

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 22.12.00.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.06.02 Bulletin 02/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE Société par actions
simplifiée — FR.

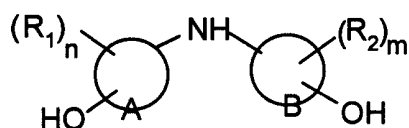
⑦② Inventeur(s) : LARTIGUE PEYROU FRANCOISE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ COMPOSITION ET PROCÉDE D'INHIBITION DE LA POLYMERISATION RADICALEIRE DE MONOMERES
AROMATIQUES A INSATURATION ETHYLENIQUE.

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition destinée à
empêcher la polymérisation radicalaire de monomères aro-
matiques à insaturation éthylénique caractérisée par le fait
qu'elle comprend au moins un dérivé de diphenylamine ré-
pondant à la formule générale (I) :



dans ladite formule (I) :

- A et B symbolisent le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique,
- R₁ et R₂, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs substituants,
- n et m représentent le nombre de substituants sur le cycle.



COMPOSITION ET PROCEDE D'INHIBITION DE LA POLYMERISATION
RADICALEIRE DE MONOMERES AROMATIQUES A INSATURATION
ETHYLENIQUE.

5

La présente invention a pour objet une composition utilisable comme inhibiteur de la polymérisation radicalaire de monomères aromatiques à insaturation éthylénique et un procédé destiné à empêcher la polymérisation radicalaire de tels monomères insaturés pendant leur préparation industrielle.

10 Elle concerne plus particulièrement les monomères aromatiques vinyliques.

Les monomères aromatiques à insaturation éthylénique sont enclins à polymériser spontanément sous l'action de la chaleur. Or, une polymérisation prématurée doit être évitée lors de la fabrication, de la purification et du
15 stockage desdits monomères. En cours de fabrication ou de purification, une polymérisation précoce est préjudiciable puisqu'elle provoque une chute des rendements de production et un encrassement des installations rendant souvent nécessaire l'arrêt momentané de la production pour des raisons de maintenance d'où un surcoût de la production. Du fait de l'exothermicité de la réaction de
20 polymérisation, des explosions et incendies sont également à craindre.

La distillation de certains monomères vinyliques aromatiques est particulièrement problématique lorsqu'elle nécessite la mise en oeuvre de températures élevées : c'est notamment le cas de la distillation des dérivés vinylaromatiques tels que le styrène, l' α -méthylstyrène et autres vinylbenzènes.

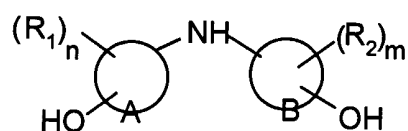
25 De façon à empêcher la polymérisation des monomères vinyliques aromatiques, il est connu dans la technique d'ajouter un ou plusieurs inhibiteurs ou retardateurs de polymérisation, soit de façon préventive en cours de fabrication, soit encore directement auxdits monomères avant leur utilisation.

Ainsi pour l'inhibition de la polymérisation du styrène au cours de sa
30 fabrication, l'industrie utilise couramment du 2,4-dinitrophénol, du 4,6-dinitro-o-crésol (DNOC), du 2,6-dinitro-p-crésol (DNPC) [US 4 105 506] ou encore du 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol (DNBP). Le brevet US 4 466 905 met en évidence que des associations 2,6-dinitro-p-crésol avec des composés p-phénylènediamine ou avec le tert-butylcatéchol sont très efficaces pour limiter la polymérisation du
35 styrène si un minimum d'oxygène est présent. Dans JP 63 316745, il est indiqué la possibilité d'utiliser le 2-méthyl-4-nitrosophénol en combinaison avec du 2,6-dinitro-p-crésol.

D'une manière générale, les inhibiteurs nitrophénoliques de l'état de la technique sont relativement toxiques et ne sont pas toujours très stables.

L'invention a pour objet de fournir une composition destinée à empêcher la polymérisation prématurée de monomères aromatiques à insaturation éthylénique au cours de la fabrication desdits monomères.

