

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 décembre 2008 (24.12.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/155282 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 220/54 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 4/04 (2006.01)

(74) Mandataires : **BOITTIAUX, Vincent** etc.; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2008/057365

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 12 juin 2008 (12.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0704240 14 juin 2007 (14.06.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GONZALEZ, Iñigo** [ES/FR]; 42 rue de Clignancourt, F-75018 Paris (FR). **WILSON, David James** [GB/FR]; 11 rue Gabrielle, F-75018 Paris (FR). **DESTARAC, Mathias** [FR/FR]; 64 boulevard du Port-Royal, F-75005 Paris (FR). **KARAGIANNI, Katerina** [GR/FR]; 6 avenue de la Soeur Rosalie, F-75013 Paris (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(54) Title: POLYMERIC MICROGEL COMPRISING CATIONIC UNITS

(54) Titre : MICROGEL POLYMERIQUE COMPRENANT DES UNITES CATIONIQUES

(57) Abstract: The present invention relates to novel polymeric microgels and to a method suitable for the preparation thereof. The novel microgels comprise cationic units.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet de nouveaux microgels polymériques, et un procédé adapté pour leur préparation. Les nouveaux microgels comprennent des unités cationiques.



WO 2008/155282 A2

Microgel polymérique comprenant des unités cationiques

La présente invention a pour objet de nouveaux microgels polymériques, et un
5 procédé adapté pour leur préparation. Les nouveaux microgels comprennent des unités
cationiques.

Des microgels ayant une architecture simple (microgels dits parfois de première
génération) ou une architecture d'étoile présentant des branches macromoléculaires en
10 périphérie (microgels dits parfois de deuxième génération ou copolymère étoile ou
microgel étoile) ont été décrits. Ces microgels comprennent un cœur polymérique
réticulé comprenant des unités dérivant de monomères monofonctionnels, et des unités
dérivant de monomères polyfonctionnels. Dans le cas des microgels ayant une
architecture d'étoile, les microgels présentent des branches macromoléculaires en
15 périphérie du cœur. Le document WO2004014535 décrit par exemple des microgels
dont le cœur présente des unités neutres hydrophiles dérivant d'acrylamide, ou des
unités neutres hydrophobes dérivant d'acrylate de butyle. Le document WO2006067325
décrit par exemple des microgels à architecture d'étoile dont le cœur présente des
unités neutres hydrophiles dérivant d'acrylamide, ou des unités potentiellement
20 anioniques dérivant d'acide acrylique. Le document WO2005116097 décrit un procédé
de préparation de microgels à architecture d'étoile dont le cœur présente des unités
neutres hydrophiles dérivant d'acrylamide, ou des unités potentiellement anioniques
dérivant d'acide acrylique. Les documents WO2000002939 et WO2001077198
décrivent des procédés de préparation de
25 microgels à architecture d'étoile comprenant des chaînes macromoléculaires en
périphérie d'un cœur. Le document WO0056792 décrit des microgels comprenant des
unités neutres hydrophiles dérivant d'acrylamide. Le document WO9958588 décrit un
procédé de préparation de microgels à architecture d'étoile comprenant des chaînes
macromoléculaires en périphérie d'un cœur. Le document WO9831739 décrit des
30 microgels comprenant des unités neutres hydrophobes comme le tertbutyle styrène
(TBS). Les documents WO2004048428 et WO2004048429 décrivent la préparation de
microgels à partir d'unités monofonctionnelles neutres.

Il existe un besoin constant de l'industrie pour de nouveaux polymères pouvant
apporter de nouvelles propriétés ou de nouvelles fonctionnalités à des applications où
35 ils sont utilisés, ou pouvant moduler des propriétés ou fonctionnalités à des applications
où ils sont utilisés.

2

L'invention répond à ce besoin en proposant un microgel polymérique réticulé chimiquement présentant un cœur C comprenant:

- des unités réticulantes R dérivant d'un monomère R réticulant comprenant au moins deux groupes polymérisables, et

5 - des unités de cœur C dérivant d'au moins un monomère C comprenant un seul groupe polymérisable, comprenant :

- des unités cationiques ou potentiellement cationiques C_{cat} dérivant d'au moins un monomère C_{cat} cationique ou potentiellement cationique, et

10 - éventuellement des unités neutres C_N , hydrophiles ou hydrophobes dérivant d'au moins un monomère C_N neutre hydrophile ou hydrophobe,

le microgel étant différent d'un copolymère étoile comprenant des branches macromoléculaires en périphérie du cœur.

L'invention concerne également un procédé de préparation des microgels.

15 L'invention concerne également des utilisations des microgels. L'invention concerne aussi des compositions, de préférence aqueuses (comprenant de l'eau), comprenant les microgels.

Définitions

20 Dans la présente demande, on entend par microgel un composé macromoléculaire, copolymère, présentant un cœur. Le terme microgel désigne aussi un nanogel si les tailles rendent cette dénomination plus appropriée. Un cœur est une macromolécule réticulée chimiquement comprenant des unités dérivant d'un monomère comprenant une seule fonction polymérisable et des unités comprenant au moins deux

25 fonctions polymérisables. Le microgel de l'invention est différent d'un microgel comprenant en périphérie du cœur des branches macromoléculaires, liées au cœur. Le terme cœur est utilisé par opposition à des branches macromoléculaires en périphérie. Des microgels présentant un cœur et pas de branches en périphéries sont des architectures macromoléculaires connues de l'homme du métier. On utilise parfois aussi

30 le mot "copolymère étoile" pour désigner des microgels comprenant les branches macromoléculaires en périphérie du cœur.

Dans la présente demande, on note "Cœur C" un microgel comprenant un cœur polymérique réticulé chimiquement, mais ne comprenant pas de branches macromoléculaires en périphérie du cœur. Il s'agit de macromolécules microscopiques

35 avec des réticulations intra chaines. De tels cœurs C peuvent être obtenus par copolymérisation d'un monomère C présentant un seul groupe polymérisable et d'un monomère réticulant R présentant au moins deux groupes polymérisables (monomère

3

réticulant), en absence de tensioactif, ou en présence d'une faible quantité de tensioactif (par exemple moins de 10% en poids, de préférence moins de 5% en poids, voire même moins de 1% en poids ou pas du tout). Ils se distinguent notamment en cela des "nanolatex", polymères obtenus par polymérisation en émulsion en présence de fortes quantités de tensioactifs à l'équilibre thermodynamique ou proche.

