

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 05.09.01.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.03.03 Bulletin 03/10.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

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

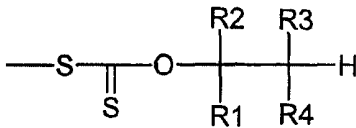
72) Inventeur(s) : WILCZEWSKA ZOFIA AGNIESZKA, DESTARAC MATHIAS, ZARD SAMIR, KALAI CHAKIB, MIGNANI GERARD et ADAM HERVE.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

54) PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A FONCTIONS THIOLS.

57) La présente invention concerne un procédé de préparation de polymères présentant au moins une fonction thiol, qui comprend la pyrolyse d'au moins un polymère présentant au moins une fonction de formule (1) suivante:



dans laquelle R1, R2, R3 et R4 sont tels que définis dans la description.



La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation de polymères présentant des extrémités thiols à partir de polymères à architecture contrôlée porteurs de fonctions xanthate particulières, notamment issus d'un procédé de polymérisation radicalaire vivante ou contrôlée.

Les polymères présentant des extrémités thiols peuvent trouver de nombreux domaines d'applications. Ainsi, en cosmétique, ils peuvent être utilisés dans le domaine capillaire (tel que, dans le domaine des permanentes pour les cheveux). Ils peuvent également être utilisés pour générer des couches organisées de polymères sur des substrats métalliques nobles, tels que l'or. En outre, compte tenu de la réactivité des fonctions thiols, les polymères ainsi obtenus permettent d'accéder à d'autres composés polymères, notamment par substitution nucléophile ou par addition radicalaire de ces fonctions.

Les polymères à architecture contrôlée peuvent être des polymères (homopolymères) ou des copolymères (statistiques, diblocs, triblocs, greffés ou en étoile, ou hyperramifiés). De façon plus spécifique, au sens de l'invention, on entend par "polymère à architecture contrôlée" un polymère à base de deux ou plusieurs monomères présentant un agencement contrôlé de ces différentes unités monomères le constituant.

Les polymères à architecture contrôlée sont habituellement préparés par polymérisation ionique vivante. Ce type de polymérisation présente l'inconvénient de ne permettre la polymérisation que de certains types de monomères apolaires, notamment le styrène et le butadiène, et de requérir un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures souvent inférieures à l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites, d'où des contraintes de mise en œuvre sévères.

La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en œuvre facilement sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures égales ou supérieures à l'ambiante. Cependant, jusqu'à

récemment, il n'existait pas de procédé de polymérisation radicalaire permettant d'obtenir des polymères à architecture contrôlée, en particulier des copolymères à blocs. Depuis peu, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante"
5 (Matyjaszewski, K., Ed. *Controlled Radical Polymerization*; ACS Symposium Series 685; American Chemical Society: Washington, DC, 1998, et ACS Symposium Series 768, 2001). Dans ces systèmes, des réactions de terminaison ou de transfert réversible permettent de maintenir les extrémités actives tout au long de la polymérisation, donnant par conséquent accès à divers polymères à
10 architecture contrôlée.

La polymérisation radicalaire contrôlée présente idéalement les aspects distinctifs suivants :

1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :
15 - une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,
- une distribution des masses resserrée,
3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,
4. la possibilité de préparer des copolymères à blocs.

20 Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de réactivation des chaînes en radical est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai (i.e. la vitesse de réactivation des chaînes en radical est inférieure à la vitesse de propagation) et les conditions 1 et 2 ne sont pas observées,
25 néanmoins, il est toujours possible de préparer des copolymères à blocs.

Récemment, des procédés de polymérisation radicalaire vivante par transfert réversible par addition-fragmentation ont été développés. Ce type particulier de polymérisation constitue une des technologies les plus appropriées pour synthétiser des copolymères à blocs par voie radicalaire. Dans ce cadre, les
30 xanthates RSC=SOR' ont été utilisés à titre d'agents de transfert dans les demandes de brevets WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/042312 de la

société Rhodia Chimie pour synthétiser des polymères à architecture contrôlée. Un procédé de préparation par polymérisation radicalaire sous activation thermique de copolymères hybrides silicones et organiques a également été décrit dans la demande de brevet français FR 00 09722 déposée par la
5 demanderesse le 25 juillet 2000. Ces copolymères hybrides sont préparés à partir d'un précurseur silicone présentant des fonctions réactives, notamment de type xanthate, d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé organique et d'un initiateur de polymérisation radicalaire. Il a été aussi décrit dans la demande de brevet français n° 01 05144 déposée par la demanderesse le 13 avril 2001 un
10 procédé de préparation de polymères en forme d'étoiles qui comprend une étape de polymérisation radicalaire d'une composition comprenant : au moins un monomère réticulant, une source de radicaux libres et au moins un polymère de première génération. Ce polymère de première génération est lui-même obtenu par un procédé comprenant une étape de polymérisation radicalaire faisant réagir
15 au moins un monomère réticulant, une source de radicaux libres et au moins un agent de transfert, notamment les xanthates de formule $RSC=SOR'$, tels que décrits dans les demandes de brevets WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/042312.

