carbone asymétrique dans leur molécule.

Dans le cas présent, au contraire, les monomères



dans lequel les atomes de carbone marqués d'une astérisque sont asymétriques : les atomes asymétriques centraux appartiennent à une unité monomère provenant du méthacrylate de méthyle.

En faisant varier la composition du mélange initial, on peut obtenir des copolymères dont on peut faire varier la composition sur toute la gamme entre les deux homopolymères extrêmes.

La composition du copolymère est généralement différente de celle du mélange de monomères utilisé et elle est plus riche en constituant le plus réactif. La composition du produit varie aussi à

utilisés ne contiennent pas de centres optiques asymétriques.

En outre, bien que l'on connaisse des homopolymères qui présentent une activité optique et qui dérivent de monomères ne contenant pas d'atomes de carbone asymétriques, on ne pouvait pas prévoir qu'il soit possible de maintenir aussi le caractère asymétrique de cette polymérisation dans la copolymérisation, car dans celle-ci, étant donné le remplacement d'un monomère par d'autres et donc la variation de la structure chimique, on pouvait croire qu'il se produirait une irrégularité de caractéristique.

Au contraire, les copolymères du type A-A' ou A-B obtenus suivant l'invention présentent une activité optique considérable, sortant absolument de la marge d'erreur expérimentale.

Il y a lieu de noter aussi qu'on ne peut pas attribuer cette activité à des macromolécules d'homopolymère du type A formées en même temps que le copolymère. En effet, tous les produits examinés apparaissent amorphes aux rayons X; plus particulièrement, ils ne présentent aucune pointe liée aux réflexions de l'homopolymère du type A.

L'activité optique ne peut pas être attribuée en totalité à l'effet du groupe terminal asymétrique, étant donné le poids moléculaire élevé des copolymères examinés.

Ces copolymères présentent une structure asymétrique véritable due aux atomes de carbone de la chaîne; cette structure ne doit pas être attribuée seulement à la présence de structures monomères du type A (considéré soit isolément, soit dans l'homopolymère A-A correspondant), mais aussi par exemple à l'alternance d'unités du type B avec des unités du type A (A-B-A). Un copolymère méthacrylate de méthyle/sorbate de méthyle présente un enchaînement du type :

mesure que la réaction progresse : pour éviter la formation de copolymères présentant une composition non homogène et, vers la fin de la réaction dans un processus discontinu, la formation de l'homopolymère du constituant le moins réactif, il faut maintenir les conversions assez faibles. Pour surmonter cet inconvénient en pratique, on peut maintenir le mélange réactionnel constant en ajoutant graduellement les deux monomères dans la proportion même qu'ils doivent avoir dans le copolymère et à mesure que celui-ci se forme.

Les caractéristiques chimiques, physiques et mécaniques des copolymères peuvent varier beaucoup suivant les types de monomères utilisés et suivant le rapport entre les constituants du produit.

Quand on introduit dans un polymère donné de petites quantités (par exemple 5-10 moles %) d'unités monomères dérivées d'un autre monomère, cela modifie remarquablement la cristallinité, le point de fusion, la solubilité et les propriétés mécaniques du produit, ce qui communique au copolymère modifié des caractéristiques techniques partiellement différentes de celle de l'homopolymère pur.

Au contraire, de plus grandes quantités du deuxième monomère aboutissent en général à des produits qui ont un comportement entièrement différent de celui des deux homopolymères et qui apparaissent amorphes entre de larges limites de composition.

On observe des variations analogues dans les propriétés si l'on introduit un troisième (ou un quatrième, etc.) monomère dans un copolymère.

L'invention a donc pour objet :

1. Des polymères modifiés de la série diénique (monomères du type A);
2. Des polymères modifiés de la série acrylique (type B), et
3. Des copolymères contenant de fortes proportions de deux ou plusieurs des monomères utilisés.

Dans le premier cas, on obtient des produits dans lesquels on peut observer une diminution de la cristallinité, un abaissement du point de fusion et de la température de transition par rapport à l'homopolymère diénique, et donc une plus grande facilité de traitement, et dans le deuxième cas les produits obtenus présentent non seulement une variation de leurs propriétés physiques, mais aussi une réactivité chimique différente de celle des homopolymères de la série acrylique; dans le troisième cas, on obtient des copolymères amorphes non saturés dont certains sont transparents et conviennent aux enduits et adhésifs, tandis que d'autres présentent déjà des propriétés élastomères à l'état non vulcanisé.