Dans la présente demande, on désigne par unité dérivant d'un monomère une unité qui peut être obtenue directement à partir dudit monomère par polymérisation. Ainsi, par exemple, une unité dérivant d'un ester d'acide acrylique ou méthacrylique ne couvre pas une unité de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$, respectivement, obtenue par exemple en polymérisant un ester d'acide acrylique ou méthacrylique, ou de l'acétate de vinyle, respectivement, puis en hydrolysant. Une unité dérivant d'acide acrylique ou méthacrylique couvre par exemple une unité obtenue en polymérisant un monomère (par exemple un ester d'acide acrylique ou méthacrylique), puis en faisant réagir (par exemple par hydrolyse) le polymère obtenu de manière à obtenir des unités de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$, ou $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$. Une unité dérivant d'un alcool vinylique couvre par exemple une unité obtenue en polymérisant un monomère (par exemple un ester vinylique), puis en faisant réagir (par exemple par hydrolyse) le polymère obtenu de manière à obtenir des unités de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$.

On définit les symboles suivants:

- N_R est le nombre de fonctions polymérisables (typiquement de fonctions éthyléniquement insaturées) dans un monomère réticulant R
- n_R est le nombre de moles de monomère(s) réticulant(s) R,
- n_T est le nombre de moles total de monomères (monomère(s) C + monomère(s) R),
- N_{Control} est le nombre de groupes de control dans un agent de control si un tel agent est utilisé lors de la polymérisation
- n_{Control} est le nombre de moles d'agent de control si un tel agent utilisé lors de la polymérisation
- $r = (N_{\text{Control}} * n_{\text{Control}} / n_T) / (N_R / 2) * (n_R / n_T) = 2 * (N_{\text{Control}} * n_{\text{Control}}) / (N_R * n_R)$

Dans la présente demande, le terme «hydrophobe», pour un monomère, est utilisé dans son sens usuel de «qui n'a pas d'affinité pour l'eau»; cela signifie que le monomère peut former une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à 25°C, à une concentration supérieure ou égale à 1% en poids, ou qu'il a été catégorisé comme hydrophobe dans la présente demande.

Dans la présente demande, le terme «hydrophile», pour un monomère, est également utilisé dans son sens usuel de «qui a de l'affinité pour l'eau», c'est-à-dire n'est pas susceptible de former une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à 25°C à une concentration supérieure ou égale à 1% en poids, ou qu'il a été
5 catégorisé comme hydrophile dans la présente demande.

Par unités cationiques ou potentiellement cationiques, on entend des unités qui comprennent un groupe cationique ou potentiellement cationique. Les unités ou groupes cationiques sont des unités ou groupes qui présentent au moins une charge positive
10 (généralement associée à un ou plusieurs anions comme l'ion chlorure, l'ion bromure, un groupe sulfate, un groupe méthylsulfate), quel que soit le pH du milieu dans lequel le microgel est introduit. Les unités ou groupes potentiellement cationiques sont des unités ou groupes qui peuvent être neutres ou présenter au moins une charge positive selon le pH du milieu le microgel est introduit. Dans ce cas on parlera d'unités potentiellement
15 cationiques sous forme neutre ou sous forme cationique. Par extension on peut parler de monomères cationiques ou potentiellement cationiques.

Par unités anioniques ou potentiellement anioniques, on entend des unités qui comprennent un groupe anionique ou potentiellement anionique. Les unités ou groupes anioniques sont des unités ou groupes qui présentent au moins une charge négative
20 (généralement associée à un ou plusieurs cations comme des cations de composés alcalins ou alcalino-terreux, par exemple le sodium, ou à un ou plusieurs composés cationiques comme l'ammonium), quel que soit le pH du milieu où est présent le microgel. Les unités ou groupes potentiellement anioniques sont des unités ou groupes qui peuvent être neutres ou présenter au moins une charge négative selon le pH du
25 milieu où est présent le microgel. Dans ce cas on parlera de d'unités potentiellement anioniques sous forme neutre ou sous forme anionique. Par extension on peut parler de monomères anioniques ou potentiellement anioniques.

Par unités neutres, on entend des unités qui ne présentent pas de charge, quel que soit le pH du milieu où est présent le microgel.

30

Microgels de l'invention

Le microgel de l'invention (Cœur C) comprend:

- des unités réticulantes R dérivant d'un monomère R réticulant comprenant au moins deux groupes polymérisables, et
- 35 - des unités de cœur C dérivant d'au moins un monomère C comprenant un seul groupe polymérisable, comprenant

- des unités cationiques ou potentiellement cationiques C_{cat} dérivant d'au moins un monomère C_{cat} cationique ou potentiellement cationique, et
- éventuellement des unités neutres C_N , hydrophiles ou hydrophobes dérivant d'au moins un monomère C_N neutre hydrophile ou hydrophobe.

5

Les groupes polymérisables des monomères C et R sont de préférence des groupes éthyléniquement insaturés, de préférence alpha-éthyléniquement insaturés. Les monomères C sont ainsi de préférence des monomères mono éthyléniquement insaturés, de préférence mono-alpha-éthyléniquement insaturés. Les monomères R
10 sont ainsi de préférence des monomères multiéthyléniquement insaturés, de préférence di- ou tri-éthyléniquement insaturés, par exemple di-alpha-éthyléniquement insaturés ou tri-alpha-éthyléniquement insaturés.

Il n'est pas exclu que les unités C et les monomères C comprennent plusieurs unités différentes ou dérivent des plusieurs monomères différents. Il n'est pas exclu que
15 les unités C_{cat} et les monomères C_{cat} comprennent plusieurs unités différentes ou dérivent des plusieurs monomères différents. On note que les unités C ou les monomères C peuvent comprendre à la fois des unités C_{cat} et des unités C_N ou peuvent dériver à la fois de monomères C_{cat} et C_N . Les unités C et les monomères C peuvent comprendre en plus, optionnellement, d'autres types d'unités, ou peuvent dériver,
20 optionnellement, d'autres monomères. Les unités C peuvent notamment comprendre en plus des unités zwitterioniques C_z , dérivant de monomères zwitterioniques C_z , et/ou des unités anioniques ou potentiellement anioniques C_A dérivant de monomères anioniques ou potentiellement anioniques C_A .