20 Cependant, malgré les avantages apportés par ces procédés de polymérisation radicalaire vivante, les polymères ainsi préparés présentent des extrémités réactives, telles que notamment des fonctions xanthate, qui sont fragiles, car hydrolysables en milieu basique. Ils sont donc susceptibles de libérer des sous-produits soufrés, de bas poids moléculaires, malodorants, et/ou
25 toxiques pour l'environnement et l'être humain.

Dans la suite de la description, le terme polymère est utilisé pour décrire des homopolymères ou des copolymères, sauf indication contraire.

30 De plus, on entend par polymère à blocs un copolymère comprenant au moins deux enchaînements successifs de blocs d'unités monomères de constitutions chimiques différentes. Les blocs peuvent être constitués d'un

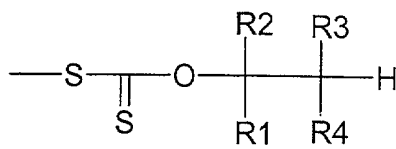
homopolymère ou d'un polymère obtenu à partir d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés. Dans ce cas, le bloc peut être un copolymère statistique. Le copolymère à blocs peut comprendre deux blocs constitués, chacun, de copolymères statistiques. Dans ce cas, les monomères

5 éthyléniquement insaturés sont tels que les blocs obtenus sont de natures différentes. Par natures différentes, on entend des blocs constitués de monomères de types différents, mais aussi des blocs constitués de monomères de même type mais dans des quantités différentes.

10 Un but de la présente invention est de proposer un procédé simple de mise en œuvre, mais efficace, permettant de retirer les fonctions xanthates portées par des polymères, généralement obtenus par polymérisation radicalaire.

Un autre but de l'invention est de proposer une nouvelle voie d'accès à des polymères à fonctions thiol.

15 Ces buts et d'autres qui apparaîtront à la lecture de la description sont atteints par la présente invention qui concerne un procédé de préparation de polymères présentant au moins une fonction thiol, qui comprend la pyrolyse d'au moins un polymère présentant au moins une fonction de formule (1) suivante :



(1)

20 formule (1) dans laquelle R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, cycloalkyle ou hétérocycloalkyle, saturé ou non,

25 aromatique, ou une chaîne polymère, R1 et R4 ou R1 et R2 pouvant former ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle.

La température de pyrolyse mise en œuvre dans le procédé selon l'invention dépend dans une large mesure de la nature chimique des radicaux R1,

R2, R3 et R4. Cette température de pyrolyse est choisie de telle sorte qu'il y ait transformation de la fonction de formule (1) présentée par les polymères mis en œuvre en une fonction thiol et de produire du sulfure de carbonyle, de formule COS, et un composé oléfinique de formule (2) suivante : $R_1R_2=R_3R_4$. Ainsi, il est à la portée de l'homme du métier de définir les conditions de polymérisation de telle sorte que la réaction de pyrolyse n'ait pas lieu lors de cette polymérisation. Pour donner un ordre de grandeur, la température de pyrolyse est généralement comprise entre 20 et 200°C, de préférence entre 100 et 180°C, plus particulièrement entre 130 et 160°C.

10 La pyrolyse selon l'invention est généralement mise en œuvre à pression atmosphérique.

La pyrolyse selon l'invention est généralement mise en œuvre sur un polymère qui est en solution, en émulsion (sous forme de latex), solide ou à l'état fondu.

15 Ainsi, lorsqu'elle est mise en œuvre sur un polymère qui est en solution, le solvant est de préférence un solvant présentant une température d'ébullition supérieure ou égale à la température de pyrolyse. On peut notamment citer l'eau, un solvant organique, tel que notamment le 1,2-dichlorobenzène.

20 Les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle ou alcyne éventuellement substitués présentent généralement 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 12, et plus préférentiellement 1 à 9 atomes de carbone. Ils peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être également substitués par des atomes d'oxygène, sous forme notamment d'esters, des atomes de soufre ou d'azote.

25 Parmi les radicaux alkyle, on peut notamment citer le radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, isopropyle, tert-butyle, hexyle, octyle, decyle ou dodécyle. On préfère les radicaux méthyle ou éthyle.

Les groupes alcynes sont des radicaux généralement de 2 à 10 atomes de carbone, ils présentent au moins une insaturation acétylénique, tel que le radical acétylényle.

30 Le groupe acyle est un radical présentant généralement de 1 à 20 atomes de carbone avec un groupement carbonyle.

Parmi les radicaux aryle, on peut notamment citer le radical phényle, éventuellement substitué notamment par une fonction nitro ou hydroxyle.

Parmi les radicaux aralkyle, on peut notamment citer le radical benzyle ou phénéthyle, éventuellement substitué notamment par une fonction nitro ou hydroxyle.

Le radical cycloalkyle (C_3-C_8) est un radical hydrocarboné cyclique, tel que notamment le cyclopropyle, cyclopentyle ou cyclohexyle. De préférence, lorsque R1 et R4 ou R1 et R2 forment un cycloalkyle, celui-ci est le cyclohexyle.

Le radical hétérocycloalkyle est un radical cycloalkyle tel que défini ci-dessus contenant, à la place d'un ou plusieurs atomes de carbone du cycle, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O et S.

