

(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
17 décembre 2009 (17.12.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/150367 A2

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 293/00 (2006.01) **C09J 153/00** (2006.01)
C08F 2/16 (2006.01) **A61K 8/81** (2006.01)
C08F 2/20 (2006.01) **A61Q 1/00** (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) **A61Q 5/00** (2006.01)
C07F 9/40 (2006.01) **A61Q 19/00** (2006.01)
C09D 153/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2009/050933

(22) Date de dépôt international :

19 mai 2009 (19.05.2009)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0853218 19 mai 2008 (19.05.2008) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :

ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris (FR). **UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS 6)** [FR/FR]; 4, place Jussieu, F-75252 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DIRE, Charlotte** [FR/FR]; 35, avenue de Verdun, F-92120 Montrouge (FR). **CHARLEUX, Bernadette** [FR/FR]; 13, rue du Lieutenant Heitz, F-94000 Vincennes (FR). **MAGNET, Stéphanie** [FR/FR]; Maison Cabet, F-64370 Morlanne (FR). **COUVREUR, Laurence** [FR/FR]; 44, rue Blanche, F-75009 Paris (FR).

(74) Mandataire : **ALBANI, Dalila**; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, MK, 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).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A POLYMER PARTICLE DISPERSION IN AN AQUEOUS MEDIUM

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE DISPERSION DE PARTICULES POLYMERIQUES EN MILIEU AQUEUX

(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing an aqueous dispersion of polymer particles in an aqueous medium using a living macro-primer requiring a re-priming temperature lower than 1000°C. The particles thus obtained can be used in the field of surface coatings.

(57) Abrégé : L'invention a trait à un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse de particules polymériques en milieu aqueux mettant en œuvre un macroamorceur vivant nécessitant une température de réamorçage inférieure à 1000°C. Application des particules obtenues au domaine des revêtements de surface.



WO 2009/150367 A2

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE DISPERSION DE PARTICULES POLYMERIQUES EN MILIEU AQUEUX

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse de particules polymériques, ce procédé présentant l'avantage de nécessiter des
5 températures n'excédant pas 100°C.

Les dispersions aqueuses de particules de polymères obtenues (intitulées également latex) peuvent être utilisées telles quelles ou bien sous forme sèche, après évaporation du milieu de dispersion, en tant qu'agents tensio-actifs ou stabilisants de suspensions de polymères en milieu aqueux, en tant qu'additifs pour des matrices
10 polymériques, en tant que dispersants de pigments organiques ou inorganiques ou encore de compatibilisants entre plusieurs matrices polymériques.

Les dispersions aqueuses de particules de polymères obtenues par ce procédé peuvent être également utilisées directement ou bien sous forme sèche, après évaporation du milieu de dispersion, comme liants ou comme bases de formulations
15 d'adhésifs ou de revêtements de surface tels que des peintures, des revêtements textile, des revêtements cuir, des revêtements de non-tissé, des revêtements papier ou encore dans des formulations cosmétiques.

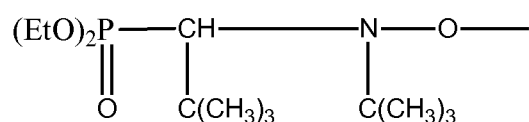
Enfin, les particules de polymères obtenues en dispersion ou après séchage peuvent également être utilisées comme semence de polymérisation, à savoir que le
20 polymère en suspension peut être réengagé dans une autre étape de polymérisation en milieu dispersé, par exemple, en présence de monomères hydrophobes, les dispersions résultantes pouvant être utilisées comme liants ou comme bases pour des formulations d'adhésifs, de revêtements de surface tels que des peintures, des vernis, des revêtements pour textile, pour cuir, pour non-tissé, pour papier ou encore dans des
25 formulations cosmétiques.