La présente invention a donc pour objet une composition destinée à empêcher la polymérisation radicalaire de monomères aromatiques à insaturation éthylénique caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de diphenylamine répondant à la formule générale (I) :



(I)

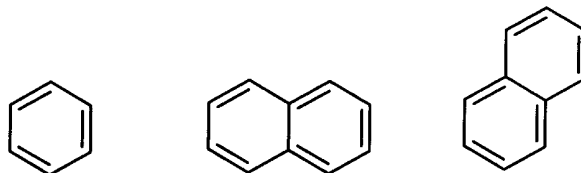
dans ladite formule (I) :

- A et B symbolisent le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique,
- R₁ et R₂, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs substituants,
- n et m représentent le nombre de substituants sur le cycle.

Une variante de l'invention consiste à associer le dérivé de diphenylamine de l'invention avec un ou plusieurs véhicules compatibles avec ledit monomère et avec chacun des constituants de la composition.

Une autre variante de l'invention est de l'associer avec un autre inhibiteur de polymérisation.

Plus précisément, le dérivé de diphenylamine selon l'invention répond à la formule générale (I) dans laquelle A et B représentent l'un des cycles suivants :



Dans les composés préférés, A et B sont identiques et représentent un cycle benzénique.

Le nombre de substituants sur les cycles A et B peut varier.

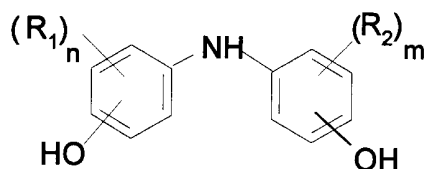
Ainsi, n et m, identiques ou différents, sont inférieurs ou égaux à 3, de préférence, égaux à 0 ou 1, et encore plus préférentiellement égaux à 0.

Les restes A et B peuvent être éventuellement porteurs d'un ou plusieurs substituants qui sont représentés dans la formule (I), par le symbole R_1 et R_2 et dont les significations préférées sont définies ci-après :

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- 10 . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de
- 15 . préférence, un radical allyloxy ou un radical phénoxy,
- . un radical de formule :
 - R_3 -OH
 - R_3 -SH
 - R_3 -COOR₄
 - 20 - R_3 -CO-R₄
 - R_3 -N(R₄)₂
 - R_3 -CO-N(R₄)₂
 - R_3 -NH-CO-R₄
 - R_3 -NH-COO-R₄
- 25 dans lesdites formules, R_3 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone de préférence, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_4 identiques ou différents
- 30 représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

Parmi les dérivés de diphénylamine de formule (I), certains sont particulièrement préférés et notamment ceux répondant à la formule (Ia) :

4



(Ia)

dans ladite formule (Ia) :

- R_1 , R_2 , n et m ont la signification donnée précédemment.

5 Parmi les composés de formule (Ia), on met en oeuvre préférentiellement ceux qui répondent à la formule (I) dans laquelle R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle.

Les exemples donnés ci-après, illustrent les dérivés de diphenylamine mis en oeuvre préférentiellement. Ils sont plus particulièrement choisis parmi :

- 10
- 2,2'-dihydroxydiphenylamine,
 - 3,3'-dihydroxydiphenylamine,
 - 4,4'-dihydroxydiphenylamine,
 - 4,4'-dihydroxy-2,2'-diméthyldiphenylamine,

15 On peut également mettre en oeuvre un mélange de dérivés diphenylamine.

Ainsi, les compositions de l'invention comprenant au moins un dérivé de diphenylamine de formule (Ia) constituent un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention.

20 Les compositions de l'invention sont adaptées à la stabilisation des monomères aromatiques présentant au moins une insaturation éthylénique.

Elles conviennent plus particulièrement pour les monomères tels que le styrène, l' α -méthylstyrène, le divinylbenzène, le vinyltoluène, le vinylnaphtalène, les acides styrènesulfoniques, etc...

