

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 20.11.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 22.05.98 Bulletin 98/21.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE
ANONYME — FR.

72 Inventeur(s) : BERTIN DENIS, BOUTEVIN
BERNARD et NICOL PASCAL.

73 Titulaire(s) : .

74 Mandataire :

54 POLYMERISATION EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN INIFERTER.

57 L'invention concerne un procédé de polymérisation ou
copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable
ou copolymérisable par voie radicalaire, en présence d'un
radical libre stable et d'un inifertér.

La présence du radical libre stable modifie considéra-
blement le comportement de l'inifertér lors de la polymérisa-
tion ou copolymérisation, de sorte que des réactions indé-
sirables sont fortement réduites. Il est possible de réaliser
rapidement et avec un rendement élevé une polymérisation
ou copolymérisation en présence d'un inifertér pour mener
à un polymère ou copolymère à la polydispersité réduite et
dont la distribution des masses moléculaire est monomo-
dale.

FR 2 755 969 - A1



1 POLYMERISATION EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN INIFERTER

Un iniferteur est une molécule pouvant générer par décomposition un radical libre, ledit radical libre pouvant initier une polymérisation ou copolymérisation, et favoriser des réactions de transfert en particulier sur l'iniferteur lui-même, et des réactions de terminaison. Si l'on représente une molécule d'iniferteur par $A - B$ et une molécule de monomère polymérisable par voie radicalaire par X , les réactions mises en jeu dans le milieu de polymérisation sont en particulier les suivantes :

- formation de radicaux à partir de l'iniferteur :

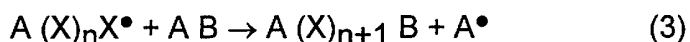


- initiation de la polymérisation :

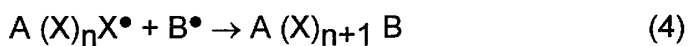


$A X^\bullet + X \rightarrow A X X^\bullet$, jusqu'à formation de $A(X)_n X^\bullet$, n étant un nombre entier non nul,

- réaction de transfert sur l'iniferteur :



- réaction de terminaison sur un radical issu directement de l'iniferteur :



Il est admis par l'homme du métier que l'existence des réactions (1) à (4) caractérisent les iniferters. L'existence des réactions (3) et (4) conduit à la formation de chaînes courtes, et c'est pourquoi, selon l'art antérieur, les iniferters sont apparus utilisables seulement dans le cadre de la préparation d'oligomères.

Lorsqu'un iniferteur est utilisé à une température à laquelle une polymérisation ou copolymérisation aurait lieu de façon sensible même en l'absence d'iniferteur et d'amorceur, on obtient un polymère ou copolymère dont la distribution des masses moléculaires est très large et est bimodale, c'est-à-dire comprend deux groupes de molécules, distinctes par leurs masses moléculaires. L'existence du groupe de molécules vers les faibles masses est une conséquence de la présence de l'iniferteur et des réactions (3) et (4) qu'il engendre.

L'obtention d'un polymère ou copolymère à distribution des masses moléculaires bimodale n'est généralement pas souhaitée, par exemple en raison de phénomènes de démixion susceptibles de se produire en son sein et conduisant à des hétérogénéités affectant les propriétés mécaniques du matériau final.

C'est pourquoi, selon l'art antérieur, il n'est imaginable d'utiliser un iniferter qu'à une température à laquelle aucune polymérisation n'aurait lieu de façon sensible en l'absence d'iniferter ou autre amorceur de polymérisation, c'est-à-dire généralement à moins de 100°C. C'est la raison pour laquelle,

5 selon l'art antérieur, un iniferter n'est utilisable que dans le cadre de la préparation d'oligomères, c'est-à-dire, par exemple, de polymères dont la masse moléculaire moyenne en nombre et/ou en poids est inférieure à 10 000. Un iniferter ne doit donc pas être confondu avec un amorceur classique de polymérisation tel que par exemple l'azobisisobutyronitrile, le

10 peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dicumyle. De tels amorceurs classiques n'engendrent pas les réactions (3) et (4) et ne conduisent pas à la formation de polymères ou copolymères à la distribution des masses moléculaires bimodale, même lorsque la polymérisation ou copolymérisation est réalisée à une température à laquelle une polymérisation ou

15 copolymérisation aurait lieu de façon sensible en l'absence de tout amorceur.