Dans la cosmétique, les dispersions de l'invention ou leur extrait sec peuvent être utilisées dans les produits de soin capillaire, les produits de soin ou de maquillage du visage, ou encore le maquillage des cils ou des ongles.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Des procédés de préparation de dispersions aqueuses contenant des particules polymériques à partir d'un macroamorceur vivant ont déjà fait l'objet de nombreux travaux dans l'art antérieur.

- 5 Ainsi, il est décrit dans l'article Chem. Commun., **2005**, 614-616, un procédé de préparation de nanoparticules mettant en œuvre un macroinitiateur du type poly(acrylate de sodium)-SG₁, SG₁ étant tel que défini ci-dessous :



10

- L'obtention de particules nécessite une étape d'amorçage dudit macroinitiateur à une température de 120°C. En effet, du fait de la nature même du macroinitiateur impliqué dans ce procédé (monomère du type acrylique) et compte tenu de la température de clivage d'une liaison acrylique-SG₁, il est impossible de travailler à des températures moindres pour permettre un réamorçage efficace et une insertion optimale des monomères styrène ou acrylate destinés à constituer le deuxième bloc. Il est décrit notamment, l'obtention à 120°C de nanoparticules de copolymères blocs du type poly(acrylate de sodium)-b-polystyrène ou poly(acrylate de sodium)-b-poly(acrylate de n-butyle). De telles conditions de températures génèrent une augmentation de pression à l'intérieur du réacteur, ce qui implique d'avoir à disposition des équipements de polymérisation qui sont aptes à supporter des pressions élevées (de l'ordre de 3 à 5 bars).
- 15
- 20

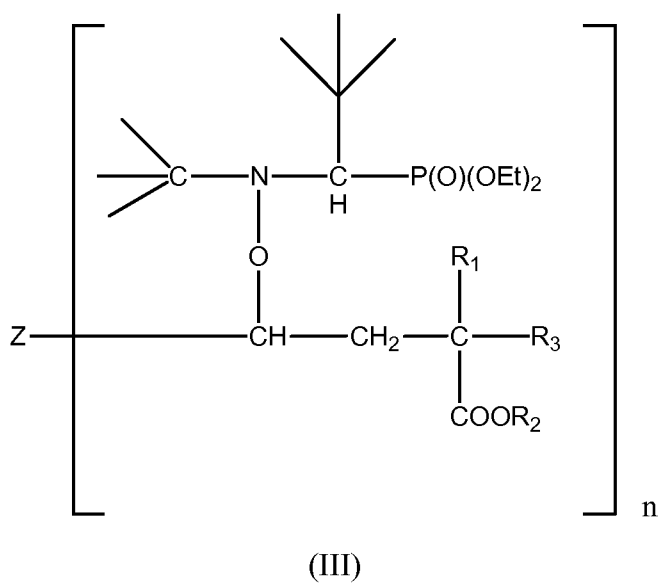
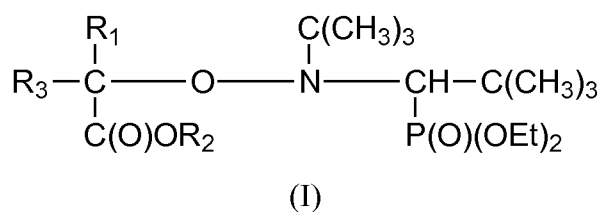
- Il existe donc un véritable besoin pour un procédé de préparation de dispersion aqueuse de particules polymériques pouvant être mis en œuvre en milieu aqueux et à des températures ne dépassant pas 100°C, ceci permettant ainsi de travailler à pression atmosphérique et de surmonter les inconvénients liés à l'utilisation de températures élevées et d'un milieu organique.
- 25

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention a trait à un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse de particules polymériques comprenant les étapes suivantes :

- 5 a) une étape de mise en contact, en milieu aqueux, d'au moins un monomère hydrophobe méthacrylate seul ou en mélange avec d'autres monomères hydrophobes, avec un macroamorceur vivant, ce macroamorceur vivant étant obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs monomères en présence d'un agent de contrôle alcoxyamine répondant à l'une des formules (I) et (III) suivantes:

10



15 dans lesquelles :

* R₁ et R₃, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3 ;

* R₂ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un groupe phényle, un

métal alcalin tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH_4^+ , NHBu_3^+ ; de préférence R_1 et R_3 étant CH_3 et R_2 étant H ;

* Z représente un groupe aryle ou un groupe de formule $\text{Z}_1\text{-[X-C(O)]}_n$, dans laquelle Z_1 représente une structure polyfonctionnelle provenant par exemple d'un composé du type polyol, X est un atome d'oxygène, un atome d'azote porteur d'un groupement carboné ou d'un atome d'hydrogène, ou un atome de soufre ; et n est un nombre entier supérieur ou égal à 2 ;

l'un au moins des monomères entrant dans la constitution du macroamorceur vivant étant un monomère hydrophile méthacrylique ou méthacrylate et le macroamorceur obtenu étant apte à être réengagé dans une réaction de polymérisation à une température inférieure à 100°C ;

b) une étape de chauffage à une température inférieure à 100°C , moyennant quoi la polymérisation du ou des monomères mentionnés à l'étape a) est engagée à partir du macroamorceur tel que défini à l'étape a).

On précise que l'abréviation Et correspond au groupe éthyle et que l'abréviation Bu correspond au groupe butyle, lequel peut exister sous différentes formes isomères (n-butyle, sec-butyle, tert-butyle).

Grâce au procédé de l'invention, on obtient ainsi une dispersion aqueuse de particules constituées d'un copolymère bloc, à savoir un premier bloc correspondant à la séquence du macroamorceur vivant, ledit premier bloc comprenant des unités répétitives issues de la polymérisation d'au moins un monomère hydrophile méthacrylique ou méthacrylate et un second bloc lié de façon covalente au premier bloc, ledit second bloc comprenant un enchaînement d'unités répétitives issues de la polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe méthacrylate.

D'un point de vue structural, les particules constitutives de la dispersion aqueuse obtenue selon le procédé de l'invention ont la capacité de se replier sur elles-mêmes, en formant un cœur comprenant la partie hydrophobe et sur le pourtour du cœur des chaînes déployées constituant la partie hydrophile. On peut parler ainsi de particules chevelues.

Le procédé de l'invention présente les avantages suivants :

- la possibilité d'engager une étape de réamorçage à une température inférieure à 100°C, et ce en milieu aqueux, grâce à la découverte par les inventeurs de macroamorceurs aptes à se réengager, en milieu aqueux, à un tel niveau de températures, ce niveau de températures étant avantageux pour un industriel, en termes de coûts de fabrication, de consommation d'énergie, de reproductibilité ;

- le fait que le procédé se déroule en milieu aqueux permet de contourner tous les inconvénients liés à l'utilisation d'un milieu solvant organique (telle que la non-toxicité pour les personnes en charge de fabrication et les problèmes liés au rejet dans l'atmosphère) et les particules obtenues en fin de procédé peuvent être utilisées telles quelles, à savoir sans nécessiter d'étapes de post-traitement.

Selon l'invention, on précise que, par macroamorceur vivant, on entend un polymère comprenant au moins une extrémité apte à être réengagée dans une réaction de polymérisation par ajout de monomères à une température et pression appropriées. Le terme macroamorceur vivant » correspond aussi à la terminologie « polymère vivant ».

Selon l'invention, le macroamorceur est apte à être réengagé dans une réaction de polymérisation à une température inférieure à 100°C, et avantageusement à pression atmosphérique.

Les macroamorceurs vivants de l'invention sont issus de la polymérisation, en présence d'agents de contrôle de formules (I) et/ou (III) telles que définies ci-dessus, d'un ou plusieurs monomères hydrophiles méthacryliques ou méthacrylates, de sorte que les macroamorceurs résultants puissent être réengagés dans une réaction de polymérisation en milieu aqueux à une température inférieure à 100°C.

