



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1010690A3

NUMERO DE DEPOT : 09600868

Classif. Internat. : C08F

Date de délivrance le : 01 Décembre 1998

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 15 Octobre 1996 à 14H10 à l'Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE :**

ARTICLE 1.- Il est délivré à : UNIVERSITE DE LIEGE CERM  
Sart Tilman B6, B-4000 LIEGE(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Rue de  
Livourne 7, -B 1060 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes  
annuelles, pour : PROCEDE POUR LA POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE.

INVENTEUR(S) : Creutz Serge, allée Bietliné 40, B-4000 Rocourt (BE); Dubois Philippe,  
rue Grande 1, B-4260 Ciplét (BE); Jerome Robert, rue des Sorbiers 6, B-4130 Tilff  
(BE).

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité  
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de  
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 01 Décembre 1998  
PAR DELEGATION SPECIALE :

  
L. WUYTS  
CONSEILLER

PROCEDE POUR LA POLYMERISATION RADICALEIRE CONTRÔLÉE

La présente invention est relative à un procédé pour la fabrication d'un polymère ou d'un copolymère par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère insaturé en présence d'un stabilisant.

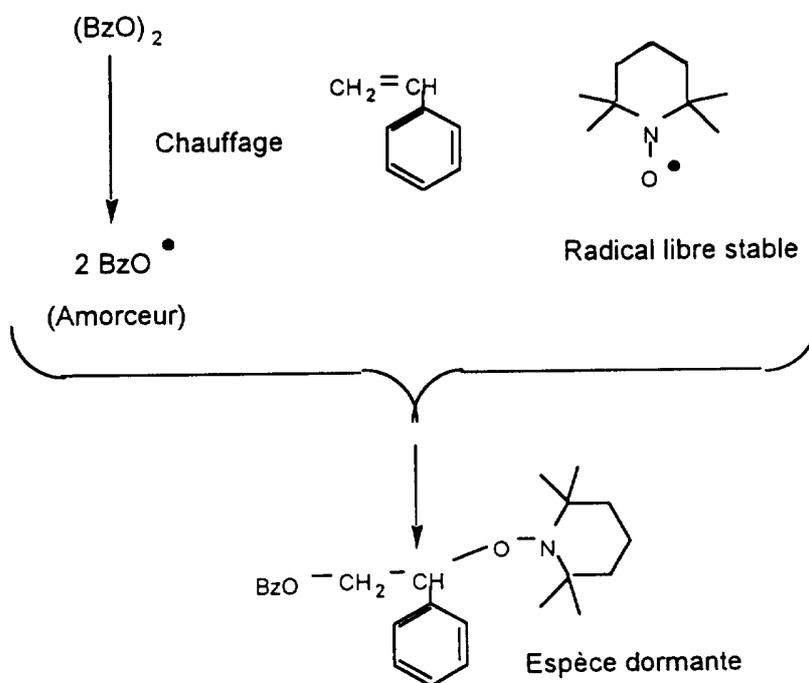
Le caractère "vivant" d'un procédé de polymérisation, c'est à dire une polymérisation ayant lieu en l'absence de réactions de terminaison ou de réactions de transfert, permet le contrôle des paramètres moléculaires du polymère synthétisé, en particulier la masse moléculaire ainsi que la distribution des masses moléculaires, la préparation de polymères fonctionnalisés en bout de chaîne, tels que les macromonomères, la synthèse de copolymères séquencés, tels que les biséquencés, triséquencés ou les multiséquencés. Chaque séquence peut être composée d'un monomère de nature différente. Dans ce cas, le copolymère, ainsi obtenu, exhibe des propriétés spécifiques, qui ne sont pas observées dans le cas des copolymères statistiques équivalents. En particulier, ces copolymères séquencés peuvent agir comme agents d'interface, fort utilisés pour rehausser i) les propriétés des mélanges de polymères incompatibles, ii) la stabilisation des dispersions de pigments ou de charges minérales en solution ou dans des matrices polymères, iii) la stabilité des émulsions...

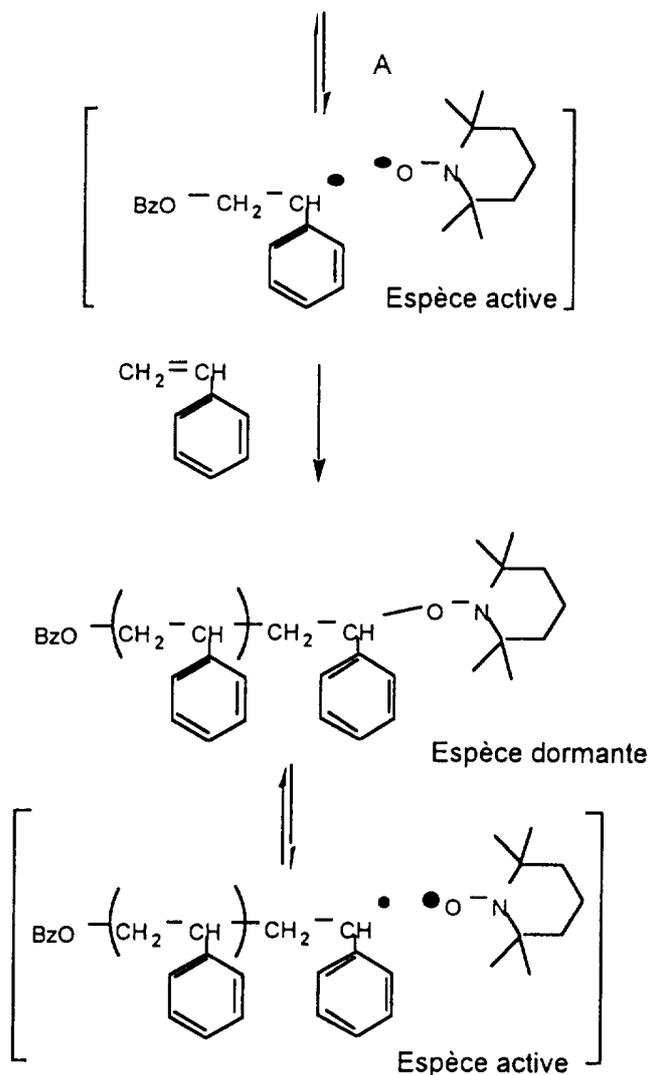
Les polymérisations soit par voie anionique soit par  
voie cationique peuvent être réalisées dans des conditions  
(température, solvant, purification des monomères...)  
telles qu'elles procèdent de "manière vivante". Cependant,  
5 les conditions drastiques requises, tout particulièrement  
au niveau de la purification des réactifs et des très  
basses températures nécessaires ( $-78^{\circ}\text{C}$ ), ont un caractère  
prohibitif pour tout développement industriel à grande  
échelle. En plus de ces restrictions, les polymérisations  
10 anioniques ou cationiques sont limitées à une gamme  
restreinte de monomères. Une gamme plus étendue n'est  
accessible que via des réactions de transformation d'un  
type de polymérisation vers un autre. Ces réactions sont  
assez fastidieuses et souffrent des mêmes contraintes que  
15 les polymérisations anioniques et cationiques.