Tous les produits obtenus suivant la présente invention contiennent au moins deux types de groupes fonctionnels; le premier dérive du groupe carboxyle; le deuxième est constitué par la double liaison oléfinique. Cette dernière est du type trans dans tous les composés obtenus; on peut la soumettre à toutes les modifications chimiques que l'on peut normalement appliquer à des composés non saturés, par exemple l'époxydation et l'hydroxylation, la vulcanisation en présence ou en l'absence de composés polymérisables, l'addition d'halogènes, d'hydrogène, etc.

La fonction carboxyle ou une autre fonction étroitement apparentée à celle-ci (-COOH, -COOR,

-CONH<sub>2</sub>, -CONR<sub>2</sub>, -CN, etc.) peuvent favoriser aussi des réactions chimiques qui modifient les propriétés du produit obtenu. En effet, on peut saponifier les polyesters complètement ou partiellement en milieu alcalin et obtenir des sels polymères complètement ou partiellement solubles dans l'eau, que l'on peut acidifier pour obtenir des polyacides insolubles dans l'eau, mais au moins partiellement solubles dans les alcools. On peut salifier ces produits avec des cations de divers métaux ou avec des cations organiques (par exemple tétraalcoylammonium), ou bien on peut les traiter par des composés organiques hydroxylés ou aminés polyfonctionnels pour obtenir des polymères à réticulation tridimensionnelle.

On peut réduire cette fonction de type acide à l'aide de réactifs appropriés, par exemple LiAlH<sub>4</sub> ou bien catalytiquement, de manière à obtenir des alcools polymères ou des amines polymères.

L'exposé sommaire fait ci-dessus de la réactivité chimique des copolymères obtenus suivant l'invention est simplement indicatif, mais il montre l'importance et la variété des applications possibles des produits en question.

Suivant les types de monomères utilisés, leur proportion, leur degré d'insaturation, leur solubilité, leur poids moléculaire et leur température de transition, les copolymères obtenus peuvent servir de produits thermoplastiques résistant même à de basses températures et qui peuvent être obtenus sous forme de feuilles, filaments, produits moulés, films, etc.

Les produits à forte proportion de l'un des monomères, par exemple du type A, peuvent être extrudés en filaments présentant un point de fusion élevé et une température de transition inférieure à celle de l'homopolymère correspondant.

Les produits solubles dans des solvants volatils comme par exemple CHCl<sub>3</sub> peuvent servir à revêtir des matières de toute nature, y compris des matériaux métalliques, par les méthodes usuelles de pulvérisation, ce qui donne des films transparents.

En effet, tous les copolymères en question présentent une affinité considérable pour les métaux, et on peut l'augmenter en modifiant convenablement le groupe acide de la façon indiquée ci-dessus. Ils présentent aussi une grande affinité pour les colorants dispersés (par exemple les colorants pour acétate) et aussi, lorsqu'ils sont partiellement saponifiés, pour les colorants basiques.

Tous les produits obtenus peuvent être soumis, avant ou après le formage au malaxeur à cylindres, à un traitement de réticulation qui porte soit sur la double liaison, soit sur le groupe de nature acide, ce qui permet d'abaisser ou même de rendre négligeable leur solubilité dans les solvants usuels et d'améliorer les caractéristiques mécaniques et la résistance aux températures élevées. Les

produits qui possèdent déjà des propriétés élastomères à l'état cru peuvent être vulcanisés et utilisés comme caoutchoucs présentant des propriétés techniques précieuses.

Étant donné le grand nombre de groupes carboxyle, les acides polymères, réticulés ou non, peuvent aussi servir d'absorbants sélectifs, de couches filtrantes, de résines échangeuses d'ions, etc.

On peut utiliser les copolymères optiquement actifs dans la fabrication d'adjuvants de filtration, de substances absorbantes et de résines échangeuses d'ions permettant de séparer par absorption sélective les substances optiquement actives de leurs solutions racémiques.