Parmi les radicaux hétérocycloalkyle, on peut donc notamment citer le radical pipéridyle, pyrazolidinyle, pipérazinyle et morpholinyle.

Lorsque R1, R2, R3 ou R4 est une chaîne polymère, cette chaîne polymère peut être issue d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou issue d'une polycondensation.

R1, R2, R3 et R4 sont de préférence choisis de telle manière que l'élimination du composé oléfinique de formule (2) produit, indiqué ci-dessus, notamment par évaporation ou entraînement à la vapeur, soit rendue plus facile.

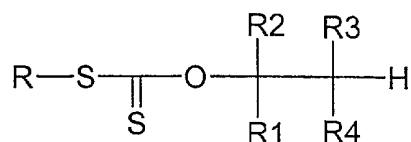
De préférence, R1, R2, R3 et R4 représentent des groupes choisis parmi : l'atome d'hydrogène, le radical méthyle, éthyle et le radical cyclohexyle pour R1 et R4 ou R1 et R2.

Le polymère présentant au moins une fonction de formule (1) mis en œuvre dans le procédé de la présente invention est de préférence un polymère organique, un polymère de type silicone ou un copolymère hybride d'une part formé par un polymère de type silicone et d'autre part par un polymère organique.

Ces polymères peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire et/ou ionique. En effet, même s'il s'est agi au départ de retirer des fonctions réactives obtenues lors de procédé de synthèse de polymères par la voie radicalaire, il s'avère que le procédé selon l'invention s'applique également à des polymères tels que les polymères siliconés présentant au moins une fonction de formule (1).

Selon un mode particulier de réalisation, pour présenter au moins une extrémité de formule (1), les polymères utilisés dans présente invention ont été obtenus par un procédé, tel que décrit dans l'une des demandes de brevets WO 98/58974 et WO 00/75207 de la société Rhodia Chimie, mettant en oeuvre au

5 moins un composé xanthate de formule (2) suivante :



(2)

dans laquelle R, R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents, ont les significations données pour R1, R2, R3 et R4 et spécifiées ci-dessus.

10

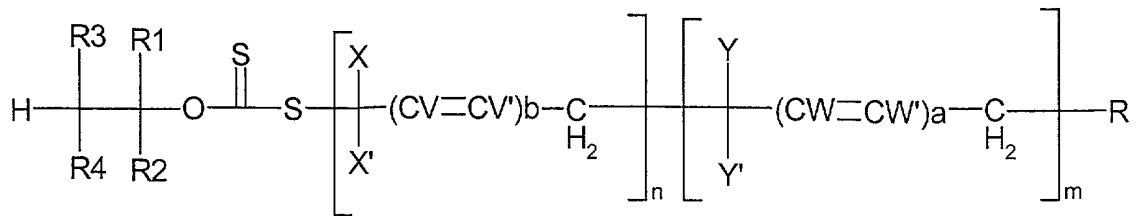
Ainsi, les polymères utilisés dans le procédé de l'invention peuvent être par exemple des polymères issus d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée réalisée par mise en contact d'un ou plusieurs monomère(s) éthyléniquement insaturé(s), d'au moins une source de radicaux libres et d'au

15 moins un agent de transfert réversible de type xanthate de formule (2). De façon plus spécifique, les polymères organiques vivants utilisés dans le procédé de l'invention peuvent être des polymères séquencés issus d'un procédé de copolymérisation comportant N étapes successives de polymérisations radicalaires (N étant supérieur ou égale à 2), la première de ces étapes étant une

20 polymérisation radicalaire contrôlée réalisée par mise en contact d'un ou plusieurs monomère(s) éthyléniquement insaturé(s), d'au moins une source de radicaux libres et d'au moins un agent de transfert réversible du type précité, et les (N-1) étapes suivantes étant des polymérisations radicalaires contrôlées réalisées par mise en contact d'un ou plusieurs monomère(s) éthyléniquement

25 insaturé(s) différents de ceux de l'étape précédente, d'au moins une source de radicaux libres et de la composition de polymère vivante issue de l'étape précédente.

Par exemple, lorsque N est égal à 2, le polymère utilisé dans présente invention peut être un polymère de formule (1) suivante :



(I)

5 , avec

- m et n, identiques ou différentes, supérieurs ou égaux à 1, de préférence supérieurs à 6, et de préférence inférieurs à 500, l'un des deux (m ou n) pouvant être égal à 0, lorsque m ou n > 1 les motifs unitaires répétitifs d'indice m ou n respectivement sont différents ou
10 avantageusement identiques,
- R, R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents, ont les significations données ci-dessus pour R1, R2, R3 et R4,
- V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,
- 15 - X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R₅, OR₅, O₂COR₅, NHCOH, OH, NH₂, NHR₅, N(R₅)₂, (R₅)₂N⁺O⁻, NHCOR₅, CO₂H, CO₂R₅, CN, CONH₂, CONHR₅ ou CON(R₅)₂, dans lesquels R₅ est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkylaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et
20 éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique, et
- a et b sont 0 ou 1.