On précise que par monomères hydrophiles, on entend un monomère présentant une ou plusieurs fonctions aptes à établir des liaisons hydrogènes avec l'eau.

Par monomère méthacrylate hydrophile, on entend un monomère méthacrylate dont le caractère hydrophile est conféré par des fonctions pendantes hydrophiles, telle qu'une fonction polyalkylèneglycol.

Le caractère hydrophile d'un monomère méthacrylique lui est conféré classiquement par la fonction carboxyle pendante.

Des monomères hydrophiles méthacryliques ou méthacrylates peuvent être avantageusement l'acide méthacrylique, les sels d'acide méthacrylique (tels que les sels de métal alcalin, comme les sels de sodium), un méthacrylate de poly(alkylèneglycol) (tel que le méthacrylate de polyéthylèneglycol) et les mélanges de ceux-ci.

Le macroamorceur peut comprendre, en outre, des unités répétitives issues de la polymérisation de monomères hydrophiles autres que ceux mentionnés ci-dessus, parmi lesquels on peut citer les monomères styréniques hydrophiles, tels que le styrène sulfonate, les monomères acrylamides ou méthacrylamide substitués ou non.

Le macroamorceur peut comprendre également, des unités répétitives issues de la polymérisation de monomères hydrophobes.

Des monomères hydrophobes susceptibles d'entrer dans la constitution des macroamorceurs vivants utilisés dans le procédé de l'invention sont avantageusement des monomères styréniques, tels que le styrène ou l' α -méthylstyrène.

Dans ces cas de figure, à savoir lorsque le macroamorceur comprend des unités répétitives issues de monomères autres que des monomères hydrophiles méthacryliques ou méthacrylates, il est préférable que le macroamorceur vivant comprenne une proportion supérieure à 80% en moles, de préférence encore supérieure à 90% en moles, d'unités répétitives issues de la polymérisation de monomères hydrophiles méthacryliques ou méthacrylates tels que définies ci-dessous (le reste jusqu'à 100% étant constitué par des monomères autres que les monomères hydrophiles méthacryliques ou méthacrylates), de sorte à ce que la polymérisation puisse être réengagée aisément à une température inférieure à 100°C. Les pourcentages en moles sont données par rapport au nombre de moles total du mélange de monomères initial.

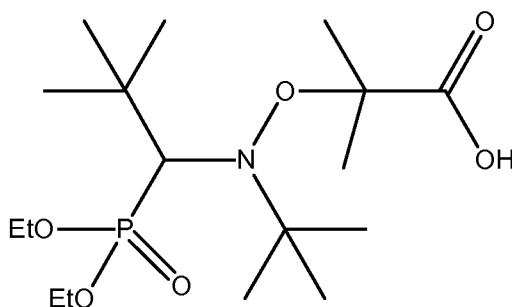
La proportion d'unités répétitives issues de monomères hydrophobes est avantageusement inférieure à 20% en moles, plus précisément, peut aller de 4 à 9% en moles.

Un macroamorceur vivant pouvant être avantageusement utilisé conformément au procédé de l'invention est un copolymère comprenant des unités répétitives issues de la polymérisation de l'acide méthacrylique et du styrène (et ce à une teneur allant de

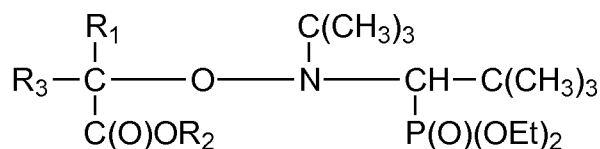
préférence de 4 à 9% en moles), l'acide méthacrylique pouvant être sous forme d'un sel, tel qu'un sel de sodium.