25 Le microgel est susceptible d'être obtenu par un procédé mettant en œuvre un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée, comme exposé plus bas.

Le microgel est différent d'un copolymère étoile comprenant un cœur C et en périphérie du cœur des branches macromoléculaires. Le microgel peut présenter un groupe de control ou un résidu d'un tel groupe à des extrémités des molécules
30 polymériques.

Le microgel peut être présenté notamment sous forme de poudre, sous forme de dispersion dans un liquide ou sous forme de solution dans un solvant. Ces deux dernières formes peuvent être assimilées à des formes en milieux dispersés. Le microgel peut être par exemple compris dans un milieu aqueux (comprenant de l'eau)
35 par exemple en milieu aqueux ou autre. La forme dépend généralement des exigences liées à l'utilisation du microgel. Elle peut être aussi liée au procédé de préparation du microgel.

Le microgel peut notamment être constitué de macromolécules réticulées de taille moyenne allant de 5 nm à 10 μm , par exemple de 5 nm à 100 nm (on peut parler de nanogels) ou de 100 nm à 1 μm (par exemple de 100 nm à 200 nm, ou de 200 nm à 300 nm ou de 300 nm à 400 nm, ou de 400 nm à 500 nm ou de 500 nm à 600 nm, ou de 600 nm à 700 nm, ou de 700 nm à 800 nm, ou de 800 nm à 900 nm, ou de 900 nm à 1 μm), ou de 1 μm à 5 ou 10 μm . Les tailles peuvent être déterminées de manière classique par des techniques de diffusion de la lumière ou de diffraction des rayons-X, dans des milieux dispersés.

Le microgel, et son procédé de préparation, est de préférence tel qu'il ne forme pas de réseau macromoléculaire macroscopique réticulé (réticulation inter chaînes). Si il est en milieu dispersé, par exemple en milieu aqueux, le microgel présente avantageusement une viscosité (Brookfield) inférieure à 20000 cP, de préférence inférieure à 10000 cP, à 25°C, à un cisaillement de 100 s^{-1} ou inférieur, ou de préférence à un cisaillement de 10 s^{-1} .

On a notamment remarqué que des microgels présentant des unités cationiques ou potentiellement cationiques C_{cat} pouvaient présenter des tailles particulièrement petites, et que des procédés mettant en œuvre des monomères C_{cat} pouvaient permettre de réduire sensiblement la taille des microgels. L'invention peut permettre de réduire les tailles de manière simple.

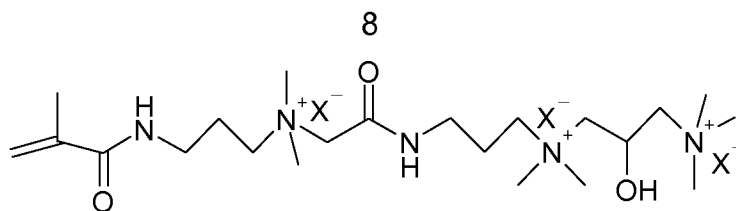
Le microgel (Cœur C), comprend des unités polymérisées. Toutes les unités mentionnées ci-dessous sont envisageables, ainsi que leurs combinaisons. Certaines combinaisons sont l'objet de modes de réalisations particuliers.

A titre d'exemples de monomères potentiellement cationiques C_{cat} dont peuvent dériver les unités potentiellement cationiques C_{cat} , on peut mentionner:

- les N,N(dialkylaminowalkyl)amides d'acides carboxyliques α - β monoéthyléniquement insaturés comme le N,N-diméthylaminométhyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide, le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
- les aminoesters α - β monoéthyléniquement insaturés comme le 2(diméthyl amino)éthyl acrylate (ADAM), 2(diméthyl amino)éthyl méthacrylate (DMAM ou MADAM), le 3(diméthyl amino)propyl méthacrylate, le 2(tertobutylamino)éthyl méthacrylate, le 2(dipentylamino)éthyl méthacrylate, le 2(diéthylamino)éthyl méthacrylate

- les vinylpyridines
- la vinyl amine
- les vinylimidazolines
- des monomères précurseurs de fonctions amines tels que le N-vinyl formamide, le
- 5 N-vinyl acétamide, ... qui engendrent des fonctions amines primaires par simple hydrolyse acide ou basique
- leurs mélanges ou associations.

- A titre d'exemples de monomères cationiques C_{cat} dont peuvent dériver les
- 10 unités cationiques C_{cat} on peut mentionner:
- les monomères ammoniumacryloyles ou acryloyloxy comme
 - les sels de triméthylammoniumpropylméthacrylate, en particulier le chlorure
 - le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou
 - méthacrylamide,
 - 15 - le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide,
 - le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MAPTA MeS),
 - le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC),
 - le chlorure ou méthylsulfate de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC
 - ou APTA MeS),
 - 20 - le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium,
 - les sels d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium (ADAMQUAT) comme le chlorure
 - d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium ; ou le méthylsulfate d'acryloyloxyéthyl
 - triméthylammonium (ADAMQUAT Cl ou ADAMQUAT MeS),
 - le méthyle sulfate de méthyldiethylammonium éthyle acrylate (ADAEQUAT MeS),
 - 25 - le chlorure ou méthyle sulfate de benzyldimethylammonium éthyle acrylate
 - (ADAMQUAT BZ 80),
 - le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-
 - vinylpyridinium ;
 - les monomères N,N-dialkyldiallylamine comme le chlorure de N,N-
 - 30 diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;
 - le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)
 - triméthylammonium (DIQUAT chlorure),
 - le méthylsulfate de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-méthylsulfate-2-
 - hydroxypropyl) triméthylammonium (DIQUAT méthylsulfate)
 - 35 - le monomère de formule



où X^- est un anion, de préférence chlorure ou méthylsulfate

- leurs mélanges ou associations.

