



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1997/05/07

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1997/11/13

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/11/13

(30) Priorité/Priority: 1996/05/13 (FR96 05 909)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08F 2/38* (2006.01),
C08F 12/00 (2006.01), *C08F 2/06* (2006.01),
C08F 4/34 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
BERTIN, DENIS, FR;
BOUDEVIN, BERNARD, FR;
NICOL, PASCAL, FR

(73) Propriétaire/Owner:
ARKEMA FRANCE, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : POLYMERISATION EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN INITIATEUR DE RADICAUX LIBRES

(54) Title: POLYMERIZATION IN PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A FREE RADICAL INITIATOR

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de fabrication de (co)polymères comprenant une étape 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 initiateur de formule: $R^1 - O - O - R^2$ dans laquelle R^1 et R^2 , pouvant être identiques ou différents, représentent un radical alkyle, aryle, alkylaryle, aralkyle comprenant par exemple de 1 à 20 atomes de carbone. Le procédé est rapide, permet à l'initiateur de jouer son rôle de façon plus efficace, et mène à des polymères ou copolymères présentant un faible indice de jaune.

ABRÉGÉ DU MÉMOIRE DESCRIPTIF:POLYMÉRISATION EN PRÉSENCE D'UN RADICAL LIBRE
STABLE ET D'UN INITIATEUR DE RADICAUX LIBRES

L'invention concerne un procédé de fabrication de (co)polymères comprenant une étape 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 initiateur de formule:



dans laquelle R^1 et R^2 , pouvant être identiques ou différents, représentent un radical alkyle, aryle, alkylaryle, aralkyle comprenant par exemple de 1 à 20 atomes de carbone.

Le procédé est rapide, permet à l'initiateur de jouer son rôle de façon plus efficace, et mène à des polymères ou copolymères présentant un faible indice de jaune.

POLYMÉRISATION EN PRÉSENCE D'UN RADICAL LIBRE
STABLE ET D'UN INITIATEUR DE RADICAUX LIBRES

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

10 La présence d'un radical libre stable dans un milieu de polymérisation permet de contrôler la croissance des chaînes de polymère et d'aboutir généralement à un polymère à faible polymolécularité, voire voisine de l'unité comme cela est possible en polymérisation anionique. La présence du radical libre stable présente cependant l'inconvénient de ralentir considérablement la vitesse de réaction et de rendre difficile, voire impossible, l'obtention de polymères à forte masse moléculaire moyenne en poids, par exemple supérieure à 50 000. On peut tenter de remédier à cet inconvénient en ajoutant à la polymérisation un initiateur de polymérisation. Cependant, les initiateurs jusqu'ici utilisés dans les milieux comprenant un monomère polymérisable et un radical libre stable étaient à l'origine de réactions secondaires se traduisant par la destruction partielle du radical libre stable et de l'initiateur lui-même et, par la formation d'impuretés dégradant notablement l'aspect du polymère final. Du fait de ces réactions secondaires, l'initiateur était peu efficace, allongeant les durées de réaction et rendant difficile l'obtention de polymères de forte masse moléculaire. De plus, le polymère final était coloré et souvent opaque.

20 Le document WO 94/11412 décrit un procédé de polymérisation en présence d'un radical libre stable et de peroxyde benzoyle en tant qu'initiateur de polymérisation. Les polymères ainsi obtenus présentent une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 60 000 et une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 70 000, et présentent de plus un indice de jaune élevé.

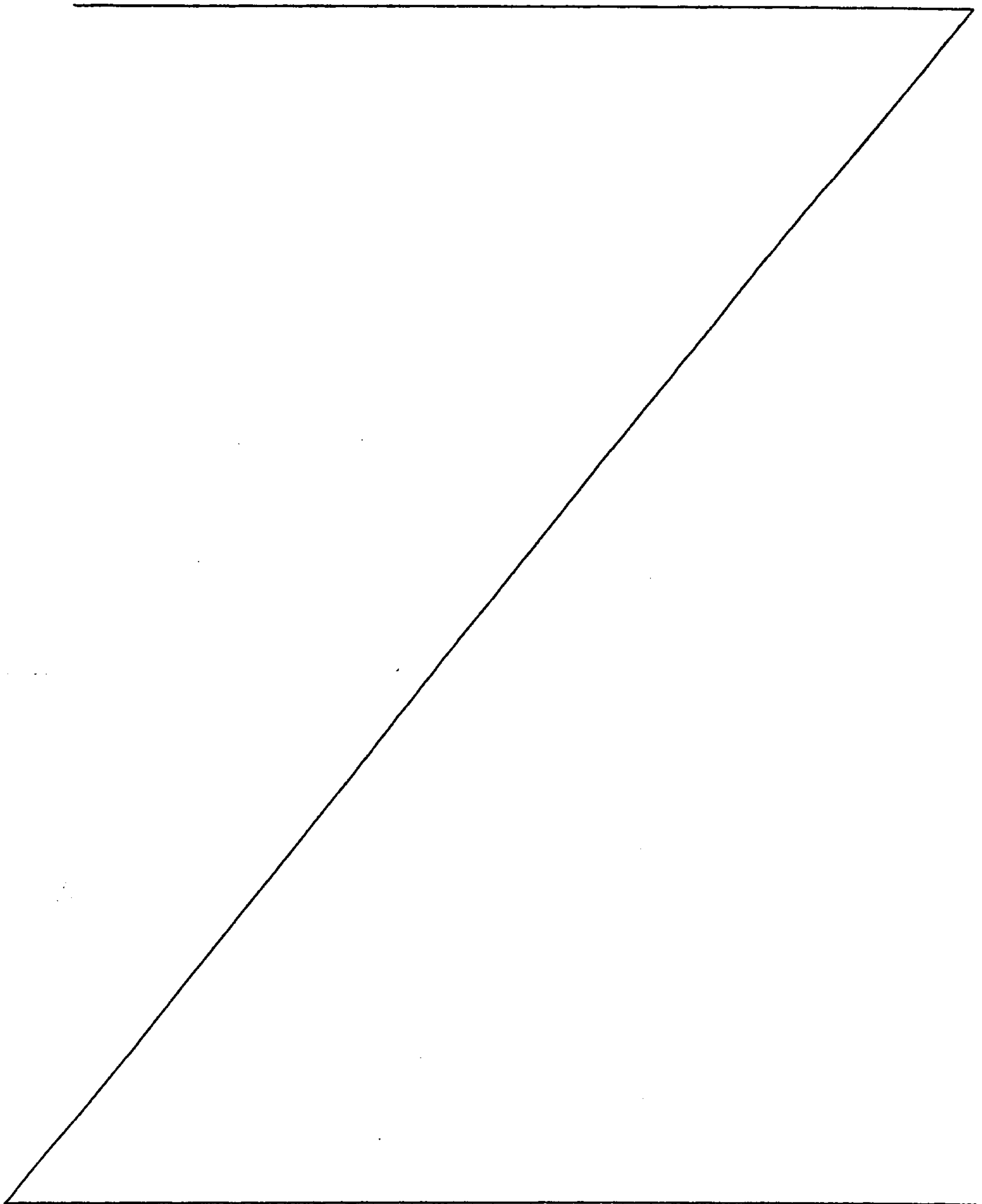
30 Le brevet US 4,581,429 décrit un procédé de polymérisation conférant un contrôle de la formation des chaînes de polymère en croissance. Ce procédé nécessite la préparation d'une alkoxyamine et mène à des oligomères de masse moléculaire inférieure à 10 000. Ce procédé présente de faibles degrés de conversion de monomère en