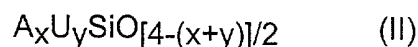
Le polymère présentant au moins une fonction de formule (1) mis en œuvre dans la présente invention peut correspondre à un polymère en forme
25 d'étoiles. Ainsi, celui-ci peut être obtenu par un procédé tel que décrit dans la demande de brevet français n° 01 05144 déposée par la demanderesse le 13 avril 2001. Ce procédé comprend une étape de polymérisation radicalaire d'une

composition comprenant : au moins un monomère réticulant, une source de radicaux libres et au moins un polymère de première génération. Ce polymère de première génération est lui-même obtenu par un procédé comprenant une étape de polymérisation radicalaire faisant réagir au moins un monomère éthyléniquement insaturé, une source de radicaux libres et au moins un composé xanthate de formule (2) tel que précédemment décrit.

Les monomères réticulants sont 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 insaturations éthyléniques.

Ainsi, on peut notamment citer les dérivés acryliques, méthacryliques, acrylamido, méthacrylamido, ester vinylique, éther vinylique, diénique, styrénique, alpha-méthyl styrénique et allylique. Comme monomères réticulants, on préfère le N,N'-méthylènebisacrylamide, le divinylbenzène et le diacrylate d'éthylène glycol.

Le polymère présentant au moins une fonction de formule (1) mis en œuvre dans la présente invention peut correspondre, selon un autre mode de réalisation, à des copolymères hybrides silicones et organiques comprenant des motifs (II) :



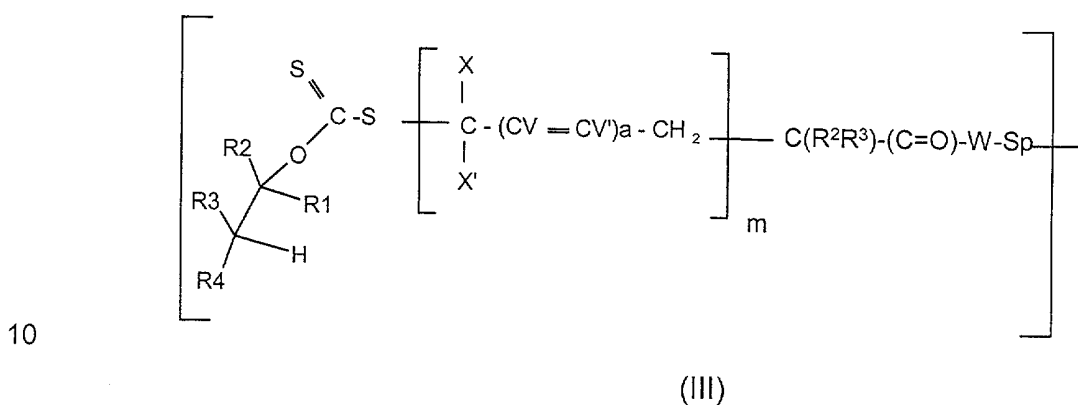
dans lesquels:

- x est égal à 0, 1, 2 ou 3, y est égal à 0, 1, 2 ou 3 avec $2 \leq (x+y) \leq 3$ et y est différent de 0 pour au moins un des motifs du copolymère hybride,

• les symboles A, identiques ou différents, représentent :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 3 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

- 5
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
 - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,
- les symboles U, identiques ou différents, représentent (III):



dans lequel :

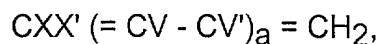
- 15
- R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents, ont la signification donnée ci-dessus,
 - V et V', identiques ou différents, ont les significations données ci-dessus,
 - X et X', identiques ou différents, ont les significations données ci-dessus,
 - R² et R³, identiques ou différents, représentent :
- 20
- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué et/ou aromatique,
 - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,

- 5 - un atome d'hydrogène, des groupes : alkoxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle ($-\text{COOR}^5$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}^5$), carbamoyle ($-\text{CONR}^5_2$), cyano ($-\text{CN}$), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}^5_2$), halogène, allyle, époxy, alkoxy ($-\text{OR}^5$), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R^5 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,
- 10 - les radicaux (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués avantageusement par: des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués, ou des groupes : alkoxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle ($-\text{COOR}^5$), carboxy ($-\text{COOH}$), acyloxy ($-\text{O}_2\text{CR}^5$), carbamoyle ($-\text{CONR}^5_2$), cyano ($-\text{CN}$), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy ($-\text{OH}$), amino ($-\text{NR}^5_2$), halogène, allyle, époxy, alkoxy ($-\text{OR}^5$), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R^5 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,
- 15 - W, identiques ou différents, représentent un radical divalent choisi parmi $-\text{O}-$, $-\text{NR}_5-$, $-\text{NH}-$, $-\text{S}-$, R_5 ayant la signification donnée ci-dessus,
- 20 - Sp, identiques ou différents, représentent une rotule constituée d'un radical divalent organique de formule $-(\text{CH}_2)_{x'}$ dans lequel x' est compris entre 1 et 20, ce radical pouvant être substitué et/ou contenir au moins un hétéroatome,
- 25
- 30

- a = 0 ou 1,
- m ≥ 1, et lorsque m > 1 les motifs unitaires répétitifs d'indice m sont identiques ou différents, m étant de préférence inférieur à 500.