- 5 A titre d'exemples de monomères neutres hydrophiles C_{Nphile} dont peuvent dériver les unités neutres hydrophiles C_{Nphile} on peut mentionner:
- on peut mentionner:
- les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate...
 - 10 • les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
 - les monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α -méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou α,ω -diméthacrylates,
 - 15 le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -bénényle), le SIPOMER SEM-25 de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrylphényle) ...
 - l'alcool vinylique,
 - les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments
 - 20 hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisés, peuvent être hydrolysés pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
 - les vinylactaues, comme les vinylpyrrolidones, ou le N-vinylcaprolactame,
 - les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le
 - 25 méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA)
 - le nonethyleneglycolmethyletheracrylate ou le nonethyleneglycolmethylethermethacrylate
 - leurs mélanges ou associations.
- 30 A titre d'exemples de monomères neutres hydrophobes C_{Nphobe} dont peuvent dériver des unités neutres hydrophobes C_{Nphobe} , on peut mentionner:
- les monomères vinyloaromatiques tels que styrène, alpha-méthylstyrène, vinyltoluène...

- les halogénures de vinyle ou de vinylidène, comme le chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène
- les C₁-C₁₂ alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, acrylate de 2-éthylhexyle ...
- 5 • les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates, propionates, versatates, stéarates ... de vinyle ou d'allyle
- les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés contenant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ...
- les α -oléfines comme l'éthylène ...
- 10 • les diènes conjugués, comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène,
- les monomères susceptibles de générer des chaînes polydiméthylsiloxane (PDMS). Ainsi la partie B peut être un silicone, par exemple une chaîne polydiméthylsiloxane ou un copolymère comprenant des unités diméthylsiloxo,
- le diethyleneglycolethyletheracrylate ou le diethyleneglycolethylethermethacrylate
- 15 • leurs mélanges ou associations.

A titre d'exemples de monomères anioniques ou potentiellement anioniques C_A dont peuvent dériver des unités anioniques ou potentiellement anioniques C_A, on peut mentionner :

- 20 • des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles
- 25 • des monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertibutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse.
- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique,
- 30 le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoethyle, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles
- 35

- leurs mélanges ou associations.

A titre d'exemples de monomères zwitterioniques C_Z dont peuvent dériver des unités zwitterioniques C_Z, on peut mentionner:

- 5 - les monomères portant un groupe carboxybétaïne,
- les monomères portant un groupe sulfobétaïne, par exemple le sulfopropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate (SPE), le sulfoéthyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate, le sulfobutyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate, le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate (SHPE), le sulfopropyl diméthylammonium propyl acrylamide, le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide (SPP), le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium propyl méthacrylamido (SHPP), le sulfopropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate, ou le sulfohydroxypropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate,
- 10 - les monomères portant un groupe phosphobétaïnes, comme le phosphatoéthyl triméthylammonium éthyl méthacrylate.
- 15 - leurs mélanges ou associations.

- Les monomères R réticulants dont peuvent dériver des unités réticulantes R, peuvent notamment être choisis parmi des composés organiques comportant au moins deux insaturations éthyléniques et au plus 10 insaturations et connus comme étant réactifs par voie radicalaire. De préférence, ces monomères présentent deux ou trois insaturations éthyléniques.
- 20

- Ainsi, on peut notamment citer les dérivés acryliques, méthacryliques, acrylamido, méthacrylamido, ester vinylique, éther vinylique, diénique, styrénique, alpha-méthyl styrénique et allylique. Ces monomères peuvent aussi renfermer des groupements fonctionnels autres que les insaturations éthyléniques, par exemple des fonctions hydroxyle, carboxyle, ester, amide, amino ou amino substitués, mercapto, silane, epoxy ou halogéno.
- 25

- Les monomères appartenant à ces familles sont le divinylbenzène et les dérivés du divinylbenzène, le méthacrylate de vinyle, l'anhydride d'acide méthacrylique, le méthacrylate d'allyle, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le phénylène diméthacrylate, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de triéthylène glycol, le diméthacrylate de tétraéthylène glycol, le diméthacrylate de polyéthylène glycol 200, le diméthacrylate de polyéthylène glycol 400, le 1,3-diméthacrylate de butanediol, le 1,4-diméthacrylate de butanediol, le 1,6-diméthacrylate de hexanediol, le 1,12-diméthacrylate de dodécanediol, le 1,3-diméthacrylate de glycérol, le diméthacrylate de diuréthane, le triméthacrylate de triméthylolpropane. Pour la famille des acrylates
- 30
- 35

multifonctionnels, on peut notamment citer l'acrylate de vinyle, le diacrylate de bisphénol A époxy, le diacrylate de dipropylèneglycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le diacrylate de polyéthylène glycol 600, le diacrylate d'éthylène glycol, le diacrylate de diéthylène glycol, le diacrylate de triéthylène glycol, le diacrylate de tétraéthylène glycol, le diacrylate de néopentyl glycol éthoxylé, le diacrylate de butanediol, le diacrylate d'hexanediol, le diacrylate d'uréthane aliphatique, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé, le triacrylate de glycérol propoxylé, le triacrylate d'uréthane aliphatique, le tétraacrylate de triméthylolpropane, le pentaacrylate de dipentaérytritol. Concernant les éthers vinyliques, on peut notamment citer le vinyl crotonate, le diéthylène glycoldivinyléther, l'éther divinylque de butanediol-1,4, le triéthylèneglycol divinyl éther. Pour les dérivés allyliques, on peut notamment citer le diallyl phtalate, le diallyldiméthylammonium chloride, le diallyl malléate, le sodium diallyloxyacetate, le diallylphenylphosphine, le diallylpyrocarbonate, le diallyl succinate, le N,N'-diallyltartardiamide, le N,N'-diallyl-2,2,2-trifluoroacétamide, l'ester allylique du diallyloxy acide acétique, le 1,3-diallylurée, la triallylamine, le triallyl trimesate, le triallyl cyanurate, le triallyl trimellitate, le triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione. Pour les dérivés acrylamido, on peut notamment citer le N,N'-méthylènebisacrylamide, le N,N'-méthylènebismethacrylamide, le glyoxal bisacrylamide, le diacrylamido acide acétique. En ce qui concerne les dérivés styréniques, on peut notamment citer le divinylbenzène et le 1,3-diisopropénylbenzène. Dans le cas des monomères diéniques, on peut notamment citer le butadiène, le chloroprène et l'isoprène.

Comme monomères multiéthyléniquement insaturés, on préfère le N,N'-méthylènebisacrylamide (MBA), le divinylbenzène (DVB), le diacrylate d'éthylène glycol, le triallylcyanurate (TAC) ou le triacrylate de triméthylolpropane.