De plus, à partir de ces corps, on peut obtenir des éléments optiques (prismes, lentilles, etc.) présentant des caractéristiques particulières liées au pouvoir rotatoire des constituants et convenant à des usages particuliers dans le domaine scientifique et technique.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans limiter sa portée (dans les exemples,  $f_1$ ,  $f_2$  et  $f_3$  représentent les fractions molaires des monomères dans le mélange réactionnel, tandis que  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$  représentent les fractions molaires des unités monomères dans le copolymère).

*Exemple 1.* — On polymérise 0,9 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 23\%$ ) et 4,1 g de sorbate de butyle-n ( $f_2 = 77\%$ ) dans 20 cm<sup>3</sup> de toluène anhydre à  $-40^\circ\text{C}$  en présence de 3 millimoles de butyl(n)-lithium, sous azote. Au bout de 2 heures, on arrête la réaction et on coagule le polymère avec du méthanol. Après séchage, on obtient 0,8 g de polymère.

D'après l'examen à l'infra-rouge, on calcule que la fraction d'unités monomères dérivées du sorbate de méthyle est  $F_1 = 35\%$ .

*Exemple 2.* — On conduit le processus comme dans l'exemple 1, mais on utilise 2,8 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 61\%$ ) et 2,4 g de sorbate de butyle-n. On conduit la polymérisation à une température de  $-40^\circ\text{C}$  et au bout de deux heures, on obtient 0,4 g de polymère ( $F_1 = 75\%$ ).

*Exemple 3.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 3,8 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 86\%$ ) et 0,9 g de sorbate de butyle-n. On conduit la polymérisation à une température de  $-40^\circ\text{C}$ . Au bout de deux heures, on obtient 0,4 g de polymère ( $F_1 = 85\%$ ).

*Exemple 4.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 4,7 g de sorbate de butyle-n ( $f_1 = 85\%$ ) et 1,2 g de  $\beta$ -styrilacrylate de butyle-n; température :  $-40^\circ\text{C}$ ; durée : trois heures; rendement : 4,1 g de polymère qui apparaît légèrement cristallin aux rayons X ( $F_1 = 83\%$ ).

*Exemple 5.* — On conduit le procédé comme dans l'exemple 1, mais on utilise 2,4 g de sorbate de butyle-n ( $f_1 = 58\%$ ) et 2,4 g de  $\beta$ -styrilacrylate

de butyle-n. Température :  $-40^\circ\text{C}$ ; durée : trois heures; rendement : 3,4 g de polymère amorphe ( $F_1 = 59\%$ ).

*Exemple 6.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 1,2 g de sorbate de butyle-n ( $f_1 = 26\%$ ) et 4,7 g de  $\beta$ -styrilacrylate de butyle-n. Température :  $-40^\circ\text{C}$ ; durée : trois heures; rendement : 3,2 g de polymère cristallin ( $F_1 = 38\%$ ).

*Exemple 7.* — On conduit le processus comme dans l'exemple 1, mais on utilise 3,0 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 76\%$ ) et 0,9 g de méthacrylate de méthyle. Température :  $-40^\circ\text{C}$ ; durée : trois heures; rendement : 0,6 g de polymère amorphe ( $F_1 = 50\%$ ).

*Exemple 8.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 2,4 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 43\%$ ) et 2,4 g de méthacrylate de méthyle. Température :  $-40^\circ\text{C}$ ; durée : trois heures; rendement : 1,2 g de polymère amorphe ( $F_1 = 40\%$ ).

*Exemple 9.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 0,9 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 16\%$ ) et 3,8 g de méthacrylate de méthyle. Température :  $-40^\circ\text{C}$ ; durée : trois heures; rendement : 2,1 g de polymère amorphe ( $F_1 = 5\%$ ).

*Exemple 10.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 3,8 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 75\%$ ) et 0,9 g d'acrylate de méthyle; température :  $-40^\circ\text{C}$ ; durée : trois heures; rendement : 1,4 g de polymère partiellement cristallin ( $F_1 = 60\%$ ).

*Exemple 11.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 2,4 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 41\%$ ) et 2,3 g d'acrylate de méthyle. Température :  $-40^\circ\text{C}$ ; durée : trois heures; rendement : 1,3 g de polymère amorphe ( $F_1 = 20\%$ ).