25 L'invention s'applique préférentiellement au styrène.

30 Les compositions de l'invention forment soit des solutions vraies, c'est-à-dire qu'elles sont constituées d'ingrédients parfaitement miscibles, soit des émulsions, soit encore des suspensions. Selon un mode de réalisation préféré toutefois, les compositions sont sous la forme de solutions vraies.

La présence dans la composition d'un ou plusieurs véhicules est facultative. Elle peut s'avérer nécessaire cependant lorsque la solubilité des dérivés diphenylamine de la composition dans le monomère à stabiliser est faible, voire insuffisante. En ce cas en effet, il est préférable d'incorporer à la

composition un ou plusieurs véhicules compatibles d'une part avec le monomère à stabiliser, et d'autre part avec chacun des autres constituants de la composition. Par "compatible", on entend selon l'invention un véhicule qui soit chimiquement inerte vis-à-vis des différents ingrédients de la composition et du monomère. La nature du véhicule dépend donc des différents constituants en présence ainsi que de la nature même du monomère.

Lorsque le monomère est un dérivé aromatique vinylique, des véhicules particulièrement appropriés sont le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le styrène, l'acétophénone, le méthylphénylcarbinol ou des mélanges de ces solvants. On préfère utiliser en ce cas, l'éthylbenzène.

De manière préférée, les compositions de l'invention renferment en outre un ou plusieurs dérivés nitroaromatiques. De tels composés sont connus dans la technique en tant que retardateur de polymérisation. Il est également connu de les associer à des inhibiteurs de polymérisation. Précisons que l'inhibiteur de polymérisation empêche la polymérisation jusqu'à un certain temps au-delà duquel la réaction de polymérisation démarre normalement. Ce temps est le temps d'induction. Plus le temps d'induction est long, plus l'inhibition est efficace. Le rôle du retardateur est différent. Il n'empêche pas la polymérisation mais ralentit la cinétique de polymérisation. On observe une synergie plus ou moins importante par association d'un inhibiteur et d'un retardateur. Ainsi, les compositions de l'invention contenant au moins un retardateur de polymérisation et au moins un inhibiteur de polymérisation forment un objet préféré de l'invention.

Le dérivé nitroaromatique est avantageusement choisi parmi les 1,3-dinitrobenzène, 1,4-dinitrobenzène, 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2-nitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-1-naphthol, 2,4,6-trinitrophénol (acide picrique), 2,4-dinitro-6-méthylphénol, 2,4-dinitrochlorobenzène, 2,4-dinitrophénol, 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol, 4-cyano-2-nitrophénol, et 3-iodo-4-cyano-5-nitrophénol.

On préfère utiliser les 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-6-méthylphénol, 2,4-dinitrophénol et 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol, le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol étant particulièrement avantageux.

Les dérivés nitroaromatiques sont ajoutés à la composition de telle sorte que le rapport de la masse totale des constituants de type diphénylamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80, mieux encore entre 60/40 et 40/60. Ce rapport pondéral est calculé en faisant le rapport de la quantité totale (en poids) des dérivés de diphénylamine de formule (I) présents

dans la composition à la quantité totale (en poids) des dérivés nitroaromatiques de la composition.

Les compositions de l'invention peuvent contenir d'autres inhibiteurs de polymérisation tels que des hydroquinones; des catéchols du type du tert-butyl-catéchol; des phénols alkylés; des nitrosophénols et des nitrosophénylhydroxylamines ou tout autre inhibiteur connu dans la technique à condition que ceux-ci soient compatibles avec les autres ingrédients de la composition dans les conditions opératoires auxquelles est soumis le monomère à stabiliser.

10 Certains dérivés de diphenylamine de formule (I) sont commerciaux. Les autres sont facilement préparés par l'homme du métier à partir de produits commerciaux.

Les compositions de l'invention sont facilement préparées par mélange des différents constituants dans le véhicule choisi.

15 L'invention a par ailleurs pour objet un procédé permettant d'empêcher la polymérisation radicalaire d'un monomère aromatique à insaturation éthylénique, de préférence un monomère aromatique vinylique. Ce procédé comprend, par exemple, l'addition audit monomère, d'une quantité efficace d'une composition de l'invention telle que définie ci-dessus.