Ces monomères multiéthyléniquement insaturés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

Si le microgel comprend des unités C_N , il peut avantageusement s'agir d'unités $C_{N_{phile}}$ dérivant d'un monomère neutre hydrophile $C_{N_{phile}}$. Le rapport en moles entre les unités C_{cat} et les unités C_N , de préférence $C_{N_{phile}}$, peut notamment être compris entre 1/99 et 99/1, de préférence entre 1/99 et 50/50, de préférence entre 1/99 et 40/60, de préférence entre 1/99 et 25/75, par exemple entre 2/99 et 10/90.

Des microgels dont la composition en unités C est la suivante peuvent notamment être préparés:

- APTAC/AM, par exemple avec un rapport en moles APTAC/AM de 1/99 à 40/60 de préférence de 5/95 à 30/70.

- DIQUAT/AM, par exemple avec un rapport en moles DIQUAT/AM de 1/99 à 10/90
- MAPTAC/AM, par exemple avec un rapport en moles MAPTAC/AM de 1/99 à 10/90

5

Procédés utiles pour la préparation du microgel

Tous les procédés permettant de préparer des microgels tels que décrits ci-dessus peuvent être utilisés.

Des procédés particulièrement avantageux mettent en œuvre une polymérisation contrôlée (ou «vivante»), à l'aide d'un agent ou d'un groupe de control (parfois dénommé groupe de transfert), par exemple par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée (ou «vivante»). De tels procédés sont connus de l'homme du métier. On mentionne qu'il n'est pas exclu d'utiliser d'autres méthodes, notamment les polymérisations par ouverture de cycle (notamment anionique ou cationique), les polymérisations anioniques ou cationiques.

A titre d'exemples de procédés de polymérisation radicalaire dite vivante ou contrôlée, on peut notamment se référer aux procédés suivants:

- les procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type xanthates,
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type dithioesters ou trithiocarbonates de la demande WO 98/01478,
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type dithiocarbamates de la demande WO 99/31144,
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type dithiocarbazates de la demande WO 02/26836,
 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type dithiophosphoroesters de la demande WO 02/10223,
- (éventuellement les copolymères obtenus comme ci-dessus par polymérisation radicalaire contrôlée, peuvent subir une réaction de purification de leur extrémité de chaîne soufrée, par exemple par des procédés de type hydrolyse, oxydation, réduction, pyrolyse ou substitution)
- le procédé de la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes,
 - le procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),

- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de control de type iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., Macromolecules, 28, 2093 (1995),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tetraphényléthane, divulgué par D. Braun et al. Dans Macromol. Symp. 111,63 (1996), ou encore,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. Dans J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994)
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par du diphenylethylène (WO 00/39169 ou WO 00/37507).

Les polymérisations radicalaires contrôlées ou vivantes mettant un œuvre des agents ou groupes de control (ou «agents ou groupes de transfert») présentant un groupe –S-CS- (Xanthates, dithioesters, trithiocarbonates, dithiocabamates, dithiocarbazates..) sont particulièrement intéressantes.

Un procédé pratique pour la préparation du microgel est un procédé de préparation comprenant l'étape a) suivante:

étape a) polymérisation, de préférence polymérisation radicalaire contrôlée, d'un mélange de monomères comprenant:

- au moins un monomère R réticulant multiéthyléniquement insaturé, et
- au moins un monomère C monoéthyléniquement insaturé, comprenant:
 - au moins un monomère C_{cat} cationique ou potentiellement cationique, et
 - éventuellement un monomère C_N neutre hydrophile ou hydrophobe,

le procédé ne comprenant pas d'étape subséquente de polymérisation pouvant mener à la formation de branches macromoléculaires en périphérie.

Le rapport molaire entre le(s) monomère(s) C et le(s) monomère(s) R est de préférence supérieur ou égal à 50/50 (=1), de préférence supérieur à 60/40, par exemple de 60/40 à 99,99 / 0,01, par exemple de 60/40 à 99,9 / 0,1, de préférence de 60/40 à 99/1, de préférence de 80/20 à 95/5. Le rapport entre les unités C et les unités R peut être identique.

La polymérisation de l'étape a) peut notamment être opérée, en mettant en présence:

- les monomères,
- un agent de control, par exemple un agent comprenant un groupe –S-CS-, et
- une source de radicaux libre.

De telles typologies de polymérisations sont connues de l'homme du métier et ont fait l'objet de nombreuses publications. On se réfère notamment à la liste établie ci-dessus.

On mentionne que l'étape a) peut être suivie d'une étape b) optionnelle de modification chimique des chaînes macromoléculaires et/ou de désactivation de groupes de transfert portés par des chaînes macromoléculaires, de destruction ou purification de sous-produits de la modification chimique et/ou désactivation.

Des étapes de modification chimique des chaînes macromoléculaires visent à ajouter aux chaînes des groupes fonctionnels, à supprimer des groupes des chaînes macromoléculaires ou à substituer des groupes de chaînes macromoléculaires. Ces groupes peuvent notamment être portés par des unités dérivant de monomères ou portés en des bouts de chaîne macromoléculaire. De tels processus sont connus de l'homme du métier. On cite par exemple des étapes d'hydrolyse complète ou partielle, ou des étapes de réticulation complète ou partielle.

On peut opérer la désactivation de groupes de transfert portés par les chaînes macromoléculaires, et/ou purification et/ou destruction de sous-produits de modification chimique et/ou de désactivation. Il peut s'agir d'une réaction de purification ou de destruction de certaines espèces, par exemple par des procédés de type hydrolyse, oxydation, réduction, pyrolyse, ozonolyse ou substitution. Une étape d'oxydation avec de l'eau oxygénée est particulièrement appropriée pour traiter des espèces soufrées. On mentionne que certaines de ces réactions ou opérations peuvent avoir lieu en tout ou partie lors d'une étape de modification chimique.

L'étape a) de polymérisation sera généralement opérée en présence d'un agent de control (ou agent de transfert), présentant un groupe de control (ou groupe de transfert). Le groupe de control est de préférence un groupe de formule –S-CS-. Il s'agit de préférence d'un agent de transfert non polymérique comprenant un groupe de control de formule –S-CS-. Des groupes de control de formule –S-CS- et des composés comprenant ces groupes, notamment des agents de control sont connus de l'homme du métier et sont décrits dans la littérature. On se réfère notamment à la liste établie ci-dessus. On peut notamment les sélectionner selon leur réactivité vis-à-vis de certains monomères, et/ou selon leur solubilité dans le milieu réactionnel.

