(12) **PATENT**

(19) NO (11) **324339** (13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
C08F 4/32 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 4/34 (2006.01)
C08F 12/06 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19971833	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1997.04.21	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1997.04.21	(30)	Prioritet	1996.05.13, FR, 9605909
(41)	Alm.tilgj	1997.11.14			
(45)	Meddelt	2007.09.24			

(73) Innehaver Arkema, 4/8, cours Michelet, 92800 PUTEAUX, FR
(72) Oppfinner Bernard Boutevin, Montpellier, FR
Pascal Nicol, 45 B, avenue du 18ème-RI, F-64000 Pau, FR
Denis Bertin, Motteville, FR
(74) Fullmektig Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua , 0306 OSLO

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte ved fremstilling av en polymer eller kopolymer ved polymerisering i nærvær av en stabil fri radikal og initiator**

(56) Anførte publikasjoner EP-457 355, US-5 322 912, US-5 412 047, US-5 449 724, WO-95 26987

(57) Sammendrag

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte omfattende et polymeriserings- eller kopolymeriseringsstadium av minst én polymeriserbar eller kopolymeriserbar monomer ved hjelp av radikaler i nærvær av en stabil fri radikal og av en initiator med formelen

$$R^1\text{-O-O-}R^2$$

hvori R^1 og R^2, som kan være like eller forskjellige, betyr en alkyl-, aryl-, alkylaryl- eller aralkylradikal omfattende f.eks. 1-20 karbonatomer.
Fremgangsmåten er hurtig, får initiatoren til å arbeide mer effektivt og resultere i polymerer og kopolymerer som har en lav gulningsindeks.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte ved polymerisering av minst én polymeriserbar eller kopolymeriserbar monomer ved hjelp av radikaler i nærvær av en stabil fri radikal og av en polymeriserings-initiator, samt polymerer og kopolymerer fremstilt ved fremgangsmåten.

Nærværet av en stabil radikal i en polymeriseringsblanding gjør det mulig å kontrollere veksten av de polymere kjeder og resulterer generelt i en polymer med lav polydispersitet, faktisk med en polydispersitet i nærheten av enhet homogenitet, som er mulig i anionisk polymerisering. Nærværet av den stabile frie radikal har imidlertid den ulempe at den i høy grad nedsetter reaksjonshastigheten og gjør det vanskelig, praktisk talt umulig, å erholde polymerer med en høy, midlere molekylvekt, f.eks. større enn 50.000. Det er mulig å forsøke å overvinne denne ulempe ved å tilsette en polymeriseringsinitiator til polymeriseringen. Til nå har imidlertid initiatorene som anvendes i blandinger omfattende en polymeriserbar monomer og en stabil fri radikal forårsaket bireaksjoner som viser seg ved delvis destruksjon av den stabile frie radikal og også av selve initiatoren og ved dannelse av urenheter, noe som spesielt skader utseende av sluttpolymeren. På grunn av disse bireaksjoner har initiatoren liten effektivitet, idet reaksjonstidene forlenges og polymerer med høy molekylvekt er vanskelig å oppnå. Dessuten var sluttpolymeren farget og ofte uklar.

WO 94/11412 beskriver en polymeriseringsprosess i nærvær av en stabil fri radikal og benzoylperoksid som polymeriseringsinitiator. De således erholdte polymerer utviser en tallmidlere molekylvekt på mindre enn 60.000 og en vekt-
midlere molekylvekt på mindre enn 70.000 og utviser dessuten en høy gulningsindeks.

I US-patent 4.581.429 er det beskrevet en fremgangsmåte ved

polymerisering som gir kontroll med dannelsen av de voksende polymerkjeder. Denne fremgangsmåte krever fremstilling av et alkoksyamin og resulterer i oligomerer med en molekylvekt på mindre enn 10.000. Denne fremgangsmåte utviser lave omdannelsesrater av monomer til polymer.

De følgende referanser kan også være av interesse: WO 95/26987, US 5.412.047, US 5.449.724 og BR 9400671.

I den tidligere teknikk er polymeriseringsinitiatoren aldri blitt ansett å være en essensiell faktor, og deri består ett av de nye trekk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Det er nå blitt funnet at anvendelse av en spesifikk familie av polymeriseringsinitiatorer gjør det mulig å overvinne de ovennevnte ulemper. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er hurtig, gjør at initiatoren arbeider mer effektivt og resulterer i polymerer eller kopolymerer som utviser en lav gulfargingsindeks i henhold til ASTM standard D 1925.

Oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte ved fremstilling av en polymer eller kopolymer som utviser en gulningsindeks, målt ifølge Standard ASTM D1925, på mindre enn 20, omfattende et polymeriserings- eller kopolymeriseringstrinn i en organisk fase, i fravær av en vandig fase, ved en radikal rute med minst én monomer i nærværet av en stabil fri radikal og en initiator særpreget ved at initiatoren er dicumylperoksid, at den stabile frie radikalen omfatter =N-O•-gruppen, og at fremgangsmåten fører til en polymer eller kopolymer med en polydispersitet på mindre enn 1,9.

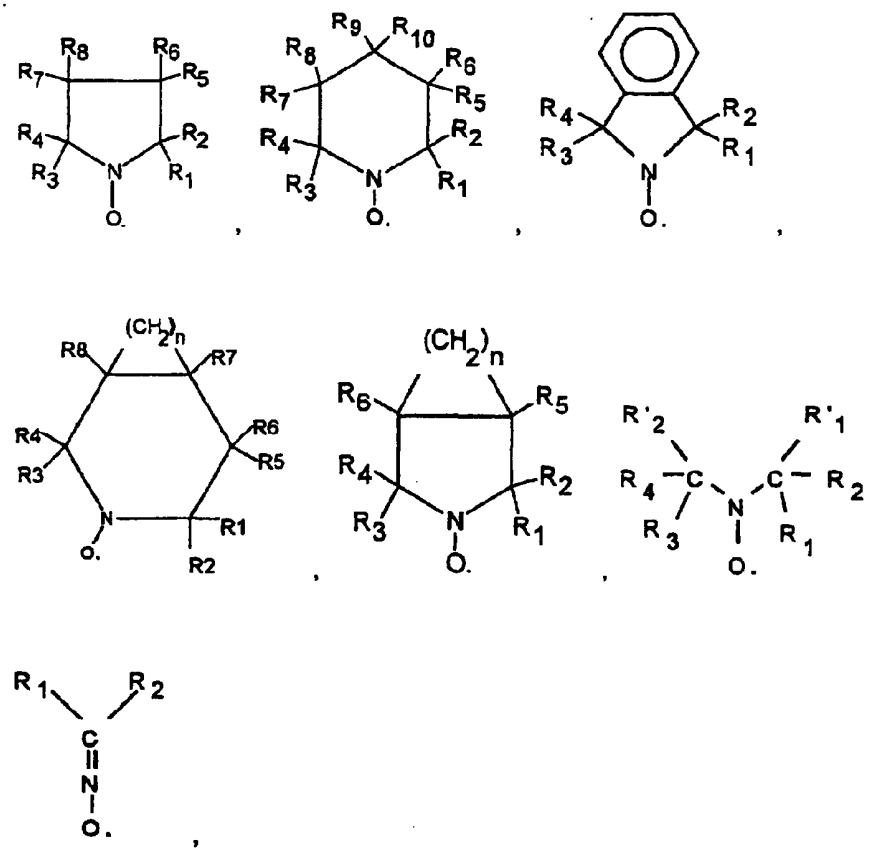
Initiatoren utviser foretrukket en halveringstid på én time ved en temperatur i området 80-150 °C, og mer foretrukket i området 100-130 °C.

Initiatoren kan innføres i polymeriserings- eller kopoly-

meriseringsblandingen i forholdet 50-50.000 ppm pr. vektenhet på basis av vekten av polymeriserbar eller kopolymeriserbar monomer.

En stabil fri radikal bør ikke forveksles med radikaler med flytende levetid (noen få millisekunder), såsom de frie radikaler som resulterer fra de vanlige polymeriseringsinitiatorer såsom peroksider, hydroperoksider og initiatorer av azo-type. Frie radikaler som er polymeriseringsinitiatorer har en tendens til å akselerere polymeriseringen. I motsetning til dette har stabile frie radikaler en tendens til å gjøre polymeriseringen langsommere. Generelt kan det sies at en fri radikal er stabil innenfor betydningen i foreliggende oppfinnelse hvis den ikke er en polymeriseringsinitiator og hvis, under de betingelser som anvendes i foreliggende oppfinnelse, radikalets midlere levetid er minst fem minutter. I løpet av denne midlere levetid veksler molekylene av den frie stabile radikal kontinuerlig mellom den radikale tilstand og tilstanden av en gruppe som er kovalent bundet til en polymerkjede. Det er selvfølgelig foretrukket at den stabile frie radikal utviser god stabilitet gjennom hele den tid den anvendes i foreliggende oppfinnelse. Generelt kan en stabil fri radikal bli isolert i den radikale tilstand ved romtemperatur.