La demande de brevet WO 94/11412 illustre l'action de radicaux libres stables sur la polymérisation du styrène. Le brevet US 5 412 047 illustre l'action de radicaux libres stables sur la polymérisation des acrylates. Le brevet US 5 449 724 illustre l'action de radicaux libres stables sur la

20 polymérisation de l'éthylène.

Les références suivantes peuvent également présenter un intérêt : WO 95/26987, US 4 581 429, EP 507 036, EP 418 118, EP 342 073, EP 338 918.

L'invention concerne un procédé de polymérisation ou

25 copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable ou copolymérisable par voie radicalaire, en présence d'un radical libre stable et d'un iniferter.

La présence du radical libre stable modifie considérablement le comportement de l'iniferter lors de la polymérisation ou copolymérisation, de sorte que les réactions indésirables (3) et (4) sont fortement réduites, voire

30 supprimées. Il est ainsi possible de réaliser rapidement et avec un rendement élevé une polymérisation ou copolymérisation en présence d'un iniferter pour mener à un polymère ou copolymère à la polydispersité réduite et dont la distribution des masses moléculaire est monomodale, et ce, même si la polymérisation ou copolymérisation est menée à une température à laquelle

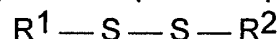
35 une polymérisation ou copolymérisation serait observée en l'absence d'iniferter ou d'un amorceur.

L'invention est particulièrement avantageuse dans le cadre de la polymérisation ou copolymérisation des méthacrylates, laquelle est particulièrement difficile si l'on s'en tient à l'enseignement du WO 94/11412.

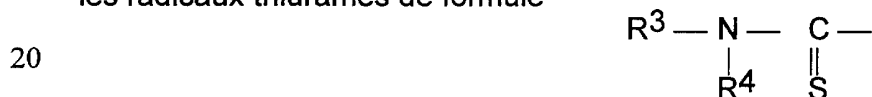
Il est possible de choisir un iniferters capable de se scinder en deux radicaux libres sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet.

Par exemple, l'iniferters peut comprendre une liaison simple covalente faisant intervenir deux atomes de soufre (enchaînement disulfure), ladite liaison étant susceptible de se rompre pour former deux radicaux libres, conformément à la réaction (1), chaque atome de soufre portant un électron supplémentaire caractéristique de l'état de radical libre.

L'iniferters peut par exemple être représenté par la formule



dans laquelle les groupements R1 et R2 pouvant être identiques ou différents, représentent des radicaux pouvant être de nature très variée, et comprenant généralement au moins un atome de carbone. Par exemple, les groupements R1 et R2 peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, alkylaryle, comprenant par exemple de 1 à 30 atomes de carbone, les radicaux thiurames de formule



les radicaux xanthates de formule



les radicaux carbamoyles de formule



dans lesquelles R³, R⁴, R⁵, R⁶ et R⁷ peuvent par exemple être choisis parmi les radicaux alkyle, aryle, aralkyle, alkylaryle, comprenant par exemple de 1 à 30 atomes de carbone.

Des exemples d'iniferters sont donnés dans les demandes de brevet EP 507 036, EP 418 118, EP 342 073, EP 338 918. L'iniferters peut également être choisi dans la liste suivante :

- disulfure de tétraéthylthiurame,
- disulfure de tétraméthylthiurame,
- disulfure de N,N'diéthyl-N,N'bis(2-hydroxyéthyl)thiurame,
- disulfure de N,N'bis(N-(2phtalimido éthyl)piperazine thiurame,
- disulfure de diisopropyl xanthate.