Le groupe de control peut notamment comprendre un groupe de formule

-S-CS-Z- où Z est un atome d'oxygène, un atome de carbone, un atome de soufre, un atome de phosphore ou un atome de silicium, ces atomes étant le cas échéant substitués de manière à avoir une valence appropriée. On peut notamment mettre en œuvre un agent de type Xanthate, présentant un groupe de control de formule

5 -S-CS-O- .

A titre d'agents de control particulièrement utiles, on cite:

- le O-ethyl-S-(1-methoxycarbonyl ethyl) xanthate de formule



- le dibenzyltrithiocarbonate de formule $\phi\text{-CH}_2\text{-S-CS-S-CH}_2\text{-}\phi$

10 - le phénylbenzylthiocarbonate de formule $\phi\text{-S-CS-CH}_2\text{-}\phi$

- le N,N-diethyl S-benzylthiocarbamate de formule $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{N-CS-S-CH}_2\text{-}\phi$.

L'étape a) de polymérisation sera généralement opérée en présence d'une source de radicaux libres. Cependant, pour certains monomères, tels que le styrène, les radicaux libres permettant d'initier la polymérisation peuvent être générés par un monomère monoéthyléniquement insaturé, à des températures suffisamment élevées généralement supérieures à 100°C. Il n'est pas, dans ce cas, nécessaire d'ajouter une source de radicaux libres supplémentaires.

La source de radicaux libres utile est généralement un initiateur de polymérisation radicalaire. L'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butyl-peroxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

- les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl]-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis

(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

5 - les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxyate de zinc ou formaldéhyde sulfoxyate de sodium, et des sucres réducteurs,

- les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs, et

10 - les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

La quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de préférence de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 50 % en mole, de préférence d'au plus 20 % en mole, par rapport à la quantité d'agent de control ou de transfert.

15 On mentionne que la polymérisation peut être opérée en chauffant, de manière connue, de manière et initier et/ou à maintenir le processus de polymérisation. On peut par exemple opérer à des températures de 50°C à 100°C. Le degré de polymérisation, et les masses, peuvent être contrôlés en contrôlant de temps de polymérisation. On peut notamment stopper la polymérisation en baissant la température.

20

Les polymérisations peuvent être effectuées sous toute forme physique appropriée, par exemple par polymérisation en solution dans un milieu aqueux (comprenant de l'eau) par exemple dans l'eau ou dans un milieu hydro-alcoolique (hydro-éthanolique par exemple) ou dans un solvant par exemple un alcool (éthanol par
25 exemple) ou le THF, ou par polymérisation en émulsion, de préférence en émulsion inverse, le cas échéant en contrôlant la température et/ou le pH afin de rendre des espèces liquides et/ou solubles ou insolubles. La polymérisation est de préférence opérée en solution, par opposition à des polymérisations en phase dispersée (émulsion, microémulsion, polymérisation avec précipitation du polymère formé). On préfère
30 conserver le microgel en solution après une telle polymérisation.

On précise que les microgels sont de préférence obtenus directement après la polymérisation et l'éventuelle désactivation, élimination ou destruction de groupes de transfert, sans étape de fonctionnalisation après la polymérisation.

35 Les quantités respectives et relatives de monomère(s) C, de monomère(s) R réticulant(s), et d'agent de control peuvent être variées de manière à contrôler la taille

des macromolécules générées, et/ou de manière à contrôler la non formation d'un réseau macromoléculaire macroscopique. On donne quelques indications ci-dessous:

- à quantités constantes de monomère(s) C et d'agent de control, lorsqu'on augmente la quantité de monomère(s) R, on augmente les masses moléculaires et l'indice de polydispersité, et on peut former des réseaux macromoléculaires macroscopiques.
- à quantités constantes de monomère(s) C et de monomère(s) R, lorsqu'on diminue la quantité d'agent de control, on augmente les masses moléculaires et l'indice de polydispersité on peut former des réseaux macromoléculaires macroscopiques.
- à quantités constantes d'agent de control et de monomère(s) R, si des unités C_N sont présentes, lorsqu'on diminue le rapport molaire C_{cat}/C_N , on peut former des réseaux macromoléculaires macroscopiques.

De préférence la polymérisation est opérée en présence d'un agent de control en quantité telle que $(N_{Control} * n_{Control} / n_T)$ est de 0,05 à 10%, de préférence de 0,1 à 10% de préférence de 0,2 à 5%.

- De préférence la polymérisation est opérée en présence de monomères R réticulants en quantité telle que $(N_R/2) * (n_R / n_T)$ est de 0,01 à 40% en moles, de préférence de 0,1 à 40% en moles, de préférence de 1 à 40% en moles par exemple de 5 à 20%.

- La polymérisation est de préférence, notamment dans l'une ou les deux gammes mentionnées ci-dessus, opérée de en présence d'un agent de control et de monomère(s) R réticulant(s) en quantités telles que $r \geq 0,05$, de préférence $r \geq 0,1$, de préférence $r \geq 0,2$, de préférence $r \geq 0,25$, de préférence $r \geq 0,3$. Plus r est élevé, plus on s'éloigne d'une zone potentielle de formation de réseaux macromoléculaires macroscopiques non désirés. On a trouvé que la présence des monomères C_{cat} pouvait permettre d'opérer dans des zones où r est relativement faible, plus faible qu'en l'absence d'un tel monomère, ce qui élargit le domaine d'opérabilité (notamment le domaine où on ne forme pas de réseaux macromoléculaires macroscopiques), et élargit la gamme de produit qu'il est possible de préparer, notamment en terme de taille et/ou de densité des molécules de microgels. Il n'est pas exclu que le nombre r soit supérieur ou égal à 0,5 ou 1.

- On a notamment trouvé que la mise en œuvre de monomères C_{cat} pouvait élargir ou déplacer les domaines de proportions relatives entre le(s) monomère(s) C, les monomère(s) R et l'agent de control, dans lesquels on forme des macromolécules de taille contrôlée, par exemple plus petites, et/ou dans lesquels on ne forme pas de réseaux macromoléculaires macroscopiques (trop visqueux).