1a

polymère.

Les références suivantes peuvent également présenter un intérêt :
WO 95/26987, US 5,412,047, US 5,449,724, US 5852140.

Dans les documents de l'art antérieur, l'initiateur de polymérisation n'est jamais considéré comme étant un facteur essentiel, et c'est là une des originalités du procédé selon l'invention.



Il a maintenant été trouvé que l'usage d'une famille particulière d'initiateurs de polymérisation permettait de palier aux inconvénients ci-dessus mentionnés. Le procédé selon l'invention est rapide, permet à l'initiateur de jouer son rôle de façon plus efficace, et mène à des polymères ou copolymères présentant un faible indice de jaune selon la norme ASTM D 1925.

10 L'invention concerne un procédé de fabrication d'un polymère ou copolymère présentant un indice de jaune mesuré selon la norme ASTM D1925, inférieur à 20, comprenant une étape de polymérisation ou copolymérisation en phase organique, en l'absence de phase aqueuse, par voie radicalaire d'au moins un monomère en présence d'un radical libre stable comprenant le groupement =N-O°, et d'un initiateur choisi parmi le peroxyde de di-tertiobutyle, le tert-butylcumylperoxyde et le peroxyde de dicumyle,

et dans lequel l'initiateur est introduit dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation à raison de 50 à 50 000 ppm en poids sur la base de la masse de monomère, et le radical libre stable est introduit à raison de 0,005 à 5% en poids de la somme de la masse de monomère et de radical libre stable, dans lequel le polymère ou copolymère présente une polymolécularité inférieure à 1,9, et dans lequel le taux de conversion de monomère en polymère est
20 supérieur à 50%.

Le procédé peut aussi comprendre une étape 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 initiateur de formule



dans laquelle R¹ et R², pouvant être identiques ou différents, représentent un radical alkyle, aryle, alkylaryle, aralkyle comprenant par exemple de 1 à 20 atomes de carbone.

30 De préférence, au moins un radical parmi R¹ et R² comprend un noyau aromatique. De préférence, l'initiateur présente une durée de demi-vie de une heure à une température comprise entre 80° C et 150° C et de manière encore préférée comprise entre 100° C et 130° C.