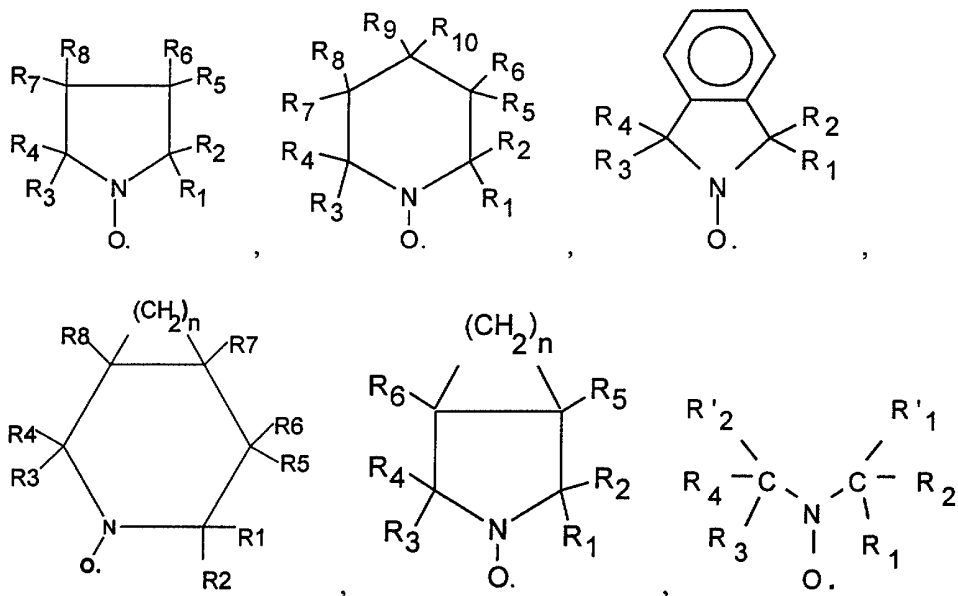
L'iniferteur peut être introduit dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation à raison de 0,001 % à 15 % en mole de la somme du nombre de moles de monomère et d'iniferteur.

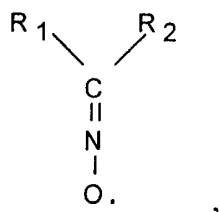
Le procédé selon l'invention fait intervenir un radical libre stable.

- 5 Il ne faut pas confondre un radical libre stable avec les radicaux libres dont la durée de vie est éphémère (quelques millisecondes) comme les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, hydroperoxydes et amorceurs de type azo. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation. Au
- 10 contraire, les radicaux libres stables tendent généralement à ralentir la polymérisation. On peut généralement dire qu'un radical libre est stable au sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions d'utilisation de la présente invention, la durée moyenne de
- 15 de vie, les molécules du radical libre stable alternent en permanence l'état de radical et l'état de groupement lié par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Bien entendu, il est préférable que le radical libre stable présente une bonne stabilité pendant toute la durée de son utilisation dans le cadre de la présente invention. Généralement, un radical libre stable peut être isolé à
- 20 l'état de radical à la température ambiante.

La famille des radicaux libres stables inclut les composés agissant comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire, les radicaux nitroxydes stables c'est-à-dire comprenant le groupement $=N-O^{\bullet}$ tels que les radicaux représentés par les formules suivantes:

25





dans lesquelles R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 pouvant être identiques ou
 5 différents représentent un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou
 l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou
 insaturé tels qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester
 -COOR ou un groupement alcoxyle -OR, ou un groupement phosphonate
 -PO(OR)₂, ou une chaîne de polymère pouvant par exemple être une chaîne
 10 de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine comme de
 polyéthylène ou de polypropylène, mais étant de préférence une chaîne de
 polystyrène, et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, pouvant être
 identiques ou différents, peuvent être choisis dans la même famille de
 groupement que celle qui vient d'être envisagée pour R1, R2, R3, R4, R'1 et
 15 R'2, et de plus peuvent représenter un atome d'hydrogène, un groupement
 hydroxyde -OH, un groupement acide tel que -COOH ou
 -PO(OH)₂ ou -SO₃H.