*Exemple 12.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 0,9 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 14\%$ ) et 3,6 g d'acrylate de méthyle. Température :  $-40^\circ\text{C}$ ; durée : trois heures; rendement : 2,0 g de polymère amorphe ( $F_1 = 5\%$ ).

*Exemple 13.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 2,4 g de 5-méthylsorbate de méthyle ( $f_1 = 39\%$ ) et 2,3 g d'acrylate de méthyle, en présence de 6 millimoles de bromure de phénylmagnésium. Température :  $-40^\circ\text{C}$ ; durée : douze heures; rendement : 0,4 g de polymère amorphe.

*Exemple 14.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 1,9 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 36\%$ ), 1,9 g de  $\beta$ -styrilacrylate de butyle-n ( $f_2 = 19\%$ ) et 1,9 g de méthacrylate de méthyle, en présence de 4 millimoles de butyl(n)-lithium. Température :  $-40^\circ\text{C}$ ; durée : trois heures; rendement : 1,9 g de polymère.

*Exemple 15.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 3,8 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 67\%$ ) et 0,8 g d'acrylonitrile. Température :

— 60 °C; durée : quarante minutes; rendement : 0,7 g de polymère amorphe.

*Exemple 16.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 1,9 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 58\%$ ) et 1,9 g de N,N-diéthyl-sorbylamide. Température : — 40 °C; durée : trois heures; rendement : 1,7 g de polymère.

*Exemple 17.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 1,9 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 43\%$ ) et 1,9 g de sorbonitrile. Température : — 40 °C; durée : trois heures; rendement : 0,4 g de polymère.

*Exemple 18.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 1,9 g de N,N-diéthyl-sorbylamide ( $f_1 = 34\%$ ) et 1,8 g d'acrylate de méthyle. Température : — 40 °C; durée : trois heures; rendement : 0,3 g de polymère.

*Exemple 19.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 1,9 g de sorbonitrile ( $f_1 = 49\%$ ) et 1,8 g d'acrylate de méthyle. Température : — 40 °C; durée : trois heures; rendement : 0,3 g de polymère.

*Exemple 20.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 1,9 g de sorbate de butyle-n ( $f_1 = 58\%$ ) et 1,9 g de  $\beta$ -styrylacrylate de butyle-n, en présence de 4 millimoles de butyllithium dans 20 cm<sup>3</sup> d'éther diéthylique anhydre. Température : — 40 °C; durée : quatre heures; rendement : 4,1 g de polymère.

*Exemple 21.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 1,9 g de sorbate de méthyle ( $f_1 = 44\%$ ) et 1,9 g d'acrylate de méthyle dans 20 cm<sup>3</sup> d'heptane-n anhydre. Température : — 40 °C; durée : trois heures; rendement : 0,3 g de polymère.

*Exemple 22.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on utilise 1,9 g de sorbate de méthyle et 1,9 g de méthacrylate de méthyle dans 25 cm<sup>3</sup> de toluène, en présence de 6 millimoles de Mg[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br]. Température : — 40 °C; durée : douze heures; rendement : 0,65 g de polymère amorphe.

*Exemple 23.* — On travaille comme dans l'exemple 1, mais on polymérise 2,4 g de sorbate de méthyle et 2,3 g d'acrylate de méthyle dans 30 cm<sup>3</sup> de toluène en présence de 6 millimoles de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr. Température : — 30 °C; durée : douze heures; rendement : 0,4 g de polymère amorphe.

*Exemple 24.* — On saponifie pendant deux heures au point d'ébullition 1,5 g de copolymère sorbate de butyle/ $\beta$ -styrylacrylate de butyle obtenu dans l'exemple 5, avec une solution à 10 % de potasse dans l'éthanol. Après lavage au méthanol, on obtient une poudre blanche soluble dans l'eau qui est constituée par le sel de potassium du copolymère acide sorbique/acide  $\beta$ -styrylacrylique. Quand on acidifie la solution aqueuse par l'acide chlorhydrique, le copolymère sorbique/acide  $\beta$ -styryl-

acrylique précipite sous forme de poudre blanche soluble dans le méthanol.