Par contre, la polymérisation radicalaire permet la  
polymérisation d'une large gamme de monomères. De plus,  
elle est peu sensible aux impuretés et tout à fait  
insensible à la présence d'eau. Elle ne requiert pas de  
20 très basses températures, telles que  $-78^{\circ}\text{C}$ , comme c'est  
fréquemment le cas pour les polymérisations anioniques et  
cationiques. Malheureusement en polymérisation radicalaire  
classique, l'ajout séquentiel des monomères produit non pas  
le copolymère séquentiel désiré, mais bien un mélange  
25 d'homopolymères. En effet, étant donné la très courte  
durée de vie des radicaux, les chaînes en propagation du  
premier monomère ne sont plus actives lors de l'ajout du  
second monomère, dont la polymérisation est alors amorcée  
par des radicaux fraîchement générés. Il y a donc un  
30 besoin évident de pouvoir contrôler la polymérisation  
radicalaire de telle sorte qu'elle puisse être menée de

manière "vivante". Comme décrit dans le brevet USA-A-4.581,429 et la demande de brevet international PCT/US93/09335, ce but peut être atteint par l'ajout de stabilisants de radicaux tels que les nitroxydes.

5 L'équilibre (A) entre les chaînes coiffées par cet agent (espèce dormante) et les chaînes non-coiffées, (espèce active), qui peuvent elles propager, peut être déplacé en changeant soit la température, soit la quantité molaire relative entre le stabilisant et l'amorceur radicalaire  
 10 (schéma 1).





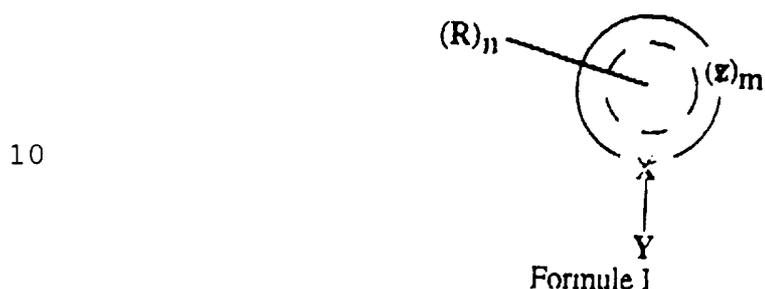
Schema 1

5           Typiquement, dans le cas du tempo (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yloxy) et de ses dérivés, une température d'au moins 80°C (US-A-4.581,429) et préférentiellement supérieure à 100°C (demande de brevet international PCT/US93/09335) est requise pour assurer la

10 propagation. Par contre, une température inférieure bloque toute propagation.

Un des buts essentiels de la présente invention est de proposer un procédé permettant de remédier d'une manière efficace et économiquement justifiée à cet inconvénient.

5 A cet effet, suivant l'invention, on fait usage d'un stabilisant répondant à la formule générale I suivante :



dans laquelle  $(Z)_m$  est égal à C, S, O, N ou Se avec le m variant de 4 à 7 et indiquant le nombre d'atomes dans le cycle aromatique principal de la formule I ;  $(R)_n$  est un radical alkyle ( $C_1-C_{20}$ ), alkényle ( $C_1-C_{20}$ ) ou alkynyle ( $C_1-C_{20}$ ), ces radicaux pouvant être substitués par une ou plusieurs fonctions soit identiques soit différentes, telles que COOH, COOR, COH, CONR<sub>2</sub>, CONH<sub>2</sub>, OH, OR, NR<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, I, SH, SR, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>R, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, PO<sub>3</sub>R<sub>2</sub>, un cycle aromatique ( $C_4-C_{100}$ ), tel que benzène, naphthalène, phénanthrène, anthracène, pyrène et leurs dérivés, ce cycle pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatome, tels que N, S, Se, O, P, comme le thiophène, la pyridine, le furanne, le dioxane et leurs dérivés, avec n pouvant varier de 0 à m et indiquant le nombre de substitutions sur  $(Z)_m$ , si n est supérieur à 1, R<sub>1</sub> à R<sub>n</sub> pouvant être identiques ou différents, dans le cas d'un substituant formé par un cycle aromatique, celui-ci pouvant former une ou plusieurs liaisons avec le cycle aromatique principal

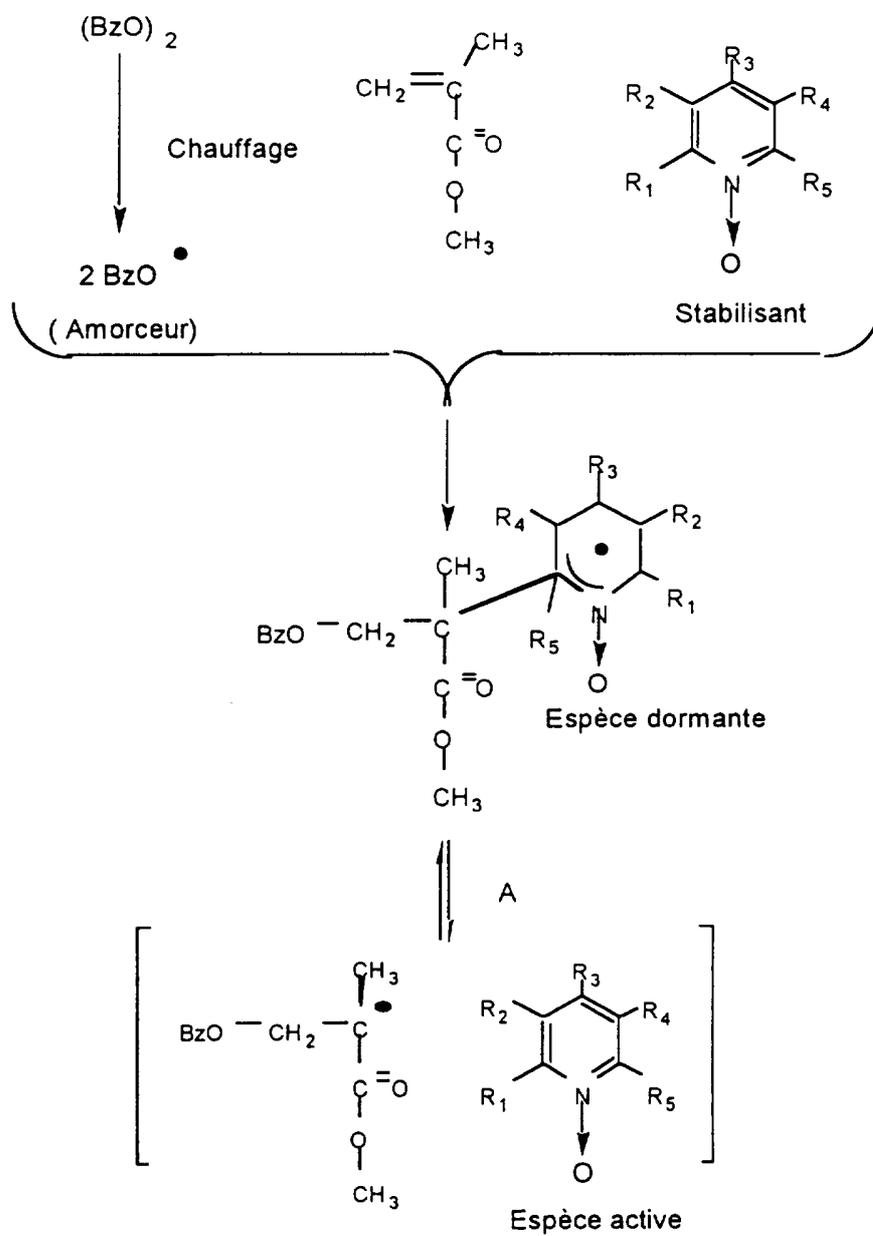
20

25

30

de la formule I et même avoir un ou plusieurs atomes en commun, comme des dérivés de quinoléine et, dans le cas d'un substituant formé d'un des radicaux alkyle, alkényle ou alkynyle, celui-ci pouvant former plusieurs liaisons  
5 avec le cycle principal de la formule I, comme le benz(g)isoquinoléine-5,10-dione ; X est égal à N, P, As, S ou B, et Y est égal à O, S, Se ou R.