En particulier, le radical libre stable peut être le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-
 pyrrolidinyloxy commercialisé sous la marque PROXYL ou le 2,2,6,6-
 20 tétraméthyl-1-piperidinyloxy, généralement commercialisé sous la
 dénomination TEMPO.

Le radical libre stable peut également être choisi dans la liste
 suivante :

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- 25 - N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- 30 - N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1 diéthylphosphono-1-méthyl éthyl
 nitroxyde.

Le radical libre stable peut être introduit dans le milieu de
 polymérisation ou copolymérisation à raison de 0,005 % à 4 % en mole de la
 somme du nombre de mole de monomère et de radical libre stable.

De préférence, le rapport molaire du radical libre stable sur l'iniferteur va de 0,2 à 5 et de manière encore préférée de 0,5 à 3.

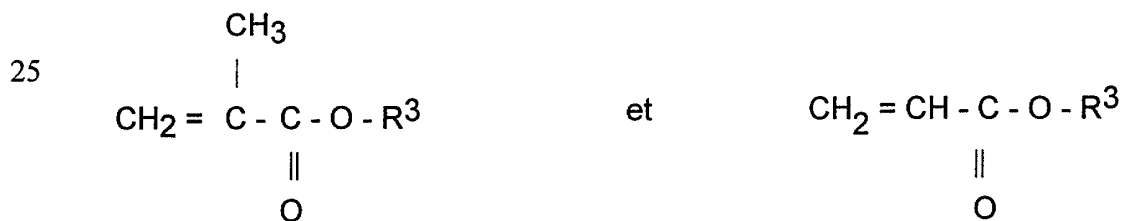
Dans le cadre de la présente invention, tout monomère présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser ou copolymériser par voie radicalaire, peut être utilisé.

Au moins un monomère présent dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation peut être un monomère vinylaromatique ou une oléfine ou un diène ou un monomère (méth)acrylique. le monomère peut également être le difluorure de vinylidène ou le chlorure de vinyle.

Par monomère vinylaromatique, on entend le styrène, le styrène substitué, par exemple sur le groupement vinyle par un groupement alkyle tel que l'alphaméthylstyrène, ou substitué sur le cycle comme pour l'ortho-vinyltoluène, le para-vinyltoluène, l'ortho-éthylstyrène, le 2,4-diméthylstyrène, le styrène substitué sur le cycle par un halogène comme par exemple le 2,4-dichlorostyrène ainsi que le vinylanthracène, le chlorométhylstyrène, le para-acétoxystyrène.

Par diène, on entend en particulier un diène conjugué comprenant de 4 à 8 atomes de carbone tel que le 1,3-butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le pipérylène, le chloroprène.

Le terme "monomère (méth)acrylique", tel qu'employé dans la présente description, signifie un monomère choisi parmi les (méth)acrylates de formule respectivement :



dans laquelle R^3 est choisi parmi les radicaux alkyle en $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$, linéaires ou ramifiés, primaires, secondaires ou tertiaires, cycloalkyle en $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$, (alcoxy en $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$)-alkyle en $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$, (alkylthio en $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$)-alkyle en $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$, aryle et arylalkyle, ces radicaux étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène et/ou au moins un groupe hydroxyle après protection de ce groupe hydroxyle, les groupes alkyle ci-dessus étant linéaires ou ramifiés ;

les (méth)acrylates de glycidyle, de norbornyle, d'isobornyle, le méthacrylonitrile, les mono- et di-(alkyl en $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$)-(méth)acrylamides.