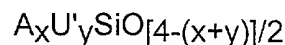
5 Ces copolymères hybrides peuvent être obtenus par le procédé dans lequel on met en contact :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé de formule (IV):



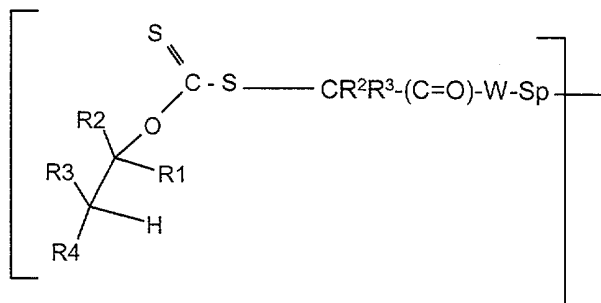
- un composé silicone précurseur comprenant des motifs, identiques ou différents, de formule (V):

10



dans lequel :

- A, x et y correspondent aux valeurs données précédemment,
- et le radical monovalent U' est selon la formule suivante (VI) :



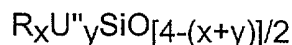
15

- et un initiateur de polymérisation radicalaire.

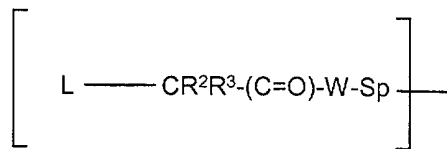
Le composé silicone précurseur de formule générale (V) utilisé au sein du procédé de préparation de ces copolymères hybrides peut être obtenu par

20 réaction :

- (i) d'une silicone comprenant des motifs de formule (VII) :



où le radical monovalent U'' est selon la formule suivante (VIII):

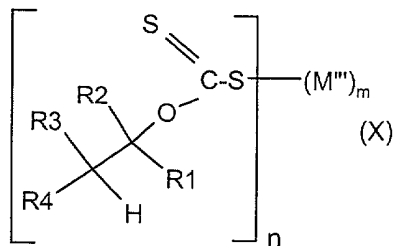
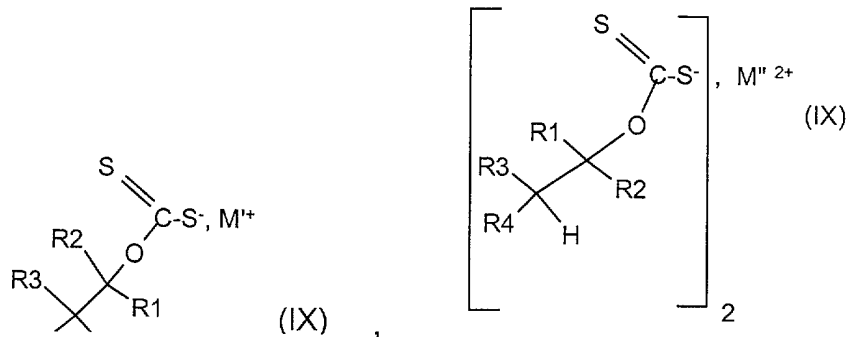


dans laquelle :

- R^2 , R^3 , W et Sp sont de définitions identiques à celles données précédemment,

5 - L est un groupement électrofuge, par exemples : Br , Cl , I , OTs , OMs , $(\text{C}_6\text{H}_5) - (\text{C}=\text{O}) - \text{O}^-$, $(\text{CH}_3) - (\text{C}=\text{O}) - \text{O}^-$, $(\text{CF}_3) - (\text{C}=\text{O}) - \text{O}^-$.

(ii) avec un composé choisi parmi ceux de formules générales suivantes (IX), (X) ou (XI) :



10 et

dans lesquelles :

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, ont la signification donnée ci-dessus,

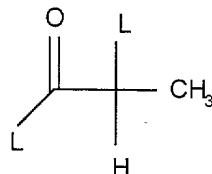
- M'^+ représente K^+ , Na^+ , NR_4^+ , ou PR_4^+ R étant de définition similaire à celle donnée pour R de la formule (I),

15

- M'^{2+} représente un métal alcalino-terreux tels que Ca^{2+} , Ba^{2+} et Sr^{2+} ,

- M''' représente Zn, Cd, m est égal à 1 ou 2, n est égal à 1, 2, 3 ou 4 et de préférence m est égal à 1 et n est égal à 2.

Cette silicone de formule (VII) peut être notamment obtenue à partir (i) d'une
 5 silicone comprenant des motifs de formule (XII) : $R_xU'''_ySiO_{[4-(x+y)]/2}$ où le radical monovalent U''' est de formule (XIII) : -Sp-WH et (ii) d'un composé de formule :



10

Outre des copolymères hybrides comprenant un seul segment organique, les polymères utilisés dans le procédé selon l'invention peuvent correspondre à des polymères hybrides porteurs de groupements organiques à blocs (c'est à dire multiblocs). Pour cela, leur procédé de préparation consiste à répéter la mise en
 15 œuvre du procédé de préparation précédemment décrit en utilisant :

- des monomères éthyléniquement insaturés différents de la mise en œuvre précédente, et

- à la place du composé silicone précurseur (V), le copolymère hybride comprenant des motifs (II) à blocs issu de la mise en œuvre précédente.