*Exemple 25.* — On travaille comme dans l'exemple 24, mais on utilise 0,5 g du copolymère sorbate de méthyle/méthacrylate de méthyle obtenu dans l'exemple 9. Le sel de potassium du copolymère est soluble dans l'eau, tandis que l'acide libre est soluble dans le méthanol chaud et insoluble dans l'eau.

*Exemple 26.* — On copolymérise sous azote à la température de — 40 °C pendant trois heures, 1,9 g de sorbate de butyle-n (ester butylique de l'acide sorbique trans-trans) et 1,9 g de  $\beta$ -styrylacrylate de butyle-n dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de toluène anhydre, en présence de 3 millimoles d'isoamyl-lithium (obtenu à partir du S(+)-méthyl-1-chlorobutane,  $[\alpha]_D^{20} = +1,65$ , et du lithium métallique dans l'éther de pétrole).

On obtient 1,4 g d'un copolymère amorphe,  $[\alpha]_D^{20} = +0,60$ .

*Exemple 27.* — Le procédé est le même que dans l'exemple 26, mais on utilise 1,9 g de sorbate de butyle-n et 1,9 g de méthacrylate de méthyle en présence de 2 millimoles d'isoamyl-lithium.

On conduit la polymérisation à — 40 °C pendant trois heures. On obtient 0,94 g d'un copolymère amorphe,  $[\alpha]_D^{20} = +0,25$ .

*Exemple 28.* — On copolymérise sous azote à la température de — 50 °C pendant une heure, 1,5 g de méthyl- $\beta$ -vinylacrylate et 1,5 g de sorbate de méthyle dissous dans 10 cm<sup>3</sup> de toluène anhydre, en présence de 3 millimoles de n-butyllithium. On obtient 2,1 g de copolymère.

*Exemple 29.* — Le procédé est le même que dans l'exemple 28, mais on utilise 1,5 g d'acrylate de méthyle et 1,5 g de  $\beta$ -vinylacrylate de méthyle.

On conduit la polymérisation à — 50 °C pendant une heure.

On obtient 1,3 g de copolymère.

Si l'on obtient un homopolymère à côté des copolymères suivant l'invention, on peut le séparer par des méthodes connues, par exemple en l'extrayant par des solvants au point d'ébullition.

#### RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

A. Des copolymères caractérisés par les points suivants, considérés séparément ou en leurs combinaisons possibles :

1° Ils sont formés par un ou plusieurs composés rentrant dans la formule générale :



(dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> sont semblables ou différents et peuvent être des atomes d'hydrogène ou des groupes alcoyle, cycloalcoyle ou aryle contenant de 1 à 8 atomes de carbone et R<sub>6</sub> est un groupe carboxyle, carboxyle salifié, carboxyle estérifié par un alcool saturé, amide, amide substitué

ou -CN), seuls ou avec un ou plusieurs composés rentrant dans la formule générale :



(dans laquelle R', R'', R''' sont semblables ou différents et peuvent être des groupes alcoyle, cycloalcoyle ou aryle contenant de 1 à 8 atomes de carbone et R<sup>iv</sup> peut être un groupe carboxyle, carboxyle salifié, carboxyle estérifié par un alcool saturé, amide, amide substitué ou -CN).

2° Ces copolymères sont soit cristallins, soit amorphes;

3° Ces copolymères sont optiquement actifs;

4° R<sub>1</sub> est un groupe méthyle ou phényle;

5° R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> sont des atomes d'hydrogène;

6° R' et R'' sont des atomes d'hydrogène;

7° R''' est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;

8° R<sub>6</sub> et R<sup>iv</sup> sont semblables ou différents et sont des groupes carboxyle estérifiés par un alcool saturé de 1 à 8 atomes de carbone, des groupes -CN ou -CON(R)<sub>2</sub>, R' étant un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle; les copolymères ainsi constitués sont notamment :

a. Les copolymères du sorbate de méthyle et du sorbate de butyle;

b. Les copolymères du β-styrylacrylate de butyle et du sorbate de butyle;

c. Les copolymères du sorbate de méthyle et de l'acrylate de méthyle;

d. Les copolymères du sorbate de méthyle et du méthacrylate de méthyle;

e. Les copolymères du sorbate de méthyle et de l'acrylonitrile;

f. Les copolymères du 5-méthylsorbate de méthyle et du méthacrylate de méthyle;