2a

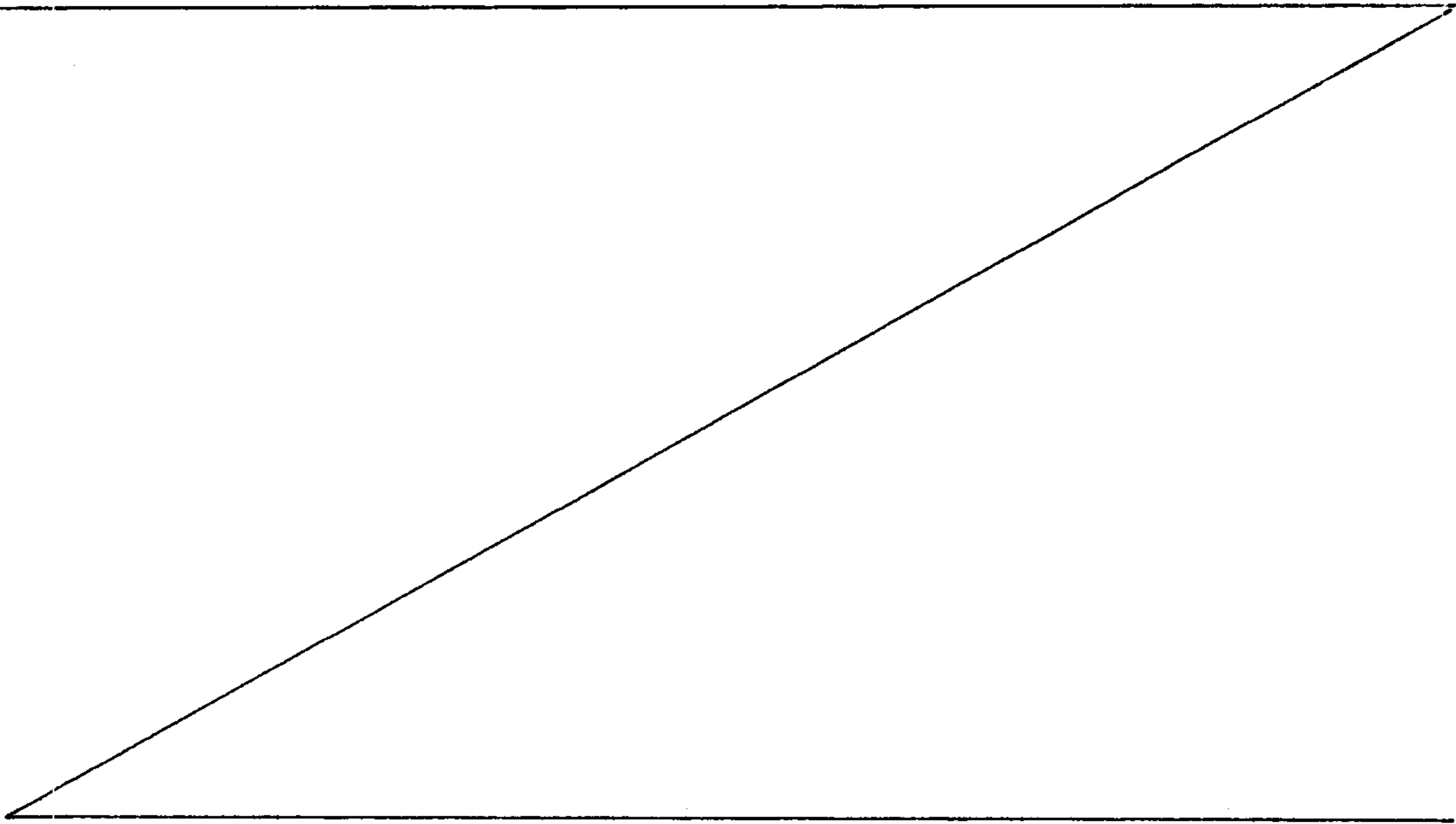
A titre d'exemple d'initiateur, on peut citer :

- le peroxyde de di-tertiobutyle,
- le tert-butylcumylperoxyde,
- peroxyde de dicumyle.

Le peroxyde de dicumyle est un initiateur particulièrement adapté.

L'initiateur peut être introduit dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation à raison de 50 à 50 000 ppm en poids sur la base de la masse de monomère polymérisable ou copolymérisable.

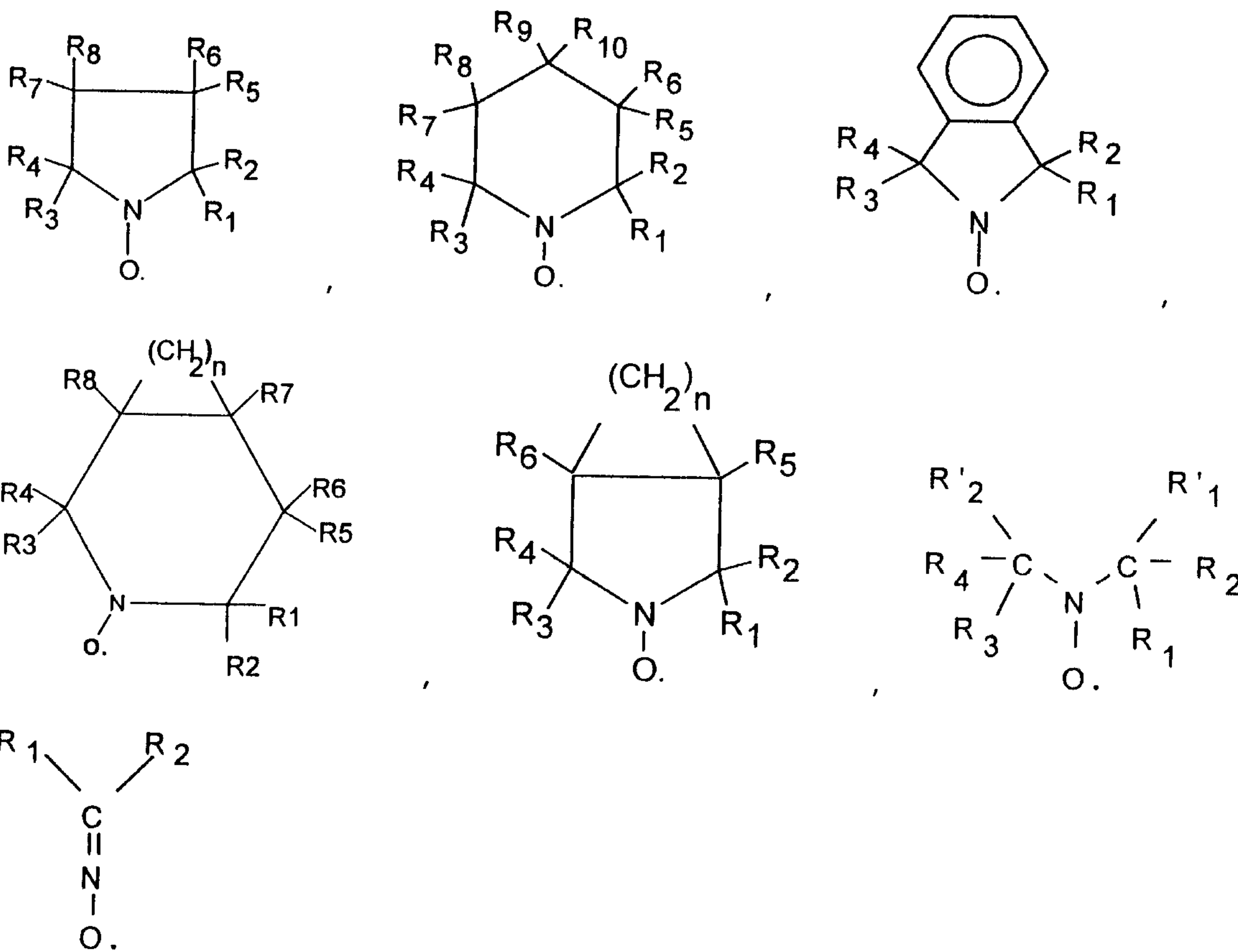
10 Il ne faut pas confondre un radical libre stable avec les radicaux libres dont la durée de vie est éphémère (quelques millisecondes) comme les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, hydroperoxydes et amorceurs de type azo. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation. Au 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 vie du radical est d'au moins cinq minutes. Au cours de cette durée moyenne 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 l'état de radical à la température 5 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 $=N-O\cdot$ tels que les radicaux représentés par les formules suivantes :