20

Selon ce procédé de préparation de copolymères multiblocs, lorsque l'on souhaite obtenir des copolymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne
 25 commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

Ces copolymères hybrides ont été décrits dans la demande de brevet français FR 00 09722 déposée par la demanderesse le 25 juillet 2000.

Tel que mentionné précédemment, le polymère présentant au moins une fonction de formule (1) peut correspondre, selon un autre mode de réalisation, à un polymère de type silicone. Dans ce cas, le polymère de type silicone est de formule générale (V), tel que décrit ci-dessus.

5 Les monomères éthyléniquement insaturés mentionnés antérieurement sont plus spécifiquement selon l'invention les monomères choisis parmi le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques, les nitriles vinyliques, les esters vinyliques et les amides des acides carboxyliques insaturés.

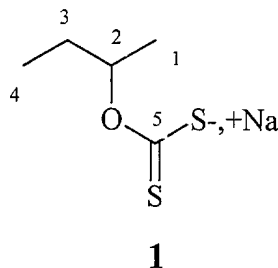
10

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES :

15 **Exemple 1 :**

- Synthèse du sel de sodium de l'acide O-(2-propyl)xanthique



20 1 équivalent de 2-propanol est additionné goutte à goutte, à 0°C, sur une solution (1 M) de 1,1 équivalent de NaH dans le THF. 4 équivalents de CS₂ sont ajoutés, et le milieu réactionnel est agité 1 nuit à température ambiante.

Le THF est ensuite évaporé, 1 litre d'éther de pétrole est ensuite additionné pour laver le solide obtenu, par filtration. Le solide est ensuite séché sous vide.

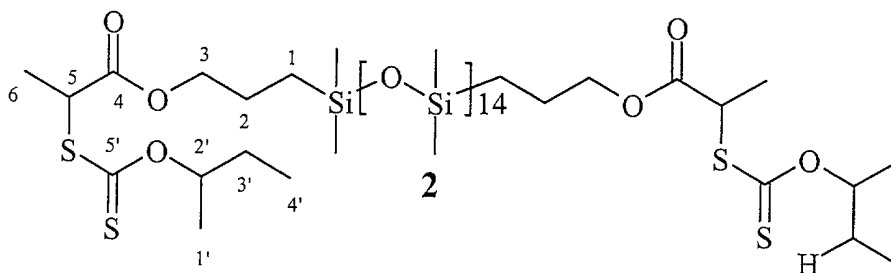
25

RMN ¹H

5, 45 ppm (sext. 1H(2)); 1,84 et 1,62 ppm (mult. 2x1H(3)); 1,32 ppm (doub. 2H(1)); 0,93 ppm (trip. 3H(4))

5 **RMN ¹³C**

208,0 ppm C(5); 81,5 ppm C(2); 28,8 ppm C(3); 19,0 ppm C(1); 10,0 ppm C(4)

10 **- Synthèse d'une huile silicone (polydiméthylsiloxane, DP_n=14) α,ω-bis[O-(2-propyl)]xanthate**

15 A une solution de 10 g d'huile silicone α,ω-hydroxylée (polydiméthylsiloxane, DP_n=14) (1 équivalent) et de 2,6 g (4 équivalents) de pyridine dans de l'éther (200 ml), est additionné goutte à goutte et à température ambiante, 1,9 ml (2,4 équivalents) de bromure de 2-bromo-propionyle.

Après une nuit d'agitation à température ambiante, 50 ml d'eau sont additionnés au mélange réactionnel. La phase aqueuse est ensuite extraite par 2 x 100 ml d'acétate d'éthyle.

20 Les phases organiques réunies sont ensuite lavées successivement par une solution aqueuse de NaOH (1 M), une solution aqueuse HCl 10 %, de l'eau et de la saumure, puis séchées sur du sulfate de magnésium. Les solvants sont ensuite évaporés. Le produit brut obtenu est ensuite chromatographié sur colonne de silice (heptane 9 / éther 1) pour donner 11 g d'huile silicone bromé.

25 1 g de l'huile silicone bromé est additionné à une solution de 0,5 g de xanthate **1** (4 éq.) en solution dans 10 ml de CH₃CN. Le mélange réactionnel est

agité durant toute 1 nuit à température ambiante. Le solvant est évaporé, de l'éther est ensuite ajouté, puis une filtration est effectuée pour éliminer l'excès de sel de xanthate et le sel de sodium formé. Sur le spectre du produit brut obtenu, le brome est déplacé totalement par le sel de xanthate.