D'une façon tout à fait imprévisible, il a été constaté qu'en faisant usage d'un stabilisant répondant à  
10 la formule I précitée il était possible de réaliser la réaction de polymérisation radicalaire d'une manière entièrement contrôlée à des températures de l'ordre de 50°C et même à la température ambiante. Ceci pourrait éventuellement s'expliquer si on admet que ces  
15 stabilisants permettent de réaliser la polymérisation suivant un mécanisme entièrement différent du mécanisme classique, à savoir :



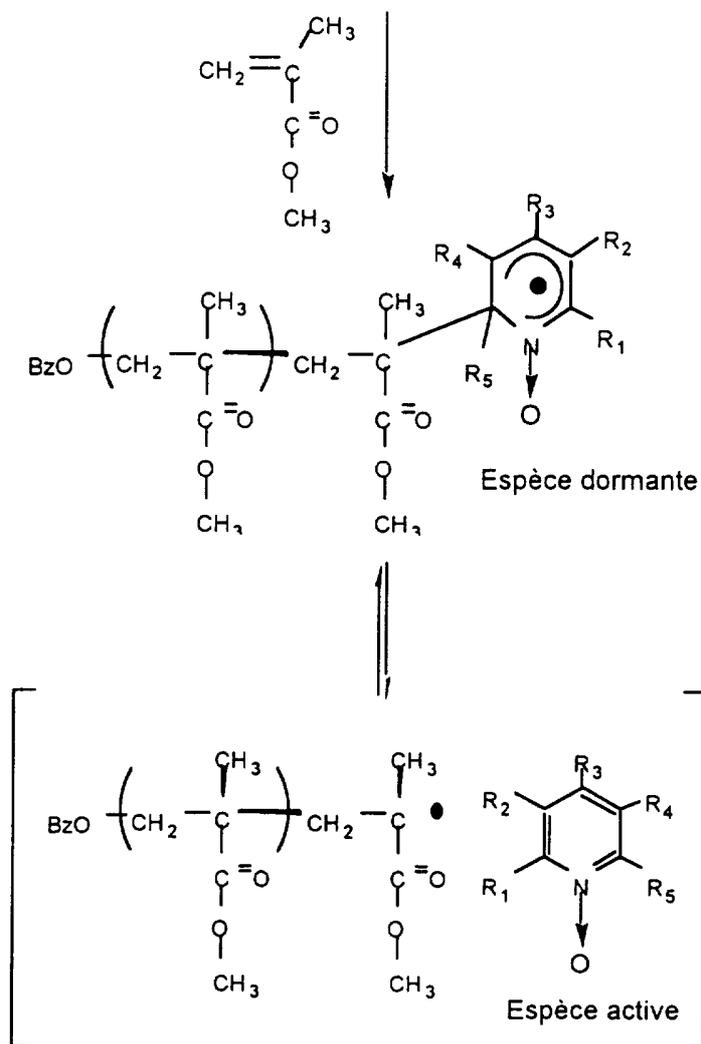


Schéma 2

Ce mécanisme potentiel serait valable pour les stabilisants correspondant à la formule générale I, quelque soit le monomère vinylique précédemment cité.

Ainsi, la présente invention consiste en l'usage de stabilisants de radicaux correspondant à la formule générale I pour le contrôle de la polymérisation radicalaire de tout monomère capable de polymériser par voie radicalaire. Ceci comprend entre autres, mais sans aucun caractère limitatif, le styrène et ses dérivés, les

acrylates, les méthacrylates, les vinyl-pyridines, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, les halogénures de vinyle, l'isobutylène, le butadiène ainsi que tout diène conjugué, les oléfines telles que l'éthylène. Plus  
5 particulièrement, l'utilisation de ce stabilisant permet de synthétiser de manière contrôlée à des températures raisonnables, de l'ordre de la température ambiante jusqu'à 80°C, i) des homopolymères de (méth)acrylates, styrène, diènes, monomères vinyliques tels que l'acétate  
10 de vinyle, le chlorure de vinyle ..., ii) leurs copolymères statistiques ainsi que iii) leurs copolymères séquencés, tels que les bi-, tri- et multiséquencés, ou greffés.

Le procédé de polymérisation suivant l'invention  
15 consiste avantageusement à faire réagir un amorceur radicalaire, le stabilisant et le monomère ou comonomère (cfr schéma 2). Comme alternative, l'ajout du monomère peut être retardé un certain temps après l'addition du stabilisant. La polymérisation peut être réalisée en  
20 masse, en émulsion, en suspension ou en solution dans un solvant tel que le toluène, le dioxanne, l'acétonitrile ou l'eau. La réaction est menée en général à une température inférieure à 100°C, préférentiellement entre la température ambiante et 60°C. L'amorceur peut être tout  
25 amorceur radicalaire capable d'amorcer une polymérisation radicalaire, par exemple les peroxydes, tels que le peroxyde de benzoyle, les amorceurs azoïques, tels que l'azobisisobutyronitrile, et les amorceurs rédox. Le polymère formé peut être récupéré avant ou après  
30 purification. Comme alternative, un autre ajout de monomère peut être réalisé. Cette opération peut être

répétée à souhait. Dans le cas où les monomères sont différents à chaque ajout, des copolymères multiséquencés peuvent être synthétisés. Comme alternative, les copolymères linéaires, en étoile, triséquencés ou  
5 multiséquencés symétriques peuvent être synthétisés à partir d'amorceurs di- et multifonctionnels ou de stabilisants multifonctionnels.

Comme autre alternative, les divers monomères peuvent être mélangés au préalable et ensuite polymérisés suivant  
10 la méthode décrite précédemment. La distribution relative des monomères dans les chaînes polymères dépend de leur rapport de réactivité relative. Ce rapport de réactivité relative peut être modifié en choisissant de manière appropriée la température, le solvant et le stabilisant de  
15 telle sorte qu'il soit différent de celui obtenu par polymérisation radicalaire classique.

En plus de permettre la synthèse de copolymères séquencés et la modification des rapports de réactivité relative, le choix du dérivé approprié, en accord avec la  
20 formule générale I, en combinaison avec la température et le solvant appropriés permet de moduler la tacticité des polymères synthétisés de telle manière qu'elle diffère de celle obtenue par polymérisation radicalaire classique. La modification de la tacticité est de la plus haute  
25 importance au niveau industriel, puisque cela signifie que la température de transition vitreuse peut être modifiée. La température d'utilisation des matériaux produits peut donc être modifiée et augmentée.