10



15

dans lesquelles R₁, R₂, R₃, R₄, R'₁ et R'₂ pouvant être identiques ou différents représentent un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé 20 ou insaturé tels qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoyle -OR, ou un groupement phosphonate -PO(OR)₂, ou une chaîne de polymère pouvant par exemple être un chaîne de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine comme de polyéthylène ou de polypropylène, mais étant de préférence une chaîne 25 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 groupements que celle qui vient d'être envisagée pour R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, et de plus peuvent représenter un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle -OH, un groupement acide tel que -COOH ou -
 5 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-tétraméthyl-1-piperidinyloxy, généralement commercialisé sous la
 marque de commerce TEMPO.

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

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 15 - N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl
 nitroxyde.

20 Le radical libre stable peut être introduit dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation à raison de 0,005 % à 5 % en poids de la somme de la masse de monomère polymérisable et de radical libre stable.

De préférence, le rapport molaire du radical libre stable sur
 25 l'initiateur est compris entre 1,5 et 2,5 et de manière encore préférée voisin de 2.

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.

30 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 acrylique ou méthacrylique. Le monomère peut également être le difluorure de vinylidène ou le chlorure de vinyle.

35 Par monomère vinylaromatique, on entend le styrène, le styrène substitué sur le groupement vinyle par un groupement alkyle tel que l'alphaméthylstyrène ou 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 2,3-5 diméthyl-1,3-butadiène, le pipérylène, le chloroprène.

Le procédé selon l'invention est plus particulièrement efficace dans le cas des monomères vinylaromatiques et des diènes.

Hormis les particularités de la présente invention pour ce qui concerne l'initiateur et le radical libre stable, la polymérisation ou 10 copolymérisation est réalisée dans les conditions habituelles connues de l'homme du métier compte tenu du ou des monomères considérés, du moment que cette polymérisation ou copolymérisation intervient par un mécanisme radicalaire.

Dans le cas où le milieu comprend un monomère vinylaromatique et 15 que l'on souhaite un excellent contrôle de la croissance du polymère ou copolymère de façon à ce que ce dernier soit de polymolécularité particulièrement étroite, il est préférable de mener la polymérisation ou copolymérisation à une température à laquelle aucune polymérisation ou copolymérisation n'est observée en l'absence de l'initiateur. Par exemple, 20 dans le cas de la polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique, on est dans cette situation lorsque la température est inférieure à environ 120° C. Des vitesses appréciables de polymérisation ou copolymérisation sont néanmoins obtenues par le procédé de l'invention lorsque la température est comprise entre 90° C et 25 120° C.

Néanmoins, si l'on accepte une polymolécularité plus élevée, il n'est pas exclu de chauffer le milieu à de plus fortes températures.

Ainsi, dans le cas où le milieu comprend un monomère vinylaromatique, il est possible de réaliser la polymérisation ou 30 copolymérisation entre 50° C et 120° C mais on peut également, chauffer jusqu'à 200° C, si l'on préfère une plus grande vitesse de polymérisation au détriment de la polymolécularité.

Le procédé selon l'invention peut être mené entre 50 et 200° C et de préférence entre 100 et 130° C.

35 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.

L'invention concerne également la préparation de copolymères. Par exemple, lorsqu'au moins un monomère vinylaromatique est présent dans
5 le milieu, on peut copolymériser ce monomère avec, par exemple, au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, un ester d'alkyle dont le groupement alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, un N-alkylmaléimide dont le groupement alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, le N-
10 phénylmaléimide.