20 La quantité de dérivé de diphenylamine à ajouter pour obtenir une inhibition efficace de la polymérisation varie dans une large mesure. Elle est fonction du monomère à stabiliser et des conditions opératoires auxquelles est soumis ce monomère. Il est clair qu'à des températures élevées, la quantité d'inhibiteur sera plus importante. Le procédé de l'invention est en effet applicable pour la stabilisation du monomère, en cours de fabrication et de purification. Or, il n'est pas rare que la purification soit réalisée par distillation du monomère, la température au niveau du rebouilleur pouvant dépasser les 120°C.

Ainsi, la quantité idéale d'inhibiteur devra être évaluée au cas par cas.

30 Quoi qu'il en soit, à titre indicatif, une quantité totale de dérivé de diphenylamine comprise entre 1 et 2000 ppm, de préférence entre 5 et 1000 ppm suffit généralement, cette quantité étant exprimée par rapport au poids total du monomère à stabiliser.

Ainsi qu'indiqué précédemment, il est souhaitable d'ajouter au monomère une quantité efficace d'un ou plusieurs dérivés nitroaromatiques en tant que retardateur de polymérisation. En tant que retardateur préféré, on peut mentionner à nouveau les 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-6-méthylphénol, et 2,4-dinitrophénol, mais surtout le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol.

La proportion du ou des retardateurs de type nitroaromatique est de préférence telle que le rapport de la masse totale de constituants de type diphénylamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type nitroaromatique est comprise entre 90/10 et 10/90, mieux encore entre 80/20 et 20/80.

L'inhibiteur de polymérisation radicalaire et le dérivé nitroaromatique peuvent être additionnés au monomère de façon tout à fait conventionnelle. Le point d'introduction, dans le cas d'une distillation, est très variable : on peut envisager d'ajouter chacun de ces composés au niveau des échangeurs de chaleur, des conduites, des pompes, des rebouilleurs, des compresseurs ou plus généralement de colonnes de distillation. Il doit être entendu que l'addition peut être réalisée en continu ou bien répétée dans le temps en un ou différents sites particuliers.

Le dérivé de diphénylamine et l'inhibiteur de polymérisation radicalaire peuvent être additionnés au monomère de façon tout à fait conventionnelle. Le point d'introduction dans le procédé est très variable : on peut envisager d'ajouter chacun de ces composés au niveau des échangeurs de chaleur, des conduites, des pompes, des rebouilleurs, des compresseurs ou plus généralement des colonnes de distillation. Il doit être entendu que l'addition peut être réalisée en continu ou bien répétée dans le temps en un ou différents sites particuliers.

Selon l'invention, il est possible d'envisager l'addition simultanée ou séparée de l'inhibiteur de l'invention et de l'autre inhibiteur.

Le procédé de l'invention est particulièrement avantageux en termes d'efficacité de l'inhibition de la polymérisation radicalaires des monomères aromatiques vinyliques.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration et concernent des modes de réalisation préférés de l'invention.

Exemples 1 et 2

Exemple comparatif 1a

Afin d'évaluer les propriétés d'inhibition des produits de l'invention, vis-à-vis de la polymérisation radicalaire des monomères vinyliques, des tests d'inhibition avec le styrène ont été entrepris avec le protocole opératoire suivant.

Avant chaque test, le styrène utilisé (commercialisé par la société Merck) est préalablement déstabilisé par passage sur une colonne d'alumine activée (obtenue auprès de la société Procatalyse) afin d'éliminer totalement le tert-butylcatéchol initialement présent à raison de 15-20 ppm.

Le styrène résultant (10 ml) est placé dans un tube à essai et la quantité adéquate d'inhibiteur est alors ajoutée.

De l'argon est introduit dans la phase liquide du réacteur par barbotage (5 min) ainsi que dans le ciel du réacteur par bullage (5 min).

- 5 Le tube est fermé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 100°C pendant 2 heures.

Le taux de polymère formé au bout de 2 heures est déterminé par la méthode de précipitation dans le méthanol.