Utilisations

Les microgels de l'invention peuvent notamment être utilisés pour le traitement et/ou la modification de surfaces. Ils peuvent notamment être utilisés dans le domaine des revêtements (par exemple dans le domaine des peintures), soit comme additif au revêtement, soit comme prétraitement par exemple destiné à améliorer l'adhésion d'un
5 revêtement ultérieur. Les microgels de l'invention peuvent notamment procurer des propriétés de cicatrisations des revêtements.

Les microgels de l'invention peuvent notamment être utilisés dans le domaine médical. Dans ce domaine ils peuvent notamment être utilisés comme supports d'actifs, permettant le cas échéant une libération contrôlée des l'actifs. Ils peuvent être
10 notamment utilisés comme biomatériaux ou matériaux biocompatibles sur des prothèses ou des patches ou des pansements.

Les microgels de l'invention peuvent notamment être utilisés pour la microstructuration ou nanostructuration de surfaces.

Les microgels de l'invention peuvent notamment être utilisés comme supports ou
15 vecteurs de divers matériaux, par exemple pour des matériaux inorganiques, ou pour des enzymes. Ils peuvent par exemple être utilisés pour supporter des catalyseurs, notamment des catalyseurs inorganiques. Ils peuvent être utilisés pour la synthèse de supports inorganiques nanométriques. On parle parfois de «templates» en anglais.

Les microgels de l'invention peuvent notamment être utilisés pour piéger ou
20 séparer ou entraîner des molécules. Par exemple ils peuvent être utilisés pour piéger ou séparer des molécules présentant une affinité particulière avec les unités cationiques, par exemple des unités anioniques. Ils peuvent être utilisés dans des processus de purification, par exemple dans des processus de purification des eaux.

Les microgels de l'invention peuvent être utilisés comme additifs de modification
25 de la rhéologie de compositions liquides, notamment de compositions liquides aqueuses. Il peut s'agir d'une fluidification, ou d'une viscosification s'ils sont mis en interaction avec d'autres produits adaptés.

Les microgels de l'invention peuvent notamment être utilisés dans des encres, ou dans des produits papetiers, par exemples dans des compositions de couchage du
30 papier.

Les microgels de l'invention peuvent notamment être utilisés dans des compositions cosmétiques, notamment dans des compositions de traitement de la peau et/ou des cheveux, notamment dans des compositions destinées à être rincées. Les compositions cosmétiques d'intérêt peuvent notamment comprendre au moins un
35 tensioactif, comme un tensioactif anionique, amphotère, cationique et/ou non ionique. A titre de compositions on cite notamment les crèmes, laits ou lotions non rincées destinées à être appliquées sur la peau, les compositions de protection solaire, les

compositions de teinture des cheveux, les shampooings, les après shampooings, les gels-douche, les nettoyants pour le visage.

Les microgels de l'invention peuvent notamment être utilisés dans des compositions d'exploitation de gisement de pétrole et/ou de gaz. Il peut notamment s'agir de fluides de forage, de fluides de complétion, de fluides de stimulations, de fluides de fracturations, de compositions de production, de composition de récupération assistée du pétrole.

D'autres détails ou avantages de l'invention pourront apparaître au vue des exemples qui suivent, sans caractère limitatif.

EXEMPLES

Dans les exemples donnés ci-dessous, les réactions de polymérisation sont effectuées sous léger balayage d'argon dans de simples appareillages en verre immergés dans un bain d'huile préchauffé à 70°C. Comme générateurs de radicaux libres, on utilise le 4, 4'-azobis- de l'acide 4-cyanopentanoïque (ACP) ou 2,2'-azobis(2-méthylpropionamidine)dihydrochloride (V50). Le réticulant utilisé dans les exemples suivant est le N,N'-méthylène-(bis) acrylamide (MBA). Le monomère cationique utilisé ci-dessous est l'APTAC. Dans toutes les synthèses ci-dessous on utilise une solution à 75 % massique d'APTAC dans l'eau. Le monomère hydrophile neutre utilisé ci-dessous est l'acrylamide (AM), et pour des raisons de toxicité il est manipulé à partir des solutions aqueuses.

La conversion du polymère de première génération est évaluée par l'analyse des (co)polymères en chromatographie d'exclusion stérique (CES), ou par chromatographie gaz (CG) des monomères résiduels, ou par chromatographie liquide à haute performance (CLHP). Les masses molaires moyennes en poids M_w absolues (g.mol^{-1}) sont mesurées par CES MALS. La distribution des masses molaires est évaluée par l'indice de polymolécularité (I_p) correspondant au rapport de la masse molaire moyenne en poids et de la masse molaire moyenne en nombre ($I_p = M_w/M_n$).

Ces exemples montrent que la masse molaire moyenne en nombre des microgels issus de la polymérisation radicalaire des monomères éthyléniquement insaturés est notamment déterminée par le rapport molaire initial entre le monomère et l'agent de control. La détection UV à 290 nm en chromatographie CES nous renseigne sur la présence du fragment d'agent de control au bout des chaînes polymères, caractéristique du caractère contrôlé de la polymérisation.

Abréviations:

APTAC = acrylate chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium

MBA = N,N'-méthylènebisacrylamide

AM = Acrylamide

Xant= xanthate de type $\text{EtOC(=S)SCH(CH}_3\text{)COOCH}_3$

5 ACP = 4, 4'-azobis- de l'acide 4-cyanopentanoïque

V50 = 2,2'azobis(2-méthylpropionamidine)dihydrochloride

Exemple 1 – Préparation d'un microgel APTAC/MBA

10 Dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant, on ajoute 0,190 g ($9,135 \times 10^{-4}$ mol) du xanthate $\text{EtOC(=S)SCH(CH}_3\text{)COOCH}_3$, 7 g d'éthanol, 7,83g d'eau déionisée, 4,672g ($1,70 \times 10^{-2}$ mol) d'APTAC, 0,334 g ($2,20 \times 10^{-3}$ mol) de MBA,. Le mélange réactionnel est porté à 65 °C. A cette température 0,023 g ($8,48 \times 10^{-5}$ mol) de V50 sont ajoutés en une fois. La réaction est prolongée pendant 5h.

15 $M_n = 15700$ (CES MALS); $M_w = 50000$ (CES MALS); $I_p = 3,2$; Conversion des monomères (CLHP) >99%.