Le procédé selon l'invention permet la préparation de copolymères à blocs. En effet, la polymérisation d'un premier monomère en présence d'un radical libre stable mène à un bloc de polymère vivant. Il est alors possible d'accoler à ce premier bloc un bloc d'un autre polymère en
15 plaçant le premier bloc de polymère vivant dans un milieu de polymérisation d'un second monomère. Il est ainsi possible de réaliser des copolymères à blocs, par exemple, des copolymères comprenant un ou plusieurs blocs de polystyrène et un ou plusieurs blocs de polybutadiène. La réalisation de tels copolymères par voie radicalaire nécessite un bon
20 contrôle de la polymérisation de chacun des blocs. En effet, si une réaction de terminaison vient interrompre la croissance par polymérisation d'un bloc, il ne sera pas possible de lui accoler un bloc d'un autre monomère. Les réactions de terminaison doivent donc être les moins fréquentes possible. Il y a moins de réactions de terminaisons lorsqu'au cours de la
25 polymérisation, la masse moléculaire moyenne en nombre est mieux linéairement proportionnelle au pourcentage de conversion. L'existence de réactions de terminaison se traduit par une diminution de la vitesse d'augmentation de la masse moléculaire moyenne en nombre en fonction du pourcentage de conversion.

30 Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté aux 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
35 copolymérisation, et en particulier la durée, la température, le degré de 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 poids supérieure à 10 000, comme les hauts-polymères de masse moléculaire moyenne en poids allant généralement de 100 000 à 400 000.

L'invention concerne à la fois les procédés de polymérisation ou 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, 10 le taux de conversion de monomère en polymère ou copolymère peut dépasser 60 %, et va généralement de 65 % à 80 %.

L'invention concerne également un polymère ou copolymère obtenu par le procédé ci-dessus mentionné, présentant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 50 000, une polymolécularité inférieure à 1,9 et un indice de jaune mesuré selon la norme ASTM D 1925 inférieur à 20.

Le procédé selon l'invention mène à un polymère ou copolymère (ce qui inclut les oligomères) à la polymolécularité généralement inférieure à 1,9 et à l'indice de jaune mesuré selon la norme ASTM D 1925 généralement inférieur à 20, voire 10 et même 5.

20 Lorsque le rapport molaire de la quantité de radical libre stable sur la quantité de monomère est supérieur à 1,2, la polymolécularité du polymère ou copolymère final est généralement inférieure à 1,5.

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

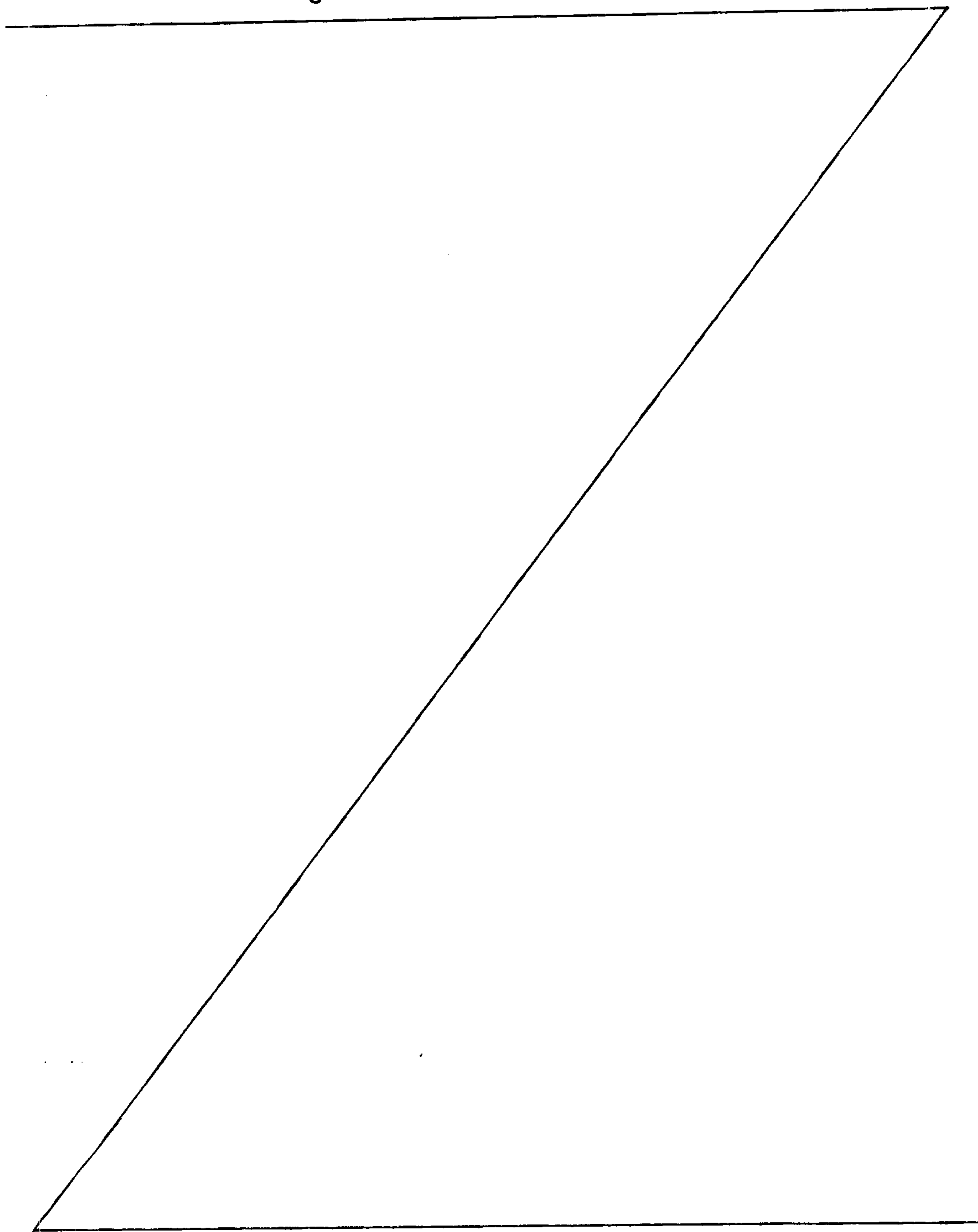
30 - Indice de polymolécularité (représenté par Ip) : rapport de la masse moléculaire moyenne en poids sur la masse moléculaire moyenne en nombre, toutes deux mesurées par GPC (voir Mn ci-dessus).