Comme exemples de méthacrylates de la formule ci-dessus, on peut citer les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de 2,2,2-trifluoroéthyle, de n-

propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle, de n-amyle, d'i-amyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de cyclohexyle, d'octyle, d'i-octyle, de nonyle, de décyle, de lauryle, de stéaryle, de phényle, de benzyle, de β -hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, d'hydroxybutyle. Le monomère
5 méthacrylique préféré est le méthacrylate de méthyle.

Comme exemples d'acrylates de la formule ci-dessus, on peut citer les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle, d'hexyle, de 2-éthylhexyle, d'isooctyle, de 3,3,5-triméthylhexyle, de nonyle, d'isodécyle, de lauryle, d'octadécyle, de
10 cyclohexyle, de phényle, de méthoxyméthyle, de méthoxyéthyle, d'éthoxyméthyle et d'éthoxyéthyle.

Si l'on reprend les symboles utilisés pour les réactions (1) à (4) ci-dessus, et si l'on représente le radical libre stable par $E^\bullet$, la mise en oeuvre du procédé selon l'invention conduit en cours de polymérisation à la formation
15 d'enchaînements que l'on peut représenter par $A(X)_nE$, n étant un nombre entier non nul. En cours de polymérisation, la chaîne de polymère croît par insertion d'unités de monomère entre les bouts de chaînes A et E. Des unités de monomère différentes peuvent être introduites entre A et E, de façon statistique ou séquencée. Ainsi, X représente une ou plusieurs unités de
20 monomère pouvant être de nature différente.

Suivant la nature de l'unité de monomère, la nature de l'iniferteur et la température, il est possible d'insérer l'unité de monomère :

- soit par rupture de la liaison $A - X$ de la chaîne de polymère, une nouvelle liaison $A - X$ se reformant immédiatement après insertion de l'unité
25 entre $A^\bullet$ et la nouvelle unité de monomère,
- soit par rupture de la liaison $X - E$ de la chaîne de polymère, une nouvelle liaison $X - E$ se reformant immédiatement après l'insertion de l'unité entre $E^\bullet$ et la nouvelle unité de monomère.

L'insertion d'unités de monomère par la liaison $A - X$ est en
30 particulier possible lorsque cette liaison est réversible sous l'effet de la lumière et en particulier d'un rayonnement ultraviolet. Un tel comportement peut être observé lorsque l'iniferteur utilisé comprend deux atomes de soufre au niveau de la liaison simple covalente réagissant selon la réaction (1). Dans ce cas, l'insertion d'unité de monomère peut être réalisée entre la liaison
35 $S - X$, généralement lorsque la température est comprise entre -30°C et 200°C . Ici, l'atome de soufre S appartient au radical A. Ainsi, le procédé selon l'invention peut comprendre au moins une étape de polymérisation ou copolymérisation par voie photochimique. Si l'on souhaite que cette réaction

photochimique soit essentiellement la seule réaction de polymérisation ou copolymérisation se déroulant dans le milieu, il convient de choisir des conditions évitant les autres réactions de polymérisation ou copolymérisation, ce qui est généralement observé lorsque la température va de -30°C à 60°C.

- 5 Le procédé selon l'invention peut également comprendre au moins une étape de polymérisation ou copolymérisation par voie thermique, c'est-à-dire faisant intervenir la liaison $X - E$.

Si l'on souhaite que la polymérisation ou copolymérisation s'effectue de façon prépondérante par la liaison $X - E$, il convient de choisir des conditions évitant les autres réactions de polymérisation ou copolymérisation, ce qui est généralement observé :

- en absence de lumière lorsque la liaison $A - X$ est réversible sous l'effet de la lumière, et
- en absence ou présence de lumière lorsque la liaison $A - X$ n'est pas réversible sous l'effet de la lumière, et
- lorsque la température est suffisante compte tenu du monomère considéré sans qu'elle ne soit si forte que la polymérisation ou copolymérisation spontanée du monomère, c'est-à-dire sans passage par la structure $A - (X)_n - E$, ne devienne prépondérante.