- 10 A cette fin, un échantillon refroidi de 10 ml de styrène est transvasé dans un flacon verre contenant 50 ml de méthanol environ, afin de précipiter le polystyrène formé qui est insoluble dans le méthanol.

Ce précipité est ensuite filtré sur filtre millipore puis le résidu est séché en étuve à 40°C, avant d'être pesé.

Les résultats des tests sont résumés dans le tableau (I).

15

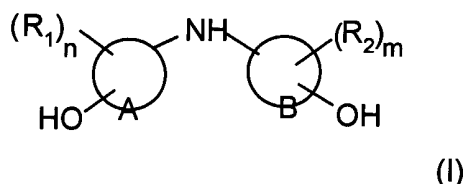
Tableau (I)

Ref. ex.	Inhibiteur	Teneur par rapport au styrène (ppm)	Taux de polymère formé (%)
1a	sans inhibiteur	0	5,72
1	4,4'-dihydroxydiphénylamine	100	0
2	2,2'-dihydroxydiphénylamine	100	2,45

Les résultats montrent que les dérivés de diphénylamine sont d'excellents inhibiteurs de la polymérisation du styrène.

REVENDICATIONS

1. Composition destinée à empêcher la polymérisation radicalaire de monomères aromatiques à insaturation éthylénique caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de diphénylamine répondant à la formule générale (I) :



dans ladite formule (I) :

- A et B symbolisent le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique,
 - R₁ et R₂, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs substituants,
 - n et m représentent le nombre de substituants sur le cycle.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de diphénylamine répond à la formule (I) dans laquelle A et B représentent un cycle benzénique ou un cycle naphthalénique et de préférence, A et B sont identiques et représentent un cycle benzénique.
3. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de diphénylamine répond à la formule (I) dans laquelle n et m, identiques ou différents, sont inférieurs ou égaux à 3, de préférence, égaux à 0 ou 1, et encore plus préférentiellement égaux à 0.
4. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de diphénylamine répond à la formule (I) dans laquelle R₁ et R₂ représentent :
- . un atome d'hydrogène,
 - . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
 - . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
 - . un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux

méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de préférence, un radical allyloxy ou un radical phénoxy,

un radical de formule :

5

$-R_3-OH$

$-R_3-SH$

$-R_3-COOR_4$

$-R_3-CO-R_4$

$-R_3-N(R_4)_2$

10

$-R_3-CO-N(R_4)_2$

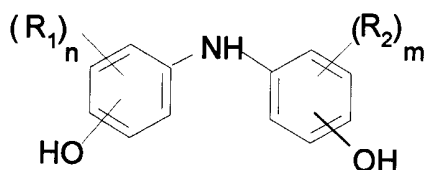
$-R_3-NH-CO-R_4$

$-R_3-NH-COO-R_4$

15

dans lesdites formules, R_3 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone de préférence, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_4 identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée par le fait que le dérivé de diphenylamine répond à la formule (Ia) :



(Ia)

dans ladite formule (Ia) :

- R_1 , R_2 , n et m ont la signification donnée précédemment dans l'une des revendications 1 à 4.

25

6. Composition selon la revendication 5 caractérisée par le fait que le dérivé de diphenylamine répond à la formule (Ia) dans laquelle R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle.

30

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée par le fait qu'elle comprend un dérivé de diphenylamine choisi parmi :

- 2,2'-dihydroxydiphenylamine,

- 3,3'-dihydroxydiphenylamine,

- 4,4'-dihydroxy-2,2'-diméthylidiphénylamine,
- 4,4'-dihydroxydiphénylamine.

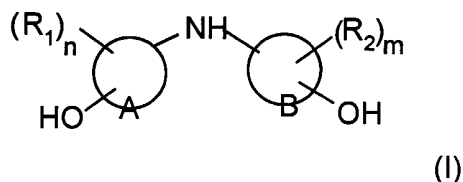
8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de véhicule un ou plusieurs solvants choisis parmi le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le styrène, l'acétophénone et le méthylphénylcarbinol.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un dérivé nitroaromatique.