Familien av stabile frie radikaler innbefatter forbindelser som fungerer som radikale polymeriseringsinhibitorer, stabile nitroksidradikaler, dvs. omfattende =N-O$^{\bullet}$ -gruppen, såsom radikalene representert ved de følgende formler:



hvori R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1 og R'_2, som kan være like eller forskjellige, betyr et halogenatom, såsom klor, brom eller jod, en mettet eller umettet, rettkjedet, forgrenet eller syklisk hydrokarbongruppe, såsom en alkyl- eller fenyl-radikal, eller en estergruppe -COOR eller en alkoksy-gruppe -OR, eller en fosfonatgruppe $-PO(OR)_2$, eller en polymerkjede som kan være f.eks. en poly(metylmetakrylat)-kjede, en polybutadienkjede eller en polyolefinkjede, men som fortrinnsvis er en polystyrenkjede, og i hvilken R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 og R_{10}, som kan være like eller forskjellige, kan være valgt fra den samme familie av grupper som den som nettopp er nevnt for R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1 og R'_2, og som videre kan representere et hydrogenatom, en hydroksylgruppe -OH eller en syregruppe såsom -COOH eller $-PO(OH)_2$ eller $-SO_3H$.

Spesielt er den stabile frie radikal 2,2,5,5-tetrametyl-1-pyrrolidyloksy, solgt under handelsnavnet "Proxyl", eller 2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloksy, generelt solgt under handelsnavnet "Tempo".

Den stabile frie radikal kan også velges fra den følgende liste:

- tert-butyl-1-fenyl-2-metylpropyl-nitroksid,
- tert-butyl-1-(2-naftyl)-2-metylpropyl-nitroksid,
- tert-butyl-1-dietylfosfon-2,2-dimetylpropyl-nitroksid,
- tert-butyl-1-dibenzylfosfon-2,2-dimetylpropyl-nitroksid,
- fenyl-1-dietylfosfon-2,2-dimetylpropyl-nitroksid,
- fenyl-1-dietylfosfon-1-metyletyl-nitroksid,
- 1-fenyl-2-metylpropyl-1-dietylfosfon-1-metyletyl-nitroksid.

Den stabile frie radikal kan innføres i polymeriserings- eller kopolymeriseringsblandingen i en mengde av 0,005-5 vekt% av summen av vekten av polymeriserbar monomer og stabil fri radikal.

Molforholdet mellom den stabile frie radikal og initiatoren er foretrukket mellom 1,5 og 2,5 og mer foretrukket i området omkring 2.

I foreliggende oppfinnelse kan enhver monomer anvendes som utviser en karbon-karbon dobbeltbinding som er i stand til å polymerisere eller kopolymerisere ved hjelp av et radikal.

I det minste én monomer som er til stede i polymeriserings- eller kopolymeriseringsblandingen kan være en vinylaromatisk monomer eller et olefin eller et dien eller en akryl- eller metakrylpolymer. Monomeren kan også være vinylidendifluorid eller vinylklorid.

Vinylaromatisk polymer er ment å bety styren, styren sub-

stituert på vinylgruppen med en alkylgruppe, såsom α-metylstyren eller orto-vinyltoluen, para-vinyltoluen, orto-etylstyren eller 2,4-dimetylstyren eller styren substituert på ringen med et halogen, som f.eks. 2,4-diklorstyren, såvel som vinylantracen, klormetylstyren eller para-acetoksystyren.

Dien er ment å bety spesielt et konjugert dien omfattende 4-8 karbonatomer, såsom 1,3-butadien, isopren, 2,3-dimetyl-1,3-butadien, piperylen eller klorpren.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er særlig effektiv i tilfeller med vinylaromatiske monomerer og diener.