5

RMN ¹H

5,56 ppm (sext. 2H(2')); 4,32 ppm (quad. 2H(5)); 4,06 ppm (trip. 4H(3)); 1,6 à 1,8 ppm (mult. 8H(2, 3')); 1,51 ppm (doub. 6H(6)); 1,30 ppm (mult. 6H(1')); 0,90 ppm (trip. 6H(4')); 0,52 ppm (mult. 4H(1)); 0,1 ppm (mult. SiMe₃)

10

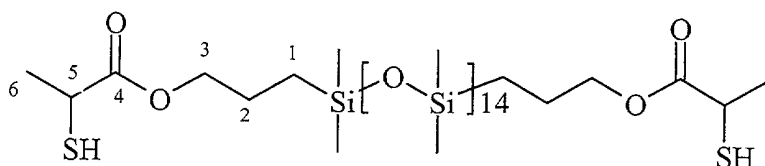
RMN ¹³C

211,5 ppm C(5'); 171,4 ppm C(4); 82,7 ppm C(2'); 68,1 ppm C(3); 46,9 ppm C(5); 28,5 ppm C(3'); 22,6 ppm C(2); 18,7, 17,0 et 9,6 ppm C(1'), C(4') et C(6); 14,2 ppm C(1); 1,0 et 0,1 ppm (Si-CH₃).

15

- Synthèse de l'huile PDMS (polydiméthylsiloxane, DPn=14) α,ω-bisthiol

20

**3**

0,2 g de silicone portant la fonction xanthate **2** est mis en solution dans 1 ml de chlorobenzène, puis mis à reflux. Après 2 heures d'agitation, peu de changement est observé.

25

En solution dans le dichloro-benzène, les 0,2 g de silicone **2** sont mis à reflux durant 2 heures.

Le solvant est ensuite évaporé avec les produits d'élimination, pour donner un produit brut où les signaux caractéristiques de la fonction xanthate ne sont plus observés par RMN ^1H et ^{13}C .

Par contre, on observe toujours par RMN ^1H , 1 signal à 3,5 ppm, qui devrait correspondre au H(5). Le déplacement chimique du carbone correspondant en ^{13}C , nous confirme la même chose.

RMN ^1H

4,09 ppm (trip dedoub. 4H(3)); 3,50 ppm (mult. 2H(5)); 1,72 ppm (mult. 4H(2));
10 1,50 ppm (doub. 6H(2)); 0,55 ppm (mult. 4H(1)); 0,1 ppm (mult. SiMe_3)

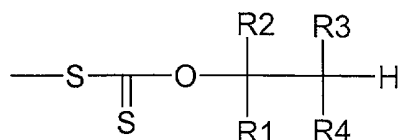
RMN ^{13}C

68,0 ppm C(3); 48,2 ppm C(5); 22,7 ppm C(2); 17,0 ppm C(6); 14,1 ppm C(1); 1,1
et 0,2 ppm (Si-CH_3).

15

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un polymère présentant au moins une fonction thiol, qui comprend la pyrolyse d'au moins un polymère présentant au moins une
5 fonction de formule (1) suivante :



(1)

10 formule (1) dans laquelle R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne, cycloalkyle ou hétérocycloalkyle, saturé ou non, aromatique, ou une chaîne polymère, R1 et R4 ou R1 et R2 pouvant former ensemble un cycloalkyle ou un hétérocycloalkyle.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de pyrolyse est comprise entre 20 et 200°C, de préférence entre 100 et 180°C, plus particulièrement entre 130 et 160°C.

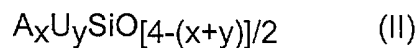
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la pyrolyse est réalisée sur un polymère en solution, en émulsion ou à l'état fondu.

20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau et un solvant organique, tel que notamment le 1,2-dichlorobenzène.

25 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que R1, R2, R3 et R4 représentent des groupes choisis parmi : l'atome d'hydrogène, le radical méthyle, éthyle et le radical cyclohexyle pour R1 et R4 ou R1 et R2.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère présentant au moins une fonction de formule (1) est un polymère

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes 1 à 6, caractérisé en ce que le polymère est un copolymère hybride silicone et organique comprenant des motifs (II) :



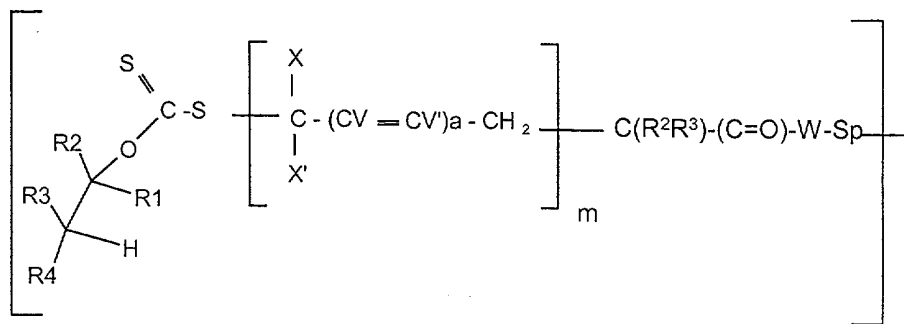
5 dans lesquels:

- x est égal à 0, 1, 2 ou 3, y est égal à 0, 1, 2 ou 3 avec $2 \leq (x+y) \leq 3$ et y est différent de 0 pour au moins un des motifs du copolymère hybride,

• les symboles A, identiques ou différents, représentent :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 3 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- 15 • un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle
- 20 par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,

• les symboles U, identiques ou différents, représentent (III):



(III)

dans lequel :