g. Les copolymères du sorbate de méthyle et du sorbonitrile;

h. Les copolymères du sorbate de méthyle et de la N,N-diéthyl-sorbylamide;

i. Les copolymères de la N,N-diéthyl-sorbylamide et de l'acrylate de méthyle;

j. Les copolymères du sorbonitrile et de l'acrylate de méthyle;

k. Les copolymères du β-vinylacrylate de méthyle et du sorbate de méthyle;

l. Les copolymères du β-vinylacrylate de méthyle et de l'acrylate de méthyle;

m. Les copolymères du sorbate de méthyle, du β-styrylacrylate de butyle et du méthacrylate de méthyle;

9° R<sub>6</sub> et R<sup>iv</sup> sont des groupes -COOH; les copolymères ainsi constitués sont notamment :

a. Les copolymères de l'acide sorbique et de l'acide β-styrylacrylique;

b. Les copolymères de l'acide sorbique et de l'acide méthacrylique;

10° R<sub>6</sub> et R<sup>iv</sup> sont des groupes carboxyle salifiés ;

les copolymères ainsi constitués sont notamment :

a. Les copolymères de sorbate de potassium et de β-styrylacrylate de potassium;

b. Les copolymères de sorbate de potassium et de méthacrylate de potassium;

11° Les copolymères ont une activité optique.

B. Un procédé de copolymérisation d'un ou plusieurs composés répondant à la première formule ci-dessus avec un ou plusieurs composés répondant à la deuxième formule ci-dessus, caractérisé par les points suivants, considérés séparément ou en leurs combinaisons possibles :

1° On travaille en présence de catalyseurs anioniques qui sont des composés de métaux des groupes I, II ou III de la Classification Périodique, choisis parmi :

a. Les composés alcoylmétal, arylmétal, les hydrures et halogénures d'alcoylmétal, dérivés des métaux du groupe II, particulièrement Mg et Be;

b. Les composés alcoylés et arylés de métaux du groupe I;

c. Les composés répondant à la formule générale :



(dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont des groupes alcoyle, cycloalcoyle, aryle, alcoylaryle, semblables ou différents, ou peuvent former un noyau hétérocyclique avec l'atome d'azote; Me<sup>i</sup> est un métal alcalin; Me<sup>j</sup> est un métal du groupe I, II ou III de la Classification Périodique et X un atome d'hydrogène ou d'halogène; p vaut 0 ou un nombre entier, et m + n correspond à la somme des valences de Me<sup>i</sup> et Me<sup>j</sup>), les complexes éthers de ces composés et les formes optiquement actives de ces composés;

2° On travaille en présence d'un catalyseur constitué par un alcoyllithium;

3° On utilise le butyl(n)-lithium ou bien l'isomylolithium optiquement actif;

4° On travaille en présence d'un halogénure d'arylmagnésium;

5° On utilise le bromure de phénylmagnésium;

6° On travaille en présence d'un amidure de magnésium ou d'un halogénure-amidure de magnésium;

7° On utilise le bromure-diméthylamidure de magnésium;

8° On travaille à une température de -120 à +80 °C, de préférence de -80 à +20 °C;

9° On travaille en présence d'un solvant ou mélange de solvants qui est inerte vis-à-vis du catalyseur;

10° On utilise comme solvant un solvant aliphatique ou aromatique, par exemple l'heptane ou le toluène;

11° Le solvant est un éther, par exemple l'éther diéthylique.

C. Les matières thermoplastiques contenant des copolymères comme ci-dessus.

D. Les matières thermodurcissables contenant des copolymères comme ci-dessus.

E. Les filaments, fibres et films tirés des matières ci-dessus.

F. Les feuilles, produits moulés et autres produits fabriqués à partir des matières ci-dessus.

G. Les adhésifs contenant des copolymères comme ci-dessus.

H. Les élastomères constitués par les matières ci-dessus.

I. Les produits vulcanisés tirés des élastomères ci-dessus.

J. Les adsorbants sélectifs, couches filtrantes et résines échangeuses d'ions contenant les copolymères ci-dessus.

Société dite : MONTECATINI

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

Par procuration :

Cabinet BOETTCHER, KRASA, MANTELET & C<sup>ie</sup>