Bortsett fra foreliggende oppfinnelses distinkte særtrekk når det gjelder initiatoren og den stabile frie radikal, utføres polymeriseringen og kopolymeriseringen under de vanlige betingelser kjent for en fagperson, idet monomeren eller monomerene som er påtenkt anvendt blir tatt med i betraktningen, samtidig som denne polymerisering eller kopolymerisering finner sted ved radikal mekanisme.

I tilfelle av at blandingen omfatter en vinylaromatisk monomer og det er ønsket utmerket kontroll med polymerens eller kopolymerens vekst, slik at sistnevnte har en spesielt liten polydispersitet, er det foretrukket å utføre polymeriseringen eller kopolymeriseringen ved en temperatur ved hvilken det ikke observeres polymerisering eller kopolymerisering i fravær av initiatoren. For eksempel eksisterer denne situasjon i tilfelle av polymerisering eller kopolymerisering av minst én vinylaromatisk monomer, denne situasjon eksisterer når temperaturen er lavere enn omtrent 120 °C. Ikke desto mindre erholdes en betraktelig polymeriserings- eller kopolymeriseringsgrad ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen når temperaturen er mellom 90 °C og 120 °C.

Hvis en høyere polydispersitet kan godtas, er det imidlertid ikke utelukket at blandingen kan oppvarmes ved høyere temperaturer.

Hvis blandingen omfatter en vinylaromatisk monomer, er det således mulig å utføre polymeriseringen eller kopolymeriseringen ved mellom 50 °C og 120 °C, men det er også mulig å oppvarme til 200 °C hvis en høyere grad av polymerisering er foretrukket for tap av polydispersitet.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan utføres mellom 50 °C og 200 °C og fortrinnsvis mellom 100 °C og 130 °C.

Det kan være meningen at polymeriserings- eller kopolymeriseringsblandingen skal resultere i en slagfast vinylaromatisk polymer, i hvilket tilfelle den omfatter minst én vinylatomatisk monomer og en gummi, hvor sistnevnte generelt er en konjugert polydien, såsom en av et antall polybutadiener.

Oppfinnelsen vedrører også fremstilling av kopolymerer. For eksempel, når minst én vinylaromatisk monomer er til stede i blandingen, kan denne monomer bli kopolymerisert med f.eks. minst én monomer valgt fra akrylonitril, metakrylonitril, akrylsyre, metakrylsyre, en alkylester i hvilken alkylgruppen inneholder 1-5 karbonatomer, et N-alkylmaleimid i hvilket alkylgruppen inneholder 1-4 karbonatomer, samt N-fenylmaleimid.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjør det mulig å fremstille blokk-kopolymerer. Faktisk resulterer polymeriseringen av en første monomer i nærvær av en stabil fri radikal i en reaktiv polymerblokk. Det er så mulig å feste til denne første blokk en blokk av en annen polymer, idet den første levende polymerblokk plasseres i en blanding for polymerisering av en andre monomer. Det er således mulig å fremstille blokk-kopolymerer, f.eks. kopolymerer omfattende

én eller flere polystyrenblokker og én eller flere polybutadienblokker. Fremstilling av slike kopolymerer ved hjelp av radikaler krever god kontroll med polymeriseringen av hver av blokkene. Hvis en termineringsreaksjon avbryter veksten ved polymerisering av en blokk, vil det faktisk ikke være mulig å feste en blokk av en annen monomer til den. Termineringsreaksjoner må således være så sjeldne som mulig. Det er færre termineringsreaksjoner når, under polymeriseringen, den tallmidlere molekylvekt er nærmere lineært proporsjonal med prosenten av konversjon. Forekomsten av termineringsreaksjoner reflekteres ved en minkning i graden av økning av den tallmidlere molekylvekt som en funksjon av prosenten av omdanning.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er spesielt egnet for polymerisering eller kopolymerisering i den organiske fase, i fravær av en vandig fase, slik det også er tilfelle i bulkprosesser eller løsningsprosesser i et organisk løsningsmiddel.

Avhengig av polymeriserings- eller kopolymeriseringsforholdene, og spesielt varigheten, temperaturen og graden av omdanning, er det selvfølgelig mulig å fremstille produkter med meget forskjellig molekylvekt.