### Exemples

30 Toutes les polymérisations mentionnées ci-dessous sont menées dans des réacteurs clos sous atmosphère

inerte, à savoir sous azote. Les polymères synthétisés sont caractérisés par GPC (Gel Permeation Chromatography - Chromatographie de perméation) calibré avec des standards de polystyrène. La tacticité est déterminée par RMN-<sup>1</sup>H et la température de transition vitreuse par DSC (Differential Scanning Colorimetry - Colorimétrie différentielle).

Exemple I : polymérisation du méthacrylate de méthyle en l'absence de stabilisant dans le toluène

0,3775 g de peroxyde de benzoyle (1,56 mmol) est mis en solution dans 30 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont ajoutés. Après deux heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés au milieu réactionnel. Après 24 h, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau I. Le rendement global est de 68 %.

Tableau I

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f <sup>a</sup>
2 h	32900	1,66	0,03
26 h	21500	1,87	0,08
50 h	25300	1,98	0,1

25

a) f est calculé comme suit :

$f = \text{m\^ole de monom\^ere} * \text{masse mol\^eculaire du monom\^ere} * \text{conversion} / (2 * \text{m\^ole d'amorceur} * M_{n, GPC})$

Mn : masse mol\^eculaire moyenne en nombre

Mw : masse mol\^eculaire moyenne en poids

5 Mu/Mn : polydispersit\^e ou distribution mol\^eculaire

Exemple II : polym\^erisation du m\^ethacrylate de m\^ethyle en pr\^esence du stabilisant dans le tolu\^ene

0,3775 g de peroxyde de benzoyle (1,56 mmol) et  
0,15 g de N-oxyde de 4-m\^ethoxy pyridine (1,2 mmol) sont mis  
10 en solution dans 30 ml de tolu\^ene. Apr\^es d\^egazage de la solution, le r\^eacteur est plac\^e sous azote et chauff\^e \u00c0 50°C. Apr\^es une heure, 3,744 g de m\^ethacrylate de m\^ethyle (MMA) (37,44 mmol) sont ajout\^es. Apr\^es deux heures de polym\^erisation, un aliquot est pr\^elev\^e et ensuite 3,744 g  
15 MMA sont \u00e0 nouveau ajout\^es. Apr\^es 24 h, un aliquot est pr\^elev\^e et ensuite 3,744 g MMA sont \u00e0 nouveau ajout\^es. Apr\^es 24 heures suppl\^ementaires, le chauffage est coup\^e et le r\^eacteur de polym\^erisation est ouvert. Les caract\^eristiques mol\^eculaires du polym\^ere r\^ecup\^er\^e par  
20 \u00e9vaporation du solvant sont reprises dans le tableau II. Le rendement global est de 78 %.

A chaque ajout suppl\^ementaire de MMA, l'analyse GPC r\^ev\^ele une reprise quantitative par chacune des cha\^enes de PMMA pr\^eform\^ees, tel que l'indique l'augmentation  
25 syst\^ematique de la Mn et la constance de la polydispersit\^e.

Tableau II

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
2 h	10300	2,22	0,07
26 h	29900	2,3	0,06
50 h	39000	2,22	0,08

Exemple III : polymérisation du MMA en présence du  
5 stabilisant dans l'acétate d'éthyle

0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,03 g  
de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,4 mmol) sont mis en  
solution dans 10 ml d'acétate d'éthyle. Après dégazage de  
la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à  
10 50°C. Après une heure, 0,936 g de méthacrylate de méthyle  
(MMA) (9,36 mmol) sont ajoutés. Après 24 heures de  
polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 0,936 g  
MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est  
prélevé et ensuite 0,936 g MMA sont à nouveau ajoutés.  
15 Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et  
le réacteur de polymérisation est ouvert. Les  
caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par  
évaporation du solvant sont reprises dans le tableau III.  
Le rendement global est de 78 %.

20 A chaque ajout supplémentaire de MMA, l'analyse GPC  
révèle une reprise quantitative par chacune des chaînes de  
PMMA préformées, tel que l'indique l'augmentation  
systématique de la Mn et la constance de la  
polydispersité. Ceci a été illustré schématiquement par le  
25 graphique donné à la figure annexée qui donne en abscisse  
la masse moléculaire (Mw), décroissante dans le sens de la

flèche de cette abscisse, et en ordonnée la variation de l'indice de réfraction (DN) par rapport à la variation de concentration (Dc).

Tableau III

5

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	15400	2,05	0,06
48 h	22700	2,1	0,09
72 h	38000	2,1	0,09

Exemple IV : influence de la quantité relative de stabilisant

0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,026  
10 g de N-oxyde de 4-méthoxy pyridine (0,21 mmol) sont mis en  
solution dans 10 ml de toluène. Après dégazage de la  
solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à  
50°C. Après une heure, 0,936 g de méthacrylate de méthyle  
(MMA) (9,36 mmol) sont ajoutés. Après 24 heures de  
15 polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 0,936 g  
MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est  
prélevé et ensuite 0,936 g MMA sont à nouveau ajoutés.  
Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et  
le réacteur de polymérisation est ouvert. Les  
20 caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par  
évaporation du solvant sont reprises dans le tableau IV.  
Le rendement global est de 63.

Tableau IV

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	11400	2,32	0,06
48 h	38000	1,95	0,05
72 h	64300	2,1	0,05

5 Exemple V : influence de la quantité relative de stabilisant

0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,010 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,08 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV.  
 10 Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau V. Le rendement global est de 71 %.

Tableau V

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	22000	1,93	0,04
48 h	40600	1,92	0,05
72 h	54800	1,89	0,06

15

Exemple VI : influence de la quantité relative de stabilisant

0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,005 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,04 mmol) sont  
 20 mis en solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation

est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau VI. Le rendement global est de 85 %.

5

Tableau VI

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	24600	2,32	0,04
48 h	49000	1,9	0,05
72 h	60600	1,7	0,07

Exemple VII : influence de la quantité relative de stabilisant

10 0,15 g de peroxyde de benzoyle (0,62 mmol) et 0,005 g  
de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,04 mmol) sont mis en  
solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation est  
réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV.  
Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par  
15 évaporation du solvant sont reprises dans le tableau VII.  
Le rendement global est de 83 %.

Tableau VII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	10100	2,24	0,05
48 h	12900	2,33	0,09
72 h	14800	2,45	0,13

Exemple VIII : influence de la quantité relative de stabilisant

0,5 g de peroxyde de benzoyle (1,55 mmol) et 0,005 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,04 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau VIII. Le rendement global est de 100 %.

Lorsque le rapport amorceur/stabilisant devient trop important, le contrôle est donc perdu.

Tableau VIII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	10200	2,26	0,03
48 h	7100	2,5	0,09
72 h	8100	2,47	0,12

Exemple IX : influence de la structure du stabilisant

0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,023 g de N-oxyde de pyridine (0,24 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau IX. Le rendement global est de 97 %.

Tableau IX

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	16100	2,28	0,09
48 h	21900	2,34	0,14
72 h	31400	2,28	0,15

Exemple X : influence de la structure du stabilisant

- 5 0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,029 g de N-oxyde de 4-cyanopyridine (0,24 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple IV. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau X. Le rendement global est de 81 %.