20 Par exemple, pour le cas où X est une unité de monomère vinylaromatique, on est dans ces conditions lorsque la température du milieu est comprise entre 100 et 130°C. Il n'est pas exclu de polymériser ou copolymériser à de plus hautes températures, par exemple jusqu'à 200°C, si l'on préfère une plus grande vitesse de polymérisation au détriment de la polymolécularité.

25 Le milieu de polymérisation ou copolymérisation peut être destiné à mener à un polymère vinylaromatique choc, auquel cas il comprend généralement au moins un monomère vinylaromatique et un caoutchouc, ce dernier étant généralement un polydiène conjugué tel qu'un ou plusieurs polybutadiènes.

30 Pour le cas où X est une unité de diène, on est dans ces conditions lorsque la température du milieu est comprise entre 100°C et 200°C.

L'insertion d'unités de monomère par la liaison $X - E$ est particulièrement recommandée pour les monomères vinylaromatique et les diènes.

35 L'insertion d'unités de monomère par la liaison $A - X$, c'est-à-dire par la voie photochimique, est particulièrement recommandée pour les monomères (méth)acryliques et plus particulièrement pour les monomères

méthacryliques. Il s'agit là d'un avantage essentiel de l'invention par rapport à l'art antérieur tel que représenté par le WO 94/11412, lequel ne propose qu'une voie thermique et n'est pas adapté à la polymérisation ou copolymérisation des monomères méthacryliques.

5 Le procédé selon l'invention permet la préparation de copolymères à blocs. On peut choisir, en fonction de la nature des monomères, d'insérer les blocs, soit par voie photochimique par le biais de la liaison A — X si celle-ci le permet, soit par voie thermique par le biais de la liaison E — X. On peut bien entendu insérer plusieurs blocs de nature différente par voie thermique et
10 plusieurs blocs de nature différente par voie photochimique. Ainsi, la structure $A(X)_nE$ offre une grande souplesse d'utilisation et permet par un procédé simple de mise en oeuvre la réalisation de copolymères à blocs (ou séquencés) à la structure complexe.

Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté aux
15 polymérisation ou copolymérisation en phase organique, en l'absence de phase aqueuse, comme c'est le cas dans les procédés en masse ou en solution dans un solvant organique.

Bien entendu, suivant les conditions de polymérisation ou copolymérisation, et en particulier la durée, la température, le degré de
20 conversion de monomère en polymère ou copolymère, il est possible de réaliser des produits de masse moléculaire très différente.

L'invention concerne à la fois la préparation d'oligomères, polymères ou copolymères de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 10 000, que celle de polymères ou copolymères de masse moléculaire moyenne en
25 poids supérieure à 10 000, comme les hauts-polymères de masse moléculaire moyenne en poids allant généralement de 100 000 à 400 000. L'obtention de masses moléculaires moyennes en poids supérieures à 10 000 est obtenu lorsque la température et la durée de polymérisation ou copolymérisation sont suffisantes.

L'invention concerne à la fois les procédés de polymérisation ou
30 copolymérisation dont le taux de conversion de monomère en polymère ou copolymère est inférieur à 50 % que ceux dont le taux de conversion de monomère en polymère ou copolymère est supérieur à 50 %. Par exemple, le taux de conversion de monomère en polymère ou copolymère peut dépasser
35 60 %.

Les caractéristiques suivantes ont été utilisées pour les exemples :

- % de conversion : % de monomère converti en polymère. Il a été déterminé par RMN ^1H sur un appareil Bruker 200 MHz avec intégration des pics correspondant au polymère et au monomère.

- Masse moléculaire moyenne en nombre (représenté par M_n) :

5 Chromatographie à perméation de gel (GPC) dans le THF à 30° C, après étalonnage avec des échantillons standards de polystyrène.