10. Composition selon la revendication 9 caractérisée en ce que le dérivé nitroaromatique est choisi parmi le 2,6-dinitro-4-méthylphénol, le 2,4-dinitro-6-méthylphénol, le 2,4-dinitrophénol, le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol et le 2-nitro-4-méthylphénol, le dérivé nitroaromatique étant de préférence le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol.

11. Composition selon l'une des revendications 9 et 10 caractérisée en ce que le rapport de la masse totale des constituants dérivé de diphénylamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type dérivé nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80.

12. Procédé destiné à empêcher la polymérisation radicalaire d'un monomère à insaturation éthylénique, comprenant l'addition audit monomère d'une quantité efficace d'au moins un dérivé de diphénylamine répondant à la formule générale (I) :



dans ladite formule (I) :

- A et B symbolisent le reste d'un cycle formant tout ou partie d'un système carbocyclique, aromatique, monocyclique ou polycyclique,
- R_1 et R_2 , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs substituants,
- n et m représentent le nombre de substituants sur le cycle.

13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que le dérivé de diphénylamine répond à la formule (I) dans laquelle A et B représentent un cycle benzénique ou un cycle naphthalénique et de préférence, A et B sont identiques et représentent un cycle benzénique.

5

14. Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que le dérivé de diphénylamine répond à la formule (I) dans laquelle n et m, identiques ou différents, sont inférieurs ou égaux à 3, de préférence, égaux à 0 ou 1, et encore plus préférentiellement égaux à 0.

10

15. Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que le dérivé de diphénylamine répond à la formule (I) dans laquelle R_1 et R_2 représentent :

- . un atome d'hydrogène,
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de préférence, un radical allyloxy ou un radical phénoxy,
- . un radical de formule :

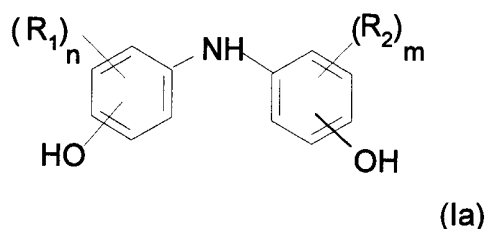
- R_3 -OH
- R_3 -SH
- R_3 -COOR₄
- R_3 -CO-R₄
- R_3 -N(R₄)₂
- R_3 -CO-N(R₄)₂
- R_3 -NH-CO-R₄
- R_3 -NH-COO-R₄

30

dans lesdites formules, R_3 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone de préférence, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_4 identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

35

16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15 caractérisé par le fait que le dérivé de diphénylamine répond à la formule (Ia) :



dans ladite formule (Ia) :

- 5 - R_1 , R_2 , n et m ont la signification donnée précédemment dans l'une des revendications 12 à 15.

- 10 17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé par le fait que le dérivé de diphénylamine répond à la formule (Ia) dans laquelle R_1 et R_2 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle.

- 15 18. Procédé selon l'une des revendications 12 à 17 caractérisé par le fait que le dérivé de diphénylamine choisi parmi :
 - 2,2'-dihydroxydiphénylamine,
 - 3,3'-dihydroxydiphénylamine,
 - 4,4'-dihydroxy-2,2'-diméthylidiphénylamine,
 - 4,4'-dihydroxydiphénylamine.

- 20 19. Procédé selon l'une des revendications 12 à 18 caractérisé par le fait que la quantité totale de dérivé de diphénylamine de formule (I) ajoutée, est comprise entre 1 et 2000 ppm, de préférence entre 5 et 1000 ppm par rapport au poids total dudit monomère.

- 25 20. Procédé selon l'une des revendications 12 à 19 caractérisé par le fait que le rapport de la masse des dérivés de type diphénylamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type nitroaromatique, est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence 80/20 et 20/80.

- 30 21. Procédé selon l'une des revendications 12 à 20 caractérisé par le fait que ledit monomère à insaturation éthylénique est un monomère vinylaromatique, de préférence choisi parmi le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène et les acides styrènesulfoniques.