Tableau X

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	16600	2,13	0,06
48 h	17600	2,26	0,14
72 h	19400	2,18	0,21

- 15 Exemple XI : influence de la structure du stabilisant synthétisé "in situ" par oxydation

Le stabilisant peut être généré "in situ". L'oxydation de l'azote peut être réalisée en outre par l'action d'un peracide, d'un peroxyde, tel que l'eau

oxygénée ou encore de l'oxygène dans des conditions opératoires bien connues de l'homme de l'art.

0,32 g de S-nicotine (2 mmol) et 0,5 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque (70 % de pureté) (2 mmol) sont mis  
 5 en solution dans 30 ml de dichlorométhane. Après 65 heures de réaction à température ambiante, le solvant est distillé sous vide. 0,36 g de peroxyde de benzoyle (1,49 mmol) et 50 ml de toluène sont alors ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote  
 10 et chauffé à 50°C. Après une heure, 3.744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37.44 mmol) sont ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3.744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le  
 15 réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XI. Le rendement global est de 72 %.

Tableau XI

20

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	21300	1,94	0,04
48 h	33800	1,62	0,06

Exemple XII : influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par oxydation

0,32 g de S-nicotine (2 mmol) et 1 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque (70 % de pureté) (4 mmol) sont mis  
 25 en solution dans 30 ml de dichlorométhane. Après 65 heures de réaction à température ambiante, le solvant est

09600868

distillé sous vide. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple XI. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XII.

5 Le rendement global est de 76 %.

Tableau XII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	23000	1,82	0,04
48 h	29500	1,85	0,07

10 Exemple XIII : influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par oxydation

0,31 g de 4,4'-bipyridine (2 mmol) et 0,5 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque (70 % de pureté) (2 mmol) sont mis en solution dans 30 ml de dichlorométhane. Après 65 heures de réaction à température ambiante, le solvant est  
15 distillé sous vide. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'exemple XI. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XIII. Le rendement global est de 73 %.

20

Tableau XIII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	16200	1,9	0,05
48 h	26000	1,85	0,07

Exemple XIV: influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par oxydation

5           0,31 g de 4,4'-bipyridine (2 mmol) et 1 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque (70 % de pureté) (4 mmol) sont mis en solution dans 30 ml de dichlorométhane. Après 65 heures de réaction à température ambiante, le solvant est distillé sous vide. La polymérisation est réalisée dans  
10 les mêmes conditions que pour l'exemple XI. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XIV. Le rendement global est de 77 %.

Tableau XIV

15

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	22900	1,77	0,04
48 h	34500	1,45	0,06

Exemple XV: influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par oxydation

20           0,35 g de 2-méthoxypyridine (3.2 mmol) et 0,8 g d'acide 3-chloroperoxybenzoïque (70 % de pureté) (3.2 mmol) sont mis en solution dans 25 ml de dichlorométhane. Après 65 heures de réaction à température ambiante, le solvant est distillé sous vide. 0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) et 50 ml de toluène sont alors  
25 ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont

ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3.744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XV. Le rendement global est de 78 %.

Tableau XV

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	12400	2,2	0,03
48 h	23600	1,6	0,04

10

Exemple XVI : influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par quaternisation

Le stabilisant peut être généré "in situ" aussi par quaternisation de l'azote suite à la réaction avec un dérivé halogéné, un ester sulfonique, tel que les tosylates ou mésylates d'alkyles, ou tout agent de quaternisation dans des conditions opératoires bien connues de l'homme de l'art.

2 ml de bromure d'éthyle (26,8 mmol) sont ajoutés à 0,2 ml de pyridine (2,5 mmol). Après 19 heures de réaction à température ambiante, l'excès de bromure d'éthyle est distillé sous vide. 0,58 g de peroxyde de benzoyle (2,4 mmol) et 50 ml d'acétonitrile sont alors ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g

25

MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans le tableau XVI. Le rendement global est de 62 %.

Tableau XVI

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	19100	1,4	0,02
48 h	25900	1,7	0,04
72 h	36200	1,8	0,05

Exemple XVII: influence de la structure du stabilisant synthétisé in "situ" par neutralisation

Le stabilisant peut être généré "in situ" aussi par neutralisation de l'azote avec un acide.

0,19 ml de méthylimidazole (2,4 mmol) et 0,9 ml d'acide trifluoroacétique (12 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après 2 heures de réaction à température ambiante, 0,58 g de peroxyde de benzoyle (2,4 mmol) est alors ajouté. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans le tableau XVII. Le rendement global est de 85 %.

Tableau XVII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	27300	1,4	0,02
48 h	33000	1,7	0,04
72 h	39200	1,8	0,06

Exemple XVIII : polymérisation à température ambiante

5            0,57 g d'hydroperoxyde de cumène (80 % de pureté) (3 mmol), 0,83 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (3 mmol) et 0,38 g de N-oxyde 4-méthoxypyridine (3.04 mmol) sont mis en solution dans 40 ml d'acétonitrile. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote à température ambiante.

10          Après 15 minutes, 5 ml d'eau sont ajoutés. Après 1 h, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont ajoutés. Après 16 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 26 h, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA

15          sont à nouveau ajoutés. Après 24 h supplémentaires, le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XVIII. Le rendement global est de 35 %.

Tableau XVIII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
16 h	1300	1,2	0,19
42 h	2400	1,28	0,3
66 h	5800	1,42	0,24

Exemple XIX : polymérisation à température ambiante

5            0,435 g de peroxyde de benzoyle (1,8 mmol) et 0,3 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (2,4 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote à température ambiante. 0,29 g de p-diméthylaniline (2,4 mmol) est alors

10 ajouté. Après 2 h, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont ajoutés. Après 23 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le réacteur de polymérisation est ouvert.

15 Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XIX. Le rendement global est de 9 %.

Tableau XIX

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
23 h	4400	1,65	0,02
47 h	7600	1,96	0,03

Exemple XX : polymérisation à température ambiante

0,435 g de peroxyde de benzoyle (1,8 mmol) et 0,15 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (1,2 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote à température ambiante. 0,29 g de p-diméthylaniline (2,4 mmol) est alors ajouté. Après 2 h, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont ajoutés. Après 23 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XX. Le rendement global est de 33 %.

15

Tableau XX

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
23 h	12400	1,95	0,02
47 h	20900	2,68	0,04

Exemple XXI : polymérisation à température ambiante

0,435 g de peroxyde de benzoyle (1,8 mmol), 0,15 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (1,2 mmol) et 0,145 g de p-diméthylaniline (1,2 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote à température ambiante. Après 2h 30, 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont ajoutés. Après 23 heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,744 g MMA sont à nouveau ajoutés. Après 23 heures supplémentaires, le réacteur de

20  
25

polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère récupéré par évaporation du solvant sont reprises dans le tableau XXI. Le rendement global est de 20 %.

5

Tableau XXI

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
23 h	6700	2	0,02
46 h	43100	1,74	0,01

Exemple XXII : polymérisation du styrène

0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et 0,026  
10 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (0,2 mmol) sont mis en solution dans 10 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 0,909 g de styrène (St) (8,75 mmol) sont ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, un  
15 aliquot est prélevé et ensuite 0,909 g St sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est prélevé et ensuite 0,909 g St sont à nouveau ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques  
20 moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans le tableau XXII. Le rendement global est de 48 %.