Exemple 2 – Préparation d'un microgel APTAC/AM/MBA

20 Dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant, on ajoute 0,827 g ($3,98 \times 10^{-3}$ mol) du xanthate $\text{EtOC(=S)SCH(CH}_3\text{)COOCH}_3$, 21 g d'éthanol, 21g d'eau déionisée, 7,097g ($2,58 \times 10^{-2}$ mol) d'APTAC, 8,55g ($6,02 \times 10^{-2}$ mol) d'Am, 1,478 g ($9,66 \times 10^{-3}$ mol) de MBA,. Le mélange réactionnel est porté à 65 °C. A cette température 0,108 g ($3,98 \times 10^{-4}$ mol) de V50 sont ajoutés en une fois. La réaction-est prolongée pendant 5h.

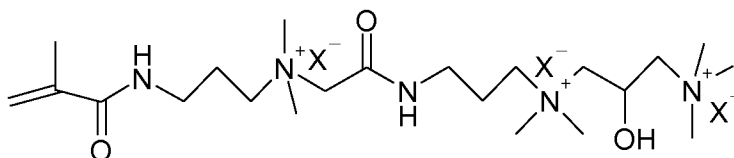
(CES MALS) $M_n = 2075$, $M_w = 104590$, $I_p 50,4$. Conversion des monomères (CLHP) >98%.

REVENDICATIONS

1. Microgel polymérique réticulé chimiquement présentant un cœur C comprenant:
- des unités réticulantes R dérivant d'un monomère R réticulant comprenant au moins
 - 5 deux groupes polymérisables, et
 - des unités de cœur C dérivant d'au moins un monomère C comprenant un seul groupe polymérisable, comprenant :
 - des unités cationiques ou potentiellement cationiques C_{cat} dérivant d'au moins un monomère C_{cat} cationique ou potentiellement cationique, et
 - 10 - éventuellement des unités neutres C_N , hydrophiles ou hydrophobes dérivant d'au moins un monomère C_N neutre hydrophile ou hydrophobe,
- le microgel étant différent d'un copolymère étoile comprenant des branches macromoléculaires en périphérie du cœur.
- 15 2. Microgel selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par un procédé mettant en œuvre un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée.
3. Microgel selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les unités réticulantes R sont des unités dérivant d'un monomère diéthyléniquement insaturé ou
- 20 triéthyléniquement insaturé.
4. Microgel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le microgel est obtenu par polymérisation, de préférence par polymérisation radicalaire contrôlée, d'un mélange de monomères comprenant:
- 25 - au moins un monomère R réticulant comprenant au moins deux groupes polymérisables, de préférence un monomère multiéthyléniquement insaturé, et
 - au moins un monomère C comprenant un seul groupe polymérisable, de préférence un monomère monoéthyléniquement insaturé, comprenant :
 - au moins un monomère C_{cat} cationique ou potentiellement cationique, et
 - 30 - éventuellement un monomère C_N neutre hydrophile ou hydrophobe.
5. Microgel selon la revendication 4, caractérisé en ce que le rapport molaire entre le(s) monomère(s) C et le monomère R réticulant est supérieur ou égal à 1.
- 35 6. Microgel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend des unités neutres hydrophiles C_{Nphile} dérivant d'un monomère neutre hydrophile C_{Nphile} .

7. Microgel selon la revendication 6, caractérisé en ce que le rapport en moles entre les unités C_{cat} et les unités C_{Nphile} est compris entre 1/99 et 50/50.

- 5 8. Microgel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités cationiques ou potentiellement cationiques C_{cat} sont des unités dérivant de monomères C_{cat} choisis parmi les monomères suivants:
- le N,N-diméthylaminométhyl -acrylamide ou -méthacrylamide,
 - le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide,
 - 10 - le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide,
 - le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
 - le 2(diméthyl amino)éthyl acrylate (ADAM),
 - le 2(diméthyl amino)éthyl méthacrylate (DMAM ou MADAM),
 - le 3(diméthyl amino)propyl méthacrylate, le 2(tertiobutylamino)éthyl méthacrylate,
 - 15 - le 2(dipentylamino)éthyl méthacrylate,
 - le 2(diéthylamino)éthyl méthacrylate
 - les vinylpyridines
 - la vinyl amine
 - les vinylimidazolines
 - 20 - le chlorure de triméthylammoniumpropylméthacrylate,
 - le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide,
 - le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide,
 - le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MAPTA MeS),
 - le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC),
 - 25 - le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC),
 - le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium,
 - les sels d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium (ADAMQUAT),
 - le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium ;
 - 30 - le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;
 - le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) triméthylammonium (DIQUAT) ;
 - le monomère de formule



où X^- est un anion, de préférence chlorure ou méthylsulfate.

9. Microgel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités éventuelles cationiques neutres C_N sont des unités neutres hydrophiles C_{Nphile} dérivant de monomères C_{Nphile} choisis parmi les monomères suivants:
- les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle,
 - l'acrylamide,
 - le méthacrylamide,
 - l'alcool vinylique,
 - 10 - la vinylpyrrolidone,
 - le vinylcaprolactame.

10. Microgel selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est compris dans un milieu aqueux.

15

11. Procédé de préparation d'un microgel selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape de polymérisation radicalaire contrôlée, d'un mélange de monomères comprenant:
- au moins un monomère R réticulant multiéthyléniquement insaturé, et
 - 20 - au moins un monomère C monoéthyléniquement insaturé, comprenant:
 - au moins un monomère C_{cat} cationique ou potentiellement cationique, et
 - éventuellement un monomère C_N neutre hydrophile ou hydrophobe,

le procédé ne comprenant pas d'étape subséquente de polymérisation pouvant mener à la formation de branches macromoléculaires en périphérie.

25

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la polymérisation radicalaire contrôlée est effectuée par mise en présence des monomères, d'une source de radicaux libre et d'un agent de control.

- 30 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'agent de control est un agent présentant un groupe de control de formule $-S-CS-$.

14. Procédé selon l'une la revendication 13, caractérisé en ce que l'agent de control est un Xanthate présentant un groupe de formule $-S-CS-O-$.

35

15. Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que l'étape de polymérisation est opérée en milieu aqueux, alcoolique, ou hydro-alcoolique.