Oppfinnelsen vedrører både fremstilling av oligomerer, polymerer eller kopolymerer med en vektmidlere molekylvekt på mindre enn 10.000 og fremstilling av polymerer med en vektmidlere molekylvekt høyere enn 10.000, såsom høypolymerer med en vektmidlere molekylvekt som normalt er i området 100.000 til 400.000.

Oppfinnelsen vedrører både polymeriserings- eller kopolymeriseringsprosesser hvor graden av omdannelse av monomer til polymer eller kopolymer er mindre enn 50 % og også prosesser hvor graden av omdannelse av monomer til polymer eller kopolymer er større enn 50 %. For eksempel kan graden

av omdannelse av monomer til polymer eller kopolymer overstige 60 %, og den er vanligvis i området 65-80%.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen resulterer i en polymer eller kopolymer (som innbefatter oligomerer) med en polydispersitet som generelt er mindre enn 1,9 og med en gulningsindeks, målt i henhold til ASTM standard D 1925, som generelt er mindre enn 20, faktisk 10 og til og med 5.

Når molforholdet av mengden av stabil fri radikal til mengden av monomer er større enn 1,2, er polydispersiteten for den endelige polymer eller kopolymer generelt mindre enn 1,5.

De følgende karakteristika ble anvendt i eksemplene:
- % omdannelse: % monomer omdannet til polymer. Den ble bestemt ved ^{1}H NMR på et Bruker 200 MHz-apparat med integrering av toppene tilsvarende polymeren og kopolymeren.

- Tallmidlere molekylvekt (representert ved Mn): gelpermeasjon-kromatografi i THF ved 30 °C, etter kalibrering med standard prøver av polystyren.

- Polydispersitetsindeks (representert ved PI): forhold mellom den vektmidlere molekylvekt og den tallmidlere molekylvekt, begge målt ved gelpermeasjonskromatografi (se Mn ovenfor).

- Effektivitet: "Effektiviteten" er lik forholdet mellom den teoretiske tallmidlere molekylvekt og den eksperimentelle tallmidlere molekylvekt. Den teoretiske tallmidlere molekylvekt er gitt ved formelen:

$$Mn_{th} = \frac{(M)_s - (M)}{2[(I)_s - (I)]}$$

hvor (M), $(M)_s$, (I) og $(I)_s$ representerer henholdsvis de

molare konsentrasjoner (i mol pr. liter) av monomer, utgangsmonomer, initiator og utgangsinitiator.

Konsentrasjonen (I) som en funksjon av tiden (t) bestemmes av ligningen

$$(I) = (I)_s e^{Kd.t}$$

hvor Kd representerer hastighetskonstanten for nedbrytning av initiatoren ved den påtenkte temperatur.

Jo mer effektiviteten nærmer seg verdien 1, desto mer effektiv blir initiatoren og den stabile fri radikal i å kontrollere polymeriseringen og desto mindre deltar de i den uønskede bi-reaksjon som delvis ødelegger dem.

Eksempel 1-7

En 100 ml tohalset reaktor utstyrt med et røresystem og med temperaturkontroll blir spylt ved vakuum/nitrogen-sykluser og deretter blir det følgende innført i reaktoren under nitrogen og ved romtemperatur:

- 50 g styren (0,481 mol), deretter
- en mengde initiator som er slik at molforholdet initiator til styren er lik $C_{initiator}$, hvis verdi er vist øverst i tabellene 1 til 7 (C_{Dicum} når den anvendte initiator er dicumylperoksid og C_{Benz} når den anvendte initiator er benzoylperoksid).
- en mengde 2,2,6,6-tetrametylpiperidinyloksy (vanligvis kjent som Tempo) som er slik at molforholdet Tempo til initiator er 2.

Reaktoren bringes så til 125 °C under omrøring til reaksjonsblandingen blir fast. Det tidspunkt når blandingen når temperaturen 125 °C blir definert som utgangstiden for forsøket.

Polymeren avkjøles så til romtemperatur og oppløses deretter i 10 ganger sin vekt av tetrahydrofuran (THF). Polymeren blir utfelt ved at oppløsningen i THF erholdt dråpevis helles i 10 ganger sitt volum av metanol. Polystyrenet som oppsamles, analyseres ved gelpermeasjons-kromatografi (GPC). Resultatene er angitt i tabellene 1 til 7.

Disse resultater viser endringen i polymerens form som en funksjon av tiden.