Tableau XXII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	4000	2	0,11
48 h	10400	2,5	0,12
72 h	16300	2,36	0,14

Exemple XXIII : polymérisation de l'acrylonitrile

5            2 ml de bromure d'éthyle (26.8 mmol) sont ajoutés à  
0,25 g de 3-cyanopyridine (2,4 mmol). Après 19 heures de  
réaction à température ambiante, l'excès de bromure  
d'éthyle est distillé sous vide. 0,58 g de peroxyde de  
benzoyl (2,4 mmol) et 50 ml d'acétonitrile sont alors  
10 ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est  
placé sous azote et chauffé à 50°C. 3,22 g d'acrylonitrile  
(AN) (60,75 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de  
polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,22 g  
AN sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est  
15 prélevé et ensuite 3,22 g AN sont à nouveau ajoutés. Après  
24 heures supplémentaires, le chauffage est coupé et le  
réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéris-  
tiques moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans  
le tableau XXIII. Le rendement global est de 76 %.

Tableau XXIII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	31600	1,7	0,01
48 h	57300	2,6	0,01
72 h	76000	3.2	0,02

Exemple XXIV : polymérisation de l'acétate de vinyle

5            2 ml de bromure d'éthyle (26,8 mmol) sont ajoutés à  
0,25 g de 3-cyanopyridine (2,4 mmol). Après 19 heures de  
réaction à température ambiante, l'excès de bromure  
d'éthyle est distillé sous vide. 0,58 g de peroxyde de  
benzoyle (2,4 mmol) et 50 ml d'acétonitrile sont alors  
10 ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est  
placé sous azote et chauffé à 50°C. 3,74 g d'acétate de  
vinyle (VAc) (43,4 mmol) sont alors ajoutés. Après 24  
heures de polymérisation, un aliquot est prélevé et  
ensuite 3,74 g VAc sont à nouveau ajoutés. Après 24 h, un  
15 aliquot est prélevé et ensuite 3,74 g VAc sont à nouveau  
ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est  
coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les  
caractéristiques moléculaires du polymère obtenu sont  
reprises dans le tableau XXIV. Le rendement global est de  
20 51%.

Tableau XXIV

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	f amorceur
24 h	4100	2	0,05
48 h	6500	2,6	0,10
72 h	8200	2,5	0,18

Exemple XXV: synthèse d'un copolymère séquencé

5           0,075 g de peroxyde de benzoyle (0,31 mmol) et  
0,026 g de N-oxyle de 4-méthoxypyridine (0,2 mmol) sont  
mis en solution dans 10 ml de toluène. Après dégazage de  
la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à  
50°C. Après une heure, 0,936 g de méthacrylate de méthyle  
10 (MMA) (9,36 mmol) sont ajoutés. Après 24 heures de  
polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 0,875 g  
de *tert*-butylméthacrylate (tBMA) (6,17 mmol) sont à  
nouveau ajoutés. Après 24 h, un aliquot est prélevé et  
ensuite 0,909 g de styrène (St) (8,75 mmol) sont à nouveau  
15 ajoutés. Après 24 heures supplémentaires, le chauffage est  
coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les  
caractéristiques moléculaires du polymère obtenu sont  
reprises dans le tableau XXV. Le rendement global est de  
75%.

Tableau XXV

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn	Composition (% en poids RMN)
24 h	26800	1,8	-
48 h	28500	1,86	53-47 (MMA-tBMA)
72 h	21900	2,13	36-37.5- 26.5 MMA-tBMA-St

Exemple XXVI : polymérisation dans l'eau du sel sodique du  
5 styrene sulfonate

0,65 g de persulfate de potassium (2,4 mmol) et 0,15  
g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (1,2 mmol) sont mis en  
solution dans 20 ml d'eau. Après dégazage de la solution,  
le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après  
10 une heure, 4,5 g de styrene sulfonate sodique en solution  
dans 30 ml d'eau (21,8 mmol) sont ajoutés. Après 4 heures  
de polymérisation, un aliquot est prélevé et ensuite 3,7 g  
de styrene sulfonate sodique en solution dans 30 ml d'eau  
(17,9 mmol) sont à nouveau ajoutés. Après 24 h  
15 supplémentaires, le chauffage est coupé et le réacteur de  
polymérisation est ouvert. Les caractéristiques  
moléculaires du polymère obtenu sont reprises dans le  
tableau XXVI. Le rendement global déterminé après dialyse  
est de 49 %.

20

Tableau XXVI

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn
4 h	55300	2,21
28 h	109700	2,38

Exemple XXVII: synthèse d'un copolymère séquencé dans  
5 l'eau

0,325 g de persulfate de potassium (1,2 mmol) et  
0,15 g de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (1,2 mmol) sont mis  
en solution dans 25 ml d'eau. Après dégazage de la  
solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à  
10 50°C. Après 1,25 h, 2,05 g de styrène sulfonate sodique en  
solution dans 30 ml d'eau (8,9 mmol) sont ajoutés. Après  
15 h 30 de polymérisation, un aliquot est prélevé et  
ensuite 0,936 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (9,36  
mmol) sont à nouveau ajoutés. Après 50 h supplémentaires,  
15 le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation  
est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère  
obtenu sont reprises dans le tableau XXVII. Le rendement  
global déterminé après dialyse est de 85 %.

Il faut signaler que l'analyse GPC dans l'eau du  
20 copolymère obtenu révèle la présence de micelles. En effet  
le copolymère formé s'aggrège sous forme de micelles étant  
donné l'insolubilité de la séquence PMMA dans l'eau. Un  
mélange des homopolymères n'exhiberait aucune micelle, le  
poly(styrène sulfonate sodique) n'ayant aucun caractère  
25 amphiphilic. De plus, un précipité de PMMA devrait être  
observé, ce qui est nullement le cas.

Tableau XXVII

Temps de polymérisation	Mn	Mw/Mn
15 h 30	62600	1,8
65 h 30	79200	1,55

Exemple XXVIII : polymérisation du méthacrylate de méthyle  
5 via un macroamorceur

4 ml de bromure d'éthyle (53,6 mmol) sont ajoutés à  
0,5 g de 3-cyanopyridine (2,5 mmol). Après 22 heures de  
réaction à température ambiante, l'excès de bromure  
d'éthyle est distillé sous vide. 1,16 g de peroxyde de  
10 benzoyle (4,8 mmol) et 20 ml d'acétonitrile sont alors  
ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est  
placé sous azote et chauffé à 50°C. 0,48 g de méthacrylate  
de méthyle (MMA) (4,8 mmol) est alors ajouté. Après 24  
heures de MMA polymérisation, le solvant ainsi que le  
15 monomère non polymérisé sont distillés sous vide. Le  
polymère obtenu est remis en solution dans 20 ml de  
chloroforme et lavé trois fois avec de l'eau. Les  
caractéristiques moléculaires du macroamorceur obtenu sont  
reprises dans le tableau XXVIII. Le rendement global est  
20 de 52 %.