* (marque de commerce)

7a

- Efficacité : L'"efficacité" est égale au rapport de la masse moléculaire moyenne en nombre théorique sur la masse moléculaire moyenne en nombre expérimentale. La masse moléculaire moyenne en nombre théorique est donnée par la formule :

$$Mn_{th} = \frac{(M)_0 - (M)}{2[(l)_0 - (l)]}$$



dans laquelle (M) , $(M)_0$, (I) et $(I)_0$ représentent respectivement les concentrations molaires (en mole par litre) en monomère, monomère à l'origine, initiateur, initiateur à l'origine.

La concentration (I) en fonction du temps (t) est déterminée par l'équation :

$$(I) = (I)_0 e^{-K_d \cdot t}$$

dans laquelle K_d représente la constante de vitesse de décomposition de l'initiateur à la température considérée.

Plus l'efficacité se rapproche de la valeur 1, plus l'initiateur et le radical libre stable jouent efficacement leur rôle sur la maîtrise de la polymérisation et participent peu aux réactions secondaires indésirables les détruisant partiellement.

EXEMPLES 1 A 7

On purge par des cycles vide-azote un réacteur bicol de 100 ml muni d'un système d'agitation et d'une régulation de température, puis l'on introduit dans le réacteur sous azote et à la température ambiante :

- 50 g de styrène (0,481 mole), puis
- une quantité d'initiateur telle que le rapport molaire de l'initiateur sur le styrène soit égal à $C_{\text{Initiateur}}$ dont la valeur est indiquée en haut des tableaux 1 à 7 (C_{Dicum} lorsque l'initiateur utilisé est le peroxyde de dicumyle, C_{Benz} lorsque l'initiateur utilisé est le peroxyde de benzoyle).
- une quantité de 2,2,6,6 tétraméthylpiperidinyloxy (communément appelé TEMPO) telle que le rapport molaire du Tempo sur l'initiateur soit de 2.

On porte alors le réacteur à 125° C sous agitation jusqu'à la prise en masse du milieu réactionnel. L'instant pour lequel le mélange atteint la température de 125° C est défini comme étant l'instant de départ de l'essai.

Le polymère est ensuite refroidi à la température ambiante, puis solubilisé dans 10 fois son poids de tétrahydrofuranne (THF). Le polymère est alors précipité en versant au goutte à goutte la solution dans le THF obtenue dans 10 fois son volume de méthanol. Le polystyrène recueilli est analysé par chromatographie à perméation de gel (GPC). Les tableaux 1 à 7 rassemblent les résultats.

Ces derniers montrent l'évolution de la formation du polymère en fonction du temps.

EXEMPLE 8

Après purge par des cycles vide-azote, on introduit dans un réacteur en verre de 1 litre équipé d'un agitateur à ancre et d'une régulation de température, à 20° C et sous azote, 300 g de styrène, 4,5 millimole de peroxyde de dicumyle, 15 millimoles de radical libre stable TEMPO. L'ensemble est porté à 125° C. L'instant pour lequel le mélange atteint la température de 125° C est défini comme étant l'instant de départ de l'essai. Des prélèvements sont effectués au cours du temps pour analyse. Le tableau 8 rassemble les résultats concernant le suivi de la formation du polymère au cours du temps.

Le polymère obtenu après 5 heures et 30 min de polymérisation est ensuite dégazé à l'étuve sous un vide de pression résiduelle de 25 mbar pendant 20 minutes à 200° C : il est ensuite mis en forme de plaque de 3 mm d'épaisseur dans une presse durant 10 minutes comprenant 5 minutes de préchauffage de la température ambiante jusqu'à 170° C, puis 5 minutes de pressage à 170° C sous 200 bars. On effectue alors une mesure d'indice de jaune sur la plaque, selon la norme ASTM D 1925. L'indice de jaune est de 2.

EXEMPLE 9 (comparatif)

On procède comme pour l'exemple 8, sauf que le peroxyde de dicumyle est remplacé par la même quantité de peroxyde de benzoyle. Le tableau 9 rassemble les résultats relatifs au suivi de la formation du polymère au cours du temps. L'indice de jaune est ici de 34,9.

EXEMPLE 1 ; $C_{DICUM} = 0,02$				
Temps (h)	% conversion	Mn mesuré	Ip	Efficacité
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

TABLEAU 1

EXEMPLE 2 (COMPARATIF) ; $C_{BENZ} = 0,02$				
Temps (h)	% conversion	Mn mesuré	Ip	Efficacité
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

TABLEAU 2

EXEMPLE 3 ; $C_{Dicum} = 0,01$				
Temps (h)	% conversion	Mn mesuré	Ip	Efficacité
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

TABLEAU 3

EXEMPLE 4 (COMPARATIF) ; $C_{Benz} = 0,01$				
Temps (h)	% conversion	Mn mesuré	Ip	Efficacité
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