Eksempel 8

Etter spyling med vakuum/nitrogen-sykluser blir 300 g styren, 4,5 mmol dicumylperoksid og 15 mmol stabil fri radikal Tempo innført ved 20 °C og under nitrogen, i en 1-liters glassreaktor utstyrt med en ankerrører og med temperaturkontroll. Blandingen bringes til 125 °C. Det tidspunkt da blandingen når temperaturen 125 °C er definert som utgangstiden for forsøket. Prøver for analyse blir tatt ut i løpet av den angitte tid. Resultatene vedrørende overvåkning av dannelsen av polymeren i løpet av en viss tid er angitt i tabell 8.

Polymeren erholdt etter polymerisering i 5 t og 30 min blir deretter avgasset i en ovn under vakuum med et gjenværende trykk på 25 mbar i 20 min ved 200 °C; den blir så gjort til en plate med en tykkelse på 3 mm i en presse i 10 min, omfattende forvarming i 5 min fra romtemperatur til 170 °C og deretter pressing i 5 min ved 170 °C under 200 bar trykk. Platens gulningsindeks i henhold til ASTM standard D 1925 blir målt. Gulningsindeksen er 2.

Eksempel 9 (sammenligningseksempel)

Reaksjonen utføres som i eksempel 8, med unntak av at dicumylperoksid erstattes med den samme mengde benzoylperoksid. Resultatene vedrørende overvåkning av dannelsen av polymeren i løpet av en viss tid er angitt i tabell 9. Gulningsindeksen i dette tilfelle er 34,9.

EKSEMPEL 1; C_{DICUM} = 0.02				
Tid (t)	% Omdannelse	Mn målt	PI	Effekt
1	2	300	1.05	
5	4	300	1.05	
10	5	300	1.05	
12	5	300	1.05	
15	7	300	1.05	
16	10	300	1.05	
17	25	650	1.07	
18	35	700	1.09	1.1
19	45	960	1.12	1.1
20	50	1050	1.12	1.1
21	55	1100	1.13	
22	60	1200	1.13	1.1
23.75	60	1300	1.14	1
26	60	1400	1.15	1

TABELL 1

EKSEMPEL 2 (sammenlign); C_{BENZ} = 0.02				
Tid (t)	% Omdannelse	Mn målt	PI	Effekt
3.5	7.4	-	-	
5	8	-	-	
9	9	-	-	
14	12.5	-	-	
18	16.4	560	1.11	
22	20	-	-	
27	28	1500	1.11	0.5
32	32	-		
38	37	1750	1.15	0.5
44	42	2200	1.16	0.5
51	45	2200	-	
58	47	2200	1.22	0.5
65	49	2200	1.32	0.5
74	50	2200	1.32	0.6

TABELL 2

EKSEMPEL 3; C_{DICUM} = 0.01				
Tid (t)	% Omdannelse	Mn målt	PI	Effekt
1	2	300	1.00	
3	2.5	300	1.00	
5	3	300	1.00	
7	4	300	1.00	
9	6	300	1.00	
10	8	300	1.00	
11	9	300	1.00	
12	10	300	1.00	
13	11	300	1.00	
14	12	300	1.00	
15	13	300	1.00	
16	15	450	1.05	
17	50	2200	1.3	1.1
18	78	3600	1.26	1.1
18.5	90.5	4200	1.23	1.1

TABELL 3

EKSEMPEL 4 (Sammenlign.) C_{BENZ} = 0.01				
Tid (t)	% Omdannelse	Mn målt	PI	Effekt
3.5	3	-	-	
5	5	-	-	
11	12	450	1.07	
21	24	2200	1.14	0.6
24	31	2600	1.16	0.6
28	37	2700	1.27	0.7
31	43	3100	1.22	
34	44	3350	1.15	0.7
37	47	3600	1.20	0.7
42	57	4200	1.20	0.7
47	63		-	
51	67	4300	1.23	0.8
55	78	4650	1.23	0.9
61	90	5000	1.23	1

TABELL 4

EKSEMPEL 5; C_{DICUM} = 0.00125				
Tid (t)	% omdannelse	Mn målt	PI	Effekt
4	1.5	300	1.00	
6	2.5	300	1.00	
10	38	12,600	1.4	
11	54	16,700	1.4	
11.75	68	21,800	1.4	
13	81	29,000	1.34	1.1