0,25 g du macroamorceur (0,1 mmol) est mis en  
solution dans 50 ml d'acétonitrile. Après dégazage de la  
solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à  
50°C. 3,744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (34,44  
25 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de  
polymérisation, le réacteur de polymérisation est ouvert.  
Les caractéristiques moléculaires du polymère obtenu sont

reprises dans le tableau XXVIII. Le rendement global est de 53%.

Tableau XXVIII

	Mn	Mw/Mn	f amorceur
Macroamorceur	2500	1,55	0,02
Produit final	21900	1,52	0,97 <sup>a</sup>

5

a) efficacité d'amorçage déterminée à partir de la concentration en macroamorceur :

$$f = \text{Mn théor.} / \text{Mn GPC} \quad \text{ou} \quad \text{Mn théor.} = (\text{MMA} / \text{macroamorceur}) * \text{conv.} * M_{w, \text{MMA}}$$

10 Exemple XXIX : Rapport de réactivité en l'absence de stabilisant

0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 15 50°C. 3,74 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,4 mmol) et 3,5 g de tert-butylacrylate (tBA) (27,34 mmol) sont alors ajoutés ensemble. Après 1 heure de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. La composition théorique en poids est 52 - 48 20 (MMA - tBA) et celle obtenue de 61 - 39. Le rendement global est de 0,3 %.

Le rendement est maintenu à un faible pourcentage par dessein. En effet, afin d'estimer les rapports de réactivité entre les deux monomères, il est préférable que 25 la conversion soit faible. Ainsi on peut considérer la concentration relative en monomères dans le milieu en

première approximation comme étant égale à leur concentration relative initiale.

Exemple XXX : Rapport de réactivité en l'absence de stabilisant

5           0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après 1 heure, 5,62 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (56,2 mmol) et 1,75 g de *tert*-butylacrylate (tBA)  
10 (13,7 mmol) sont alors ajoutés ensemble. Après 1 heure de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. La composition théorique en poids est 76 - 24 (MMA - tBA) et celle obtenue de 74 - 26. Le rendement global est de 3 %.

15 Exemple XXXI : Rapport de réactivité en présence de stabilisant

          0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) et 0,31 g de N-oxyde de pyridine (3,26 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le  
20 réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après 1 heure, 3,74 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,4 mmol) et 3,5 g de *tert*-butylacrylate (tBA) (27,34 mmol) sont alors ajoutés ensemble. Après 1 heure de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation  
25 est ouvert. La composition théorique en poids est de 52 - 48 (MMA - tBA) et celle obtenue de 67 - 33. Le rendement global est de 0,3 %.

Exemple XXXII : Rapport de réactivité en présence de stabilisant

30           0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) et 0,302 g de N-oxyde de pyridine (3,18 mmol) sont mis en solution

dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après 1 heure, 5,62 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (56,2 mmol) et 1,75 g de *tert*-butylacrylate (tBA) (13,7 mmol) sont alors ajoutés ensemble. Après 1 heure de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. La composition théorique en poids est 76 - 24 (MMA - tBA) et celle obtenue de 91 - 9. Le rendement global est de 0,2 %.

10 Il est donc possible de moduler les rapports de réactivité en choisissant de manière judicieuse un stabilisant correspondant à la formule générale I.

Exemple XXXIII : tacticité du méthacrylate de méthyle en l'absence de stabilisant

15 0,5 g d'azobisisobutyronitrile (3 mmol) est mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. 7,488 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (74,88 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère purifié sont reprises dans le tableau XXXIII. Le rendement est de 100 %.

Tableau XXXIII

25

Mn	Tg (DSC)	Tacticité (% RMN) iso - hétéro - syndio
18300	118,7	14 - 28 - 58

Exemple XXXIV : tacticité du méthacrylate de méthyle en présence de stabilisant

0,2 g d'azobisisobutyronitrile (1,22 mmol) et 0,15 de N-oxyde de 4-méthoxypyridine (1,2 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après 1 heure, 3.744 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (37,44 mmol) sont alors ajoutés. Après 15,30 h de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère purifié sont reprises dans le tableau XXXIV. Le rendement est de 65 %.

Tableau XXXIV

Mn	Tg (DSC)	Tacticité (% RMN) iso - hétéro - syndio
30800	125,8	7 - 32 - 61

15

Exemple XXXV : tacticité du méthacrylate de méthyle en présence de stabilisant

0,75 g de peroxyde de benzoyle (3,1 mmol) et 0,3 de N-oxyde de pyridine (3,1 mmol) sont mis en solution dans 50 ml de toluène. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après 1,30, 9.36 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (93,6 mmol) sont alors ajoutés. Après 24 heures de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère purifié sont reprises dans le tableau XXXV. Le rendement est de 63 %.

25

Tableau XXXV

Mn	Tg (DSC)	Tacticité (% RMN) iso - hétéro - syndio
35900	125,4	4 - 33 - 63

5 Exemple XXXVI : tacticité du méthacrylate de méthyle en présence de stabilisant

2 ml de bromure d'éthyle (26,8 mmol) sont ajoutés à 0,25 g de 3-cyanopyridine (2,4 mmol). Après 19 heures de réaction à température ambiante, l'excès de bromure d'éthyle est distillé sous vide. 0,58 g de peroxyde de benzoyle (2,4 mmol) et 50 ml d'acétonitrile sont alors ajoutés. Après dégazage de la solution, le réacteur est placé sous azote et chauffé à 50°C. Après une heure, 11,2 g de méthacrylate de méthyle (MMA) (112 mmol) sont ajoutés. Après 72 heures de polymérisation, le chauffage est coupé et le réacteur de polymérisation est ouvert. Les caractéristiques moléculaires du polymère purifié sont reprises dans le tableau XXXVI. Le rendement est de 82 %.

Tableau XXXVI

Mn	Tg (DSC)	Tacticité (% RMN) iso - hétéro - syndio
28800	128	2- 31 - 67

Exemple XXXVII : tacticité du méthacrylate de méthyle en présence de stabilisant

Le polymère produit dans l'exemple XVI a les caractéristiques suivantes après purification :

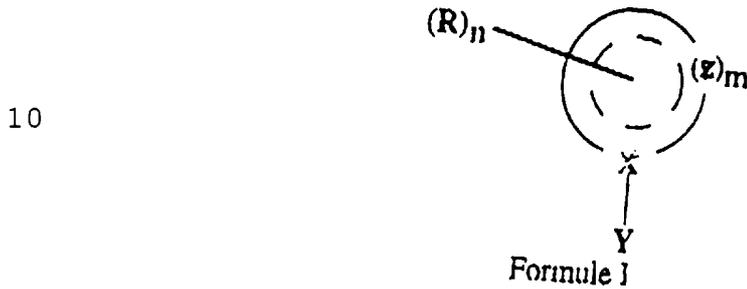
5

Tableau XXXVII

Mn	Tg (DSC)	Tacticité (% RMN) iso - hétéro - syndio
36200	129	2 - 32 - 66

REVENDEICATIONS

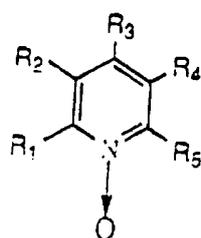
1. Procédé pour la fabrication d'un polymère ou d'un copolymère par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère insaturé en présence d'un stabilisant, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un stabilisant  
5 répondant à la formule générale I suivante :