TABLEAU 4

EXEMPLE 5 ; $C_{Dicum} = 0,00125$				
Temps (h)	% conversion	Mn mesuré	Ip	Efficacité
4	1,5	300	1,00	
6	2,5	300	1,00	
10	38	12600	1,4	
11	54	16700	1,4	
11,75	68	21800	1,4	
13	81	29000	1,34	1,1

TABLEAU 5

EXEMPLE 6 ; $C_{Dicum} = 0,0005$				
Temps (h)	% conversion	Mn mesuré	Ip	Efficacité
3	1,5	300		
4	2	300		
5	7,5	11000	1,7	0,7
6	22	21200	1,71	1
7	31	30000	1,63	1
8	41	39400	1,57	1
9	50,8	47000	1,54	1
10	60	54000	1,56	1,1
11	71	66000	1,53	1,1

TABLEAU 6

5

EXEMPLE 7 ; $C_{Dicum} = 0,000166$			
Temps (h)	% conversion	Mn mesuré	Ip
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

TABLEAU 7

EXEMPLE 8 ; $C_{\text{Dicum}} = 0,0026$			
Temps (h)	% conversion	Mn mesuré	Ip
1	0,2		
4	52,6	10 600	1,4
5	71,2	14 170	1,3
5,5	85	15 400	1,3

TABLEAU 8

EXEMPLE 9 (COMPARATIF) ; $C_{\text{Benz}} = 0,0026$			
Temps (h)	% conversion	Mn mesuré	Ip
1	1,2		
4			
5	22,6		
5,5	28	6141	1,2
8,5	49,9	10950	1,3
11	63	13320	1,3

TABLEAU 9

REVENDICATIONS

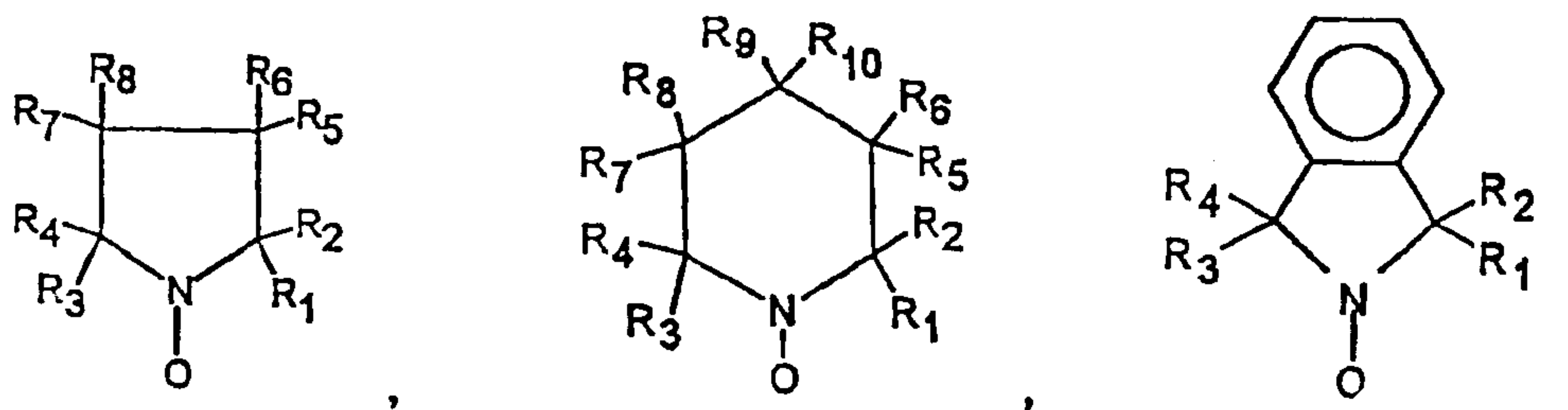
1. Procédé de fabrication d'un polymère ou copolymère présentant un indice de jaune mesuré selon la norme ASTM D1925, inférieur à 20, comprenant une étape de polymérisation ou copolymérisation en phase organique, en l'absence de phase aqueuse, par voie radicalaire d'au moins un monomère en présence d'un radical libre stable comprenant le groupement $=N-O^\bullet$, et d'un initiateur choisi parmi le peroxyde de di-tertobutyle, le tert-butylcumylperoxyde et le peroxyde de dicumyle,