- Indice de polymolécularité (représenté par I_p) : rapport de la masse moléculaire moyenne en poids sur la masse moléculaire moyenne en nombre, toutes deux mesurées par GPC (voir M_n ci-dessus).

10 **EXEMPLES 1 A 8**

Dans un ballon en verre de 50 ml sous atmosphère d'azote, muni d'une agitation par barreau magnétique et d'un système de régulation de température, on introduit à température ambiante :

- 50 g de styrène (0,481 mole, soit 8,7 moles par litre), puis

15 - x moles par litre de ditertiobutylinitroxyde,

- y moles par litre de disulfure de tétraéthylthiurame.

On porte alors le réacteur à 120°C sous agitation. L'instant pour lequel le mélange atteint la température de 120°C est défini comme étant l'instant de départ de l'essai. Le tableau 1 rassemble les résultats en fonction

20 de x et y et de la durée de la polymérisation.

Exemple n°	x (moles/litre)	y (moles/litre)	Temps (h)	Rendement (%)	Mn	Ip	Distribution de la masse moléculaire
1 (comparatif)	0	0	0,25	90	65 000	5	monomodale
2 (comparatif)	0,01	0	10 23 48	6 35 90	4 000 11 000 23 000	1,2 1,5 1,8	monomodale
3 (comparatif)	0,02	0	23	22	6 500	1,5	monomodale
4 (comparatif)	0,05	0	23	18	4 500	1,4	monomodale
5 (comparatif)	0	0,01	10 23	82 90	30 500 30 000	5,4 5,5	bimodale
6 (comparatif)	0	0,03	10 23	87 92	15 200 14 500	6,8 7,0	bimodale
7	0,02	0,01	10 23	40 80	11 200 28 000	1,5 1,5	monomodale
8	0,03	0,01	10 23	25 70	13 500 40 000	1,5 1,5	monomodale

TABLEAU 1

EXEMPLE 9a) Formation d'un bloc de polystyrène :

On place sous argon et à la température ambiante dans un ballon en verre de 50 ml muni d'un barreau magnétique :

- 5 - 10 g de styrène ($9,6 \cdot 10^{-2}$ mole),
 - 0,144 g de di-tertiobutylinitroxyde ($1 \cdot 10^{-3}$ mole),
 - 0,15 g de disulfure de tétraéthylthiurame ($5 \cdot 10^{-4}$ mole),

 puis l'on porte la température du ballon à 120°C pendant 20 heures et sous agitation, puis on fait revenir le milieu réactionnel à la température
10 ambiante.

Le polystyrène obtenu est précipité au méthanol pour analyse. On obtient 8,4 g de polystyrène, lequel présente un Mn de 37000 et un Ip de 1,6.

b) Formation d'un copolymère comprenant un bloc de polystyrène et un bloc de polyméthacrylate de méthyle :

15 On solubilise sous argon dans un tube en verre 0,5 g du polystyrène préparé en a) dans 2 g de méthacrylate de méthyle (MAM). Le mélange réactionnel est placé à environ 15 cm d'une lampe UV de marque Philips HPK 125 W 4A pendant 6 heures à 30°C. Le copolymère obtenu est précipité dans le méthanol. On a obtenu 2,1 g de copolymère. On cherche à reprécipiter le
20 copolymère dans le CCl_4 , mais aucun précipité ne se forme, ce qui prouve l'absence d'homopolymère de polyméthacrylate de méthyle. Le copolymère obtenu présente un Mn de 120 000 et un Ip de 2,3.

EXEMPLE 10 (comparatif)

 On solubilise 1 g du polystyrène préparé à l'exemple 9a) dans 5 g de
25 méthacrylate de méthyle dans un réacteur en verre. Le mélange, après avoir été placé sous atmosphère inerte est chauffé à 120°C pendant 70 heures en vase clos et à l'abri de la lumière. Après précipitation au méthanol, on constate par GPC et RMN ^1H que lors du chauffage de 70 heures à l'abri de la lumière, aucune polymérisation ni copolymérisation ne s'est produite.