Comme mentionné ci-dessous, les macroamorceurs sont préparés par polymérisation d'au moins un monomère hydrophile méthacrylique ou méthacrylate, tel que l'acide méthacrylique, et éventuellement d'un monomère hydrophobe, tel que le styrène, en présence d'agents de contrôle de formules (I) et/ou (III) telles que définies ci-dessus.

A titre d'exemple d'agent de contrôle susceptible d'être utilisé, on peut citer l'alcoxyamine répondant à la formule suivante :



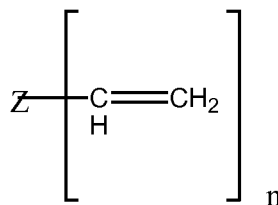
Les agents de contrôle de formule (III) sont issus généralement d'un procédé consistant à faire réagir une ou plusieurs alcoxyamines de formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 sont tels que définis précédemment,

avec au moins un composé polyinsaturé de formule (II) :



(II)

dans laquelle Z représente un groupement aryle ou un groupe de formule $Z_1-[X-C(O)]_n$, dans laquelle Z_1 représente une structure polyfonctionnelle provenant par exemple d'un composé du type polyol, X est un atome d'oxygène, un atome d'azote porteur d'un groupement carboné ou d'un atome d'hydrogène, ou un atome de soufre et n est un nombre entier supérieur ou égal à 2,

en présence ou non de solvant(s), de préférence choisi(s) parmi les alcools comme l'éthanol, les solvants aromatiques, les solvants chlorés, les éthers et les solvants polaires aprotiques,

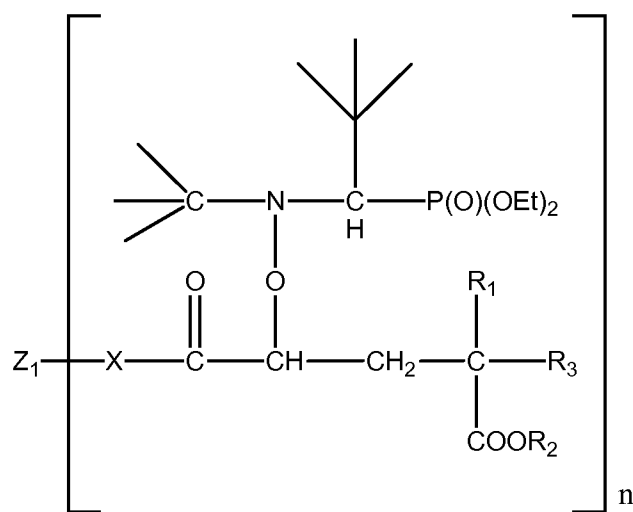
à une température allant, en général, de 0 à 90°C, de préférence de 25 à 80°C,

le ratio molaire entre alcoxyamine(s) monofonctionnelle(s) de formule (I) et composé(s) polyinsaturé(s) de formule (II) allant de 1,5 à 1,5 n, de préférence, de n à 1,25 n, n étant tel que défini ci-dessus.

A titre d'exemples de composés polyinsaturés utilisables pour réaliser des alcoxyamines polyfonctionnelles telles que définies ci-dessus, on peut citer les vinylbenzènes polyfonctionnels (Z étant alors un groupe aryle) ou parmi les dérivés acryliques polyfonctionnels (Z étant alors un groupe de formule $Z_1-[X-C(O)]_n$). De préférence, le composé polyinsaturé est le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'éthylène glycol diacrylate, le 1,3-butanediol diacrylate, le 1,4-butanediol diacrylate, le 1,6-hexanediol diacrylate, le néopentyl glycol diacrylate, le cyclohexane diméthanol diacrylate, le diéthylène glycol diacrylate, le triéthylène glycol diacrylate, le tétraéthylène glycol diacrylate, le dipropylèneglycol diacrylate, le tripropylèneglycol diacrylate, les polyéthylène glycol diacrylates (commercialisés par Sartomer sous les dénominations SR259, SR