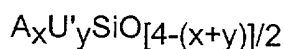
- 5
- R1, R2, R3 et R4, identiques ou différents, ont la signification donnée dans la revendication 1,
 - V et V', identiques ou différents, ont les significations données dans la revendication 6,
 - X et X', identiques ou différents, ont les significations données dans la revendication 6,
- 10
- R² et R³, identiques ou différents, représentent :
 - un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué et/ou aromatique,
- 15
- un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
 - un atome d'hydrogène, des groupes : alkoxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle (-COOR⁵), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR⁵), carbamoyle (-CONR⁵₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR⁵₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR⁵), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- 20
- 25

R^5 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,

- les radicaux (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués avantageusement par: des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués, ou des groupes : alkoxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle (-COOR⁵), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR⁵), carbamoyle (-CONR⁵₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR⁵₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR⁵), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R^5 , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,
- W, identiques ou différents, représentent un radical divalent choisi parmi -O-, -NR₅-, -NH-, -S-, R₅ ayant la signification donnée dans la revendication 4,
- Sp, identiques ou différents, représentent une rotule constituée d'un radical divalent organique de formule -(CH₂)_x- dans lequel x' est compris entre 1 et 20, ce radical pouvant être substitué et/ou contenir au moins un hétéroatome,
- a = 0 ou 1,
- m ≥ 1, et lorsque m > 1 les motifs unitaires répétitifs d'indice m sont identiques ou différents.

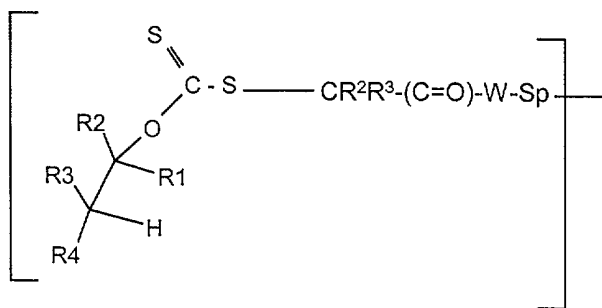
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le polymère présentant au moins une fonction de formule (1) est un polymère de type silicone de formule (V):

30



dans laquelle :

- A, x et y correspondent aux valeurs données à la revendication 8,
- et le radical monovalent U' est selon la formule suivante (VI) :



5

dans laquelle

- R¹, R², R³ et R⁴, identiques ou différents, ont la signification donnée dans la revendication 1,
- R² et R³, W et Sp, identiques ou différents, ont les significations données dans la revendication 8.

10

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce le polymère présentant au moins une fonction de formule (1) est un polymère en forme d'étoiles.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

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

FA 608946
FR 0111494

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	GB 1 508 699 A (CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED) 26 avril 1978 (1978-04-26) * revendication 1 *	1	C08G77/392 C08F8/00
A	US 3 914 214 A (TRIMNELL DONALD ET AL) 21 octobre 1975 (1975-10-21) * revendication 1 *	1	
A	GB 1 223 655 A (THE B.F. GOODRICH COMPANY) 3 mars 1971 (1971-03-03) * revendications 5,6 *	1	
A	FR 2 794 463 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 décembre 2000 (2000-12-08) * revendication 1 * * page 10, ligne 21 - page 11, ligne 25 * & WO 00 75207 A 14 décembre 2000 (2000-12-14)	1	
D,A	FR 2 802 208 A (RHONE POULENC CHIMIE) 15 juin 2001 (2001-06-15) * revendications 1-26 * & WO 01 42312 A 14 juin 2001 (2001-06-14)	1	
A	WO 98 58974 A (CHARMOT DOMINIQUE ;CORPART PASCALE (FR); MICHELET DANIEL (FR); ZAR) 30 décembre 1998 (1998-12-30) * revendication 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C08G C08F C08C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 mai 2002		Depijper, R	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0111494 FA 608946**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 06-05-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1508699	A	26-04-1978	CS	180898 B1	28-02-1978
			DE	2633299 A1	17-02-1977
			JP	52017590 A	09-02-1977
US 3914214	A	21-10-1975	US	B391184 I5	28-01-1975
GB 1223655	A	03-03-1971	BE	727928 A	16-07-1969
			DE	1906002 A1	18-09-1969
			FR	2001531 A5	26-09-1969
			NL	6902009 A	12-08-1969
FR 2794463	A	08-12-2000	FR	2794463 A1	08-12-2000
			AU	5409900 A	28-12-2000
			EP	1185570 A1	13-03-2002
			WO	0075207 A1	14-12-2000
FR 2802208	A	15-06-2001	FR	2802208 A1	15-06-2001
			AU	2685401 A	18-06-2001
			WO	0142312 A1	14-06-2001
WO 9858974	A	30-12-1998	FR	2764892 A1	24-12-1998
			AU	740771 B2	15-11-2001
			AU	8342598 A	04-01-1999
			BR	9810289 A	19-09-2000
			CN	1268958 T	04-10-2000
			EP	0991683 A1	12-04-2000
			WO	9858974 A1	30-12-1998
			HU	0002090 A2	28-10-2000
			NO	996389 A	23-02-2000
			PL	337608 A1	28-08-2000
			SK	174199 A3	12-06-2000
			US	6153705 A	28-11-2000
			ZA	9805450 A	06-01-1999