TABELL 5

EKSEMPEL 6; C_{Dicum} = 0.0005				
Tid (t)	% omdannelse	Mn målt	PI	Effekt
3	1.5	300		
4	2	300		
5	7.5	11,000	1.7	0.7
6	22	21,200	1.71	1
7	31	30,000	1.63	1
8	41	39,400	1.57	1
9	50.8	47,000	1.54	1
10	60	54,000	1.56	1.1
11	71	66,000	1.53	1.1

TABELL 6

EKSEMPEL 7; C_{Dicum} = 0.000166			
Tid (t)	% omdannelse	Mn målt	PI
1	1	300	
3	9	33,600	1.8
4	25	66,000	1.6
5	40	76,600	1.6
6.5	63	104,000	1.6

TABELL 7

EKSEMPEL 8; C_{Dicum} = 0.0026			
Tid (t)	% omdannelse	Mn målt	PI
1	0.2		
4	52.6	10,600	1.4
5	71.2	14,170	1.3
5.5	85	15,400	1.3

TABELL 8

EKSEMPEL 9 (sammenlign.); C_{Benz}= 0.0026			
Tid (t)	% omdannelse	Mn målt	PI
1	1.2		
4			
5	22.6		
5.5	28	6141	1.2
8.5	49.9	10,950	1.3
11	63	13,320	1.3

TABELL 9

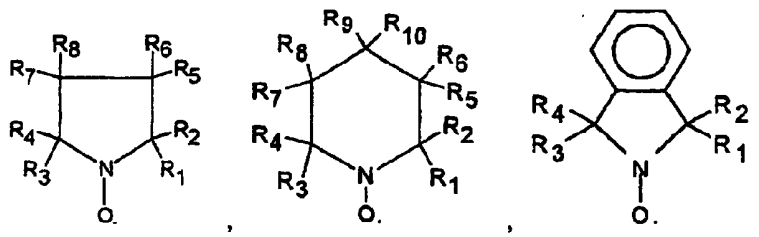
P a t e n t k r a v

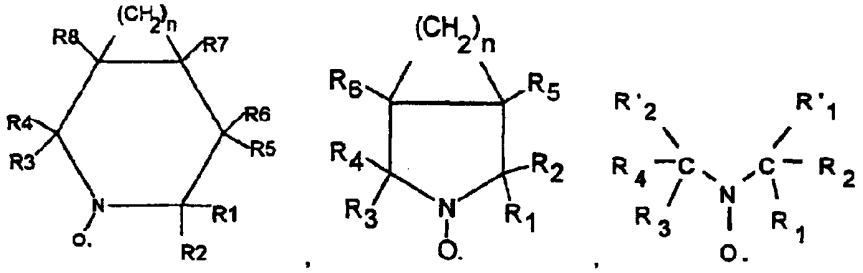
1. Fremgangsmåte ved fremstilling av en polymer eller kopolymer som utviser en gulningsindeks, målt ifølge Standard ASTM D1925, på mindre enn 20, omfattende et polymeriserings- eller kopolymeriseringstrinn i en organisk fase, i fravær av en vandig fase, ved en radikal rute med minst én monomer i nærværet av en stabil fri radikal og en initiator
k a r a k t e r i s e r t v e d initiatoren er dicumylperoksid, at den stabile frie radikalen omfatter =N-O•-gruppen, og at fremgangsmåten fører til en polymer eller kopolymer med en polydispersitet på mindre enn 1,9.

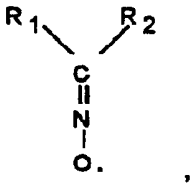
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at initiatoren utviser en halveringstid på én time ved en temperatur på mellom 80°C og 150°C.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at initiatoren innføres i polymeriserings- eller kopolymeriseringsmediet i et forhold på 50 til 50 000 ppm i vekt på basis av monomermassen og ved at den stabile frie radikalen introduseres i et forhold på 0,005 til 5 vekt% av summen av monomermassen og av stabil fri radikal.

4. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den stabile frie radikalen er valgt fra de med den følgende formelen:







hvori R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1 og R'_2, som kan være like eller forskjellige, representerer et halogenatom, slik som klor, brom eller jod, en mettet eller umettet og rettkjedet, forgrenet eller syklisk hydrokarbongruppe, slik som en alkyl- eller fenylradikal, eller en estergruppe -COOR eller en alkoksygruppe -OR, eller en fosfonatgruppe $-PO(OR)_2$, eller en polymerkjede som kan være f.eks. en poly(metyl-metakrylat)-kjede, en polybutadienkjede eller en poly-olefinkjede, slik som en polyetylen- eller polyprolylen-kjede, men som fortrinnsvis er en polystyrenkjede, og i hvilken R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 og R_{10}, som kan være like eller forskjellige, kan være valgt fra den samme familie av grupper som den som nettopp er nevnt for R_1, R_2, R_3, R_4, R'_1 og R'_2, og som videre kan representere et hydrogenatom, en hydroksylgruppe -OH eller en syregruppe, slik som -COOH eller $-PO(OH)_2$ eller $-SO_3H$,

eller er valgt fra den følgende listen:

- tert-butyl-1-fenyl-2-metylpropyl-nitroksid,
- tert-butyl-1-(2-naftyl)-2-metylpropyl-nitroksid,
- tert-butyl-1-dietylfosfon-2,2-dimetylpropyl-nitroksid,
- tert-butyl-1-dibenzylfosfon-2,2-dimetylpropyl-nitroksid,
- fenyl-1-dietylfosfon-2,2-dimetylpropyl-nitroksid,
- fenyl-1-dietylfosfon-1-metyletyl-nitroksid,
- 1-fenyl-2-metylpropyl-1-dietylfosfon-1-metyletyl-nitroksid.

5. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at molforholdet av den stabile fri radikal til initiatoren er mellom 1,5 og 2,5.

5. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeriserings- eller kopolymeriseringstemperaturen er i området fra 100 °C til 130 °C.

6. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at graden av omdannelse av monomer til polymer er høyere enn 50 %.

7. Fremgangsmåte ifølge det foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at graden av omdannelse er høyere enn 60%.

8. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den fører til en polymer eller kopolymer med en vektgjennomsnittlig molekylvekt som er større enn 10 000.

9. Fremgangsmåte ifølge det foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den fører til en polymer eller kopolymer med en vektgjennomsnittlig molekylvekt som varierer fra 100 000 til 400 000.

10. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at molarforholdet av mengden av stabil fri radikal til mengden av monomer er større enn 1,2.

11. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den fører til en polymer eller kopolymer med en gulningsindeks på mindre enn 10.

12. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den fører til en polymer eller kopolymer med en gulningsindeks på mindre enn 5.

13. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den fører til en polymer eller kopolymer med en polydispersitet på mindre enn 1,5.

14. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den skjer i bulk eller i løsning i et organisk løsemiddel.

15. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst en av monomerene er vinylaromatisk eller akrylisk eller metakrylisk eller er et dien.

16. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at alle monomerer til stede er valgt fra den følgende listen: vinylaromatisk monomer, dien, akrylisk- eller metakrylisk monomer, vinyldien-difluorid, vinylklorid og, når en vinylaromatisk monomer er til stede, dersom passende, akrylonitril, metakrylonitril, akrylsyre, metakrylsyre, en alkylester, alkylgruppen av hvilken omfatter fra 1 til 4 karbonatomer,

N-alkylmaleimid, alkylgruppen av hvilken omfatter fra 1 til 4 karbonatomer, og N-fenylmaleimid.

18. Fremgangsmåte ifølge ett av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den vinylaromatiske monomeren er til stede og ved at alle monomerer til stede er valgt fra den følgende listen: vinylaromatisk monomer, akrylonitril, metakrylonitril, akrylsyre, metakrylsyre, alkylester, alkylgruppen av hvilken omfatter fra 1 til 4 karbonatomer, N-alkylmaleimid, alkylgruppen av hvilken omfatter fra 1 til 4 karbonatomer, og N-fenylmaleimid.

19. Fremgangsmåte ifølge det foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at alle monomerene til stede er vinylaromatiske monomerer.

20. Polymer eller kopolymer oppnådd ved radikal polymerisering ifølge ethvert av kravene 1-19, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst en monomer utviser en vektgjennomsnittlig molekylvekt på mer enn 50 000, en polydispersitet på mindre enn omtrent 1,9 og en gulningsindeks, målt ifølge Standard ASTM D 1925, på mindre enn 20.