30 **EXEMPLE 11** (comparatif)

 On procède comme pour l'exemple 9 sauf que l'on remplace le disulfure de tétraéthylthiurame par le même nombre de mole de peroxyde de benzoyle (0,12 g).

 On constate que lors de l'étape b), aucune polymérisation ou
35 copolymérisation ne s'est produite.

EXEMPLE 12 (comparatif)

 On procède comme pour l'exemple 11 sauf que l'on n'utilise aucun UV et sauf que l'on chauffe le mélange réactionnel pendant 6 heures à 130°C lors

de l'étape b). On constate que lors de l'étape b), aucune polymérisation ou copolymérisation ne s'est produite.

REVENDICATIONS

1. Procédé comprenant au moins une étape de polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable ou copolymérisable
5 par voie radicalaire en présence d'un radical libre stable et d'un iniferter.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'iniferter peut se scinder en deux radicaux libres sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il
10 comprend au moins une étape de polymérisation ou copolymérisation par voie photochimique.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'étape par voie photochimique est menée à une température allant de -30 à 60°C.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce
15 qu'il comprend au moins une étape de polymérisation ou copolymérisation par voie thermique.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le taux de conversion de monomère en polymère ou copolymère est supérieur à 50 %.
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la température et la durée sont suffisantes pour obtenir un polymère ou copolymère de masse moléculaire moyenne en poids supérieur à 10 000.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'iniferter peut être représenté par la formule
25
$$R^1 - S - S - R^2$$

dans laquelle les groupements R1 et R2 pouvant être identiques ou différents représentent des radicaux comprenant au moins un atome de carbone.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que R1 et R2
30 sont choisis parmi les radicaux alkyles, aryles, aralkyles, alkylaryles, thiurames, xanthates, carbamoyles.
10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'iniferter est le disulfure de tétraéthylthiurame ou le disulfure de tétraméthylthiurame.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce
35 que l'iniferter est introduit dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation à raison de 0,001 % à 15 % en mole de la somme du nombre de moles de monomère et d'iniferter.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce que le radical libre stable comprend le groupement $=N-O^\bullet$.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le rapport molaire du radical libre stable sur l'iniferté va de 0,2 à 5 et de manière préférée de 0,5 à 3.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé en ce que au moins un monomère est un monomère vinylaromatique.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que au moins un monomère est un diène.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé en ce que au moins un monomère est choisi parmi les acrylates ou méthacrylates.

17. Produit pouvant être représenté par la formule $A-(X)_n-E$ dans laquelle A représente un radical issu d'un iniferté, X représente une ou plusieurs unités de monomère pouvant être de nature différente, n représente un nombre entier non nul, E représente un radical issu d'un radical libre stable, caractérisé en ce que le radical A est relié à une unité X par l'intermédiaire d'un atome de soufre.

18. Produit selon la revendication 17 caractérisée en ce que A peut être représenté par la formule R^1-S- dans laquelle R^1 est choisi parmi les radicaux alkyles, aryles, aralkyles, alkylaryles, thiurames, xanthates, carbamoyles.

19. Produit selon la revendication 17 ou 18 caractérisé en ce que X représente au moins une unité de monomère vinylaromatique.

20. Produit selon l'une des revendications 17 à 19 caractérisé en ce que X représente au moins une unité de monomère (méth)acrylique.

21. Produit selon l'une des revendications 17 à 20 caractérisé en ce que E représente un radical issu d'un nitroxyde.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 535443

FR 9614147

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	WO 94 11412 A (XEROX CORP.) ---	
A	US 2 813 849 A (R. J. KERN) ---	
A	CH 304 404 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
25 Février 1997		Cauwenberg, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1