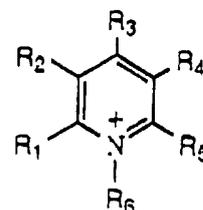
15 dans laquelle  $(Z)_m$  est égal à C, S, O, N ou Se avec m variant de 4 à 7 et indiquant le nombre d'atomes dans le cycle aromatique principal de la formule I ;  $(R)_n$  est un radical alkyle ( $C_1-C_{20}$ ), alkényle ( $C_1-C_{20}$ ) ou alkynyle ( $C_1-C_{20}$ ), ces radicaux pouvant être substitués par une ou  
20 plusieurs fonctions soit identiques soit différentes, telles que COOH, COOR, COH, CONR<sub>2</sub>, CONH<sub>2</sub>, OH, OR, NR<sub>2</sub>, CN, NO<sub>2</sub>, F, Cl, Br, I, SH, SR, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>R, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, PO<sub>3</sub>R<sub>2</sub>, un cycle aromatique, ( $C_4-C_{100}$ ), tel que benzène, naphtalène, phénanthrène, anthracène, pyrène et leurs dérivés, ce  
25 cycle pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, tels que N, S, Se, O, P, comme le thiophène, la pyridine, le furanne, le dioxane et leurs dérivés, avec n pouvant varier de 0 à m et indiquant le nombre de substitutions sur  $(Z)_m$ , si n est supérieur à 1, R<sub>1</sub> à R<sub>n</sub> pouvant être

identiques ou différents, dans le cas d'un substituant formé par un cycle aromatique, celui-ci pouvant former une ou plusieurs liaisons avec le cycle aromatique principal de la formule I et même avoir un ou plusieurs atomes en commun, comme des dérivés de quinoléine et, dans le cas d'un substituant formé d'un des radicaux alkyle, alkényle ou alkynyle, celui-ci pouvant former plusieurs liaisons avec le cycle principal de la formule I, comme le benz(g)isoquinoléine-5,10-dione ; X est égal à N, P, As, S ou B, et Y est égal à O, S, Se ou R.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un stabilisant répondant à la formule I, dans laquelle  $n = 5$ ,  $m = 5$ ,  $X = N$ ,  $Y = O$  ou R et  $Z = C$ , tel que



Formule II



Formule III

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met en réaction un amorceur radicalaire, ledit stabilisant et le monomère ou comonomère à polymériser.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise, comme amorceur radicalaire, un peroxyde, tel que le peroxyde de benzoyle, un amorceur azoïque, tel que l'azobisisobutyronitrile, et/ou un amorceur rédox.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on mène la réaction de polymérisation à une température inférieure à 100°C, de préférence entre la température ambiante et 60°C.

5 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on ajoute au milieu réactionnel successivement une quantité d'un monomère différent du précédent, de manière à permettre la formation de copolymères.

10 8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que divers monomères sont ajoutés en mélange au milieu réactionnel.

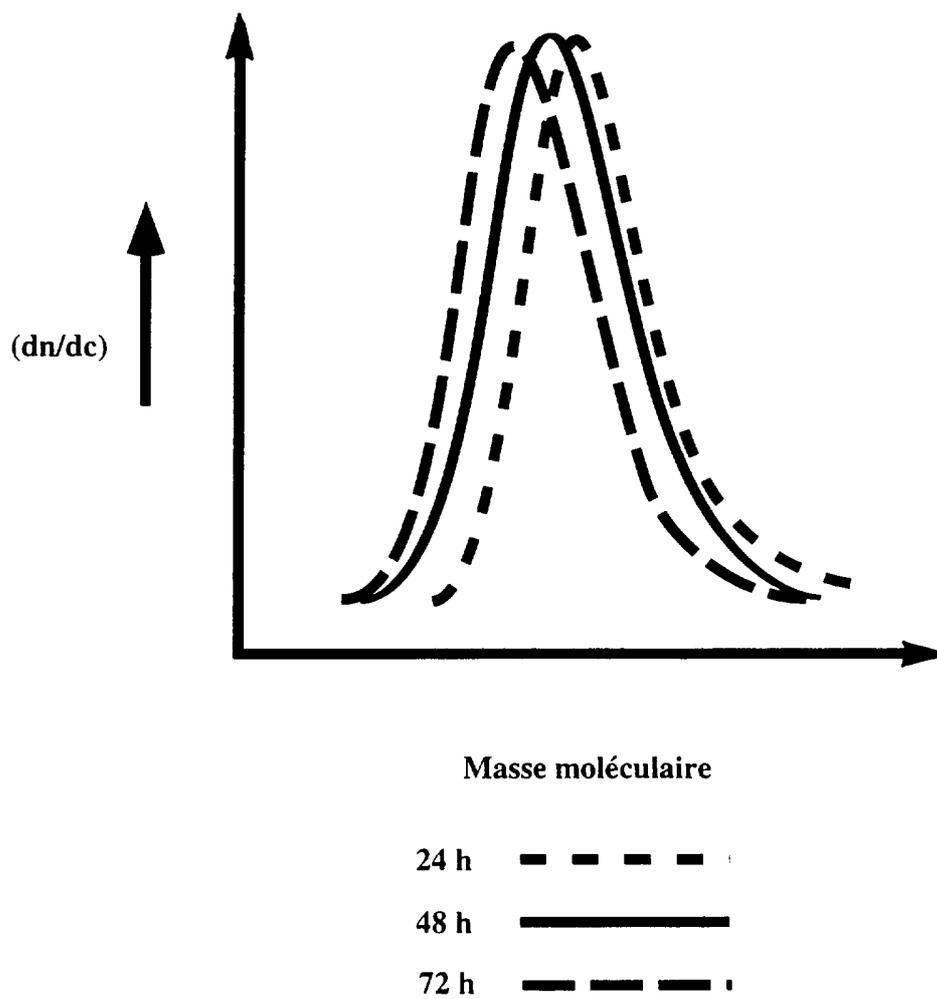


Figure 1



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 6355  
BE 9600868

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 98, 1966, pages 66-73, XP002033028 T. SATO ET AL.: "Polymerization of acrylonitrile initiated by 1-acetoxy-2-methylpyridinium picrate. Vinyl polymerization. 140" * le document en entier *	1	C08F2/38 C08F4/00
A	POLYMER, vol. 35, no. 20, 1994, pages 4443-4448, XP000675649 G. HIZAL ET AL.: "N-alkoxy pyridinium ion terminated polytetrahydrofurans. Synthesis and their use in photoinitiated block copolymerization"	1	
A	DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 125, 1969, pages 1-14, XP002033029 T. SATO ET AL.: "vinyl polymerization initiated with dimethylaniline N-oxide and Metal salts"	1	
A,D	US 4 581 429 A (D. SOLOMON ET AL.)	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 Juin 1997		Glikman, J-F	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		* : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 01.02 (P04C48)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**B0 6355  
BE 9600868**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-06-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4581429 A	08-04-86	AU 571240 B	14-04-88
		DE 3486145 A	17-06-93
		EP 0135280 A	27-03-85
		JP 1797643 C	28-10-93
		JP 5006537 B	26-01-93
		JP 60089452 A	20-05-85
		AU 3037884 A	17-01-85
-----			