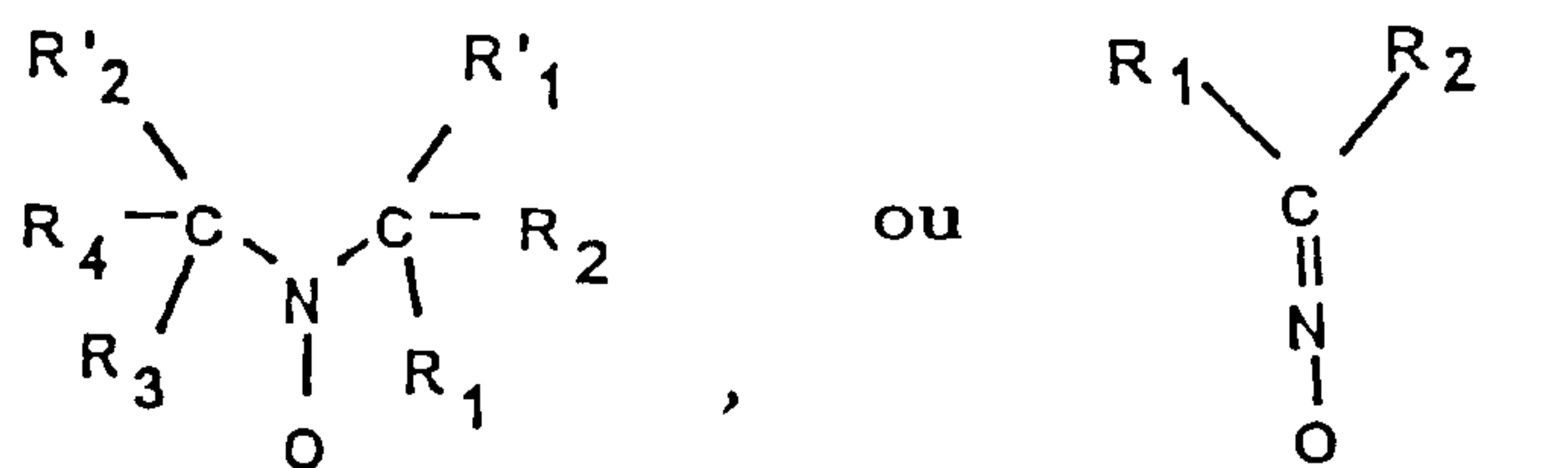
10

et dans lequel l'initiateur est introduit dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation à raison de 50 à 50 000 ppm en poids sur la base de la masse de monomère, et le radical libre stable est introduit à raison de 0,005 à 5% en poids de la somme de la masse de monomère et de radical libre stable, dans lequel le polymère ou copolymère présente une polymolécularité inférieure à 1,9, et dans lequel le taux de conversion de monomère en polymère est supérieur à 50%.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'initiateur est le peroxyde de dicumyle.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le radical libre stable a la formule suivante:

20





dans lesquelles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 et R'_2 étant identiques ou différents
 représentent un atome d'halogène, un groupement hydrocarboné linéaire,
 10 ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, ou une chaîne de polymère choisi parmi
 les chaînes de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine et
 de polystyrène, et dans lesquelles R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} , étant identiques
 ou différents, sont choisis dans la même famille de groupements que celle qui
 vient d'être envisagée pour R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 et R'_2 , et parmi un atome
 d'hydrogène, un groupement hydroxyle $-\text{OH}$ et un groupement acide choisi
 parmi $-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$ et $-\text{SO}_3\text{H}$.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le radical libre stable est choisi dans la liste suivante:
 - N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
 - 20 – N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
 - N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
 - N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
 - N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
 - N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde, et
 - N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le rapport molaire du radical libre stable sur l'initiateur est compris entre 1,5 et 2,5.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la température de polymérisation ou copolymérisation va de 100°C à 130°C.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le taux de conversion est supérieur à 60%.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il mène à un polymère ou copolymère de masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 10 000.
- 10 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il mène à un polymère ou copolymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 100 000 à 400 000.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le rapport molaire de la quantité de radical libre stable sur la quantité de monomère est supérieur à 1,2.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il mène à un polymère ou copolymère à l'indice de jaune inférieur à 10.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il mène à un polymère ou copolymère à l'indice de jaune inférieur à 5.
- 20 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il mène à un polymère ou copolymère à l'indice de jaune inférieur à 1,5.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il a lieu en masse ou en solution dans un solvant organique.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'au moins un monomère est vinylaromatique ou acrylique ou méthacrylique ou est un diène.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que tout monomère présent est choisi dans la liste suivante: monomère vinylaromatique, diène, monomère acrylique ou méthacrylique, difluorure de vinylidène et chlorure de vinyle.
- 10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 caractérisé en ce qu'un monomère vinylaromatique est présent et en ce que tout monomère présent est choisi dans la liste suivante: monomère vinylaromatique, acrylonitrile, méthacrylonitrile, acide acrylique, acide méthacrylique, ester d'alkyle dont le groupement alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, N-alkylmaléimide dont le groupement alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone et N-phénylmaléimide.
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que tout monomère présent est vinylaromatique.
- 20 19. Polymère ou copolymère obtenu par le procédé tel que défini dans la revendication 1, présentant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure à 50,000, une polymolécularité inférieure à 1,9 et un indice de jaune mesuré selon la norme ASTM D 1925 inférieur à 20.
20. Polymère ou copolymère selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'indice de jaune est inférieur à 10.
21. Polymère ou copolymère selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'indice de jaune est inférieur à 5.
22. Polymère ou copolymère selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que sa polymolécularité est inférieure à 1,5.

23. Polymère ou copolymère selon l'une quelconque des revendications 19 à 22, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire moyenne en poids allant de 100 000 à 400 000.
24. Polymère ou copolymère selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que tout monomère présent lors de sa polymérisation ou copolymérisation est choisi dans la liste suivante: monomère vinylaromatique, diène, monomère acrylique ou méthacrylique, difluorure de vinylidène et chlorure de vinyle.
- 10 25. Polymère ou copolymère selon la revendication 23, caractérisé en ce que tout monomère présent lors de sa polymérisation ou copolymérisation est choisi dans la liste suivante: monomère vinylaromatique, acrylonitrile, méthacrylonitrile, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, un ester d'alkyle dont le groupement alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, un N-alkylmaléimide dont le groupement alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone et le N-phénylmaléimide, et en ce que le monomère vinylaromatique est présent.
26. Polymère selon la revendication 25, caractérisé en ce que tout monomère présent lors de sa polymérisation est vinylaromatique.
- 20 27. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'atome d'halogène est choisi parmi le chlore, le brome et l'iode.
28. Procédé selon la revendication 3 ou 27, caractérisé en ce que le groupement hydrocarboné est choisi parmi un radical alkyle et un radical phényle.
29. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la polyoléfine est choisi parmi la polyéthylène et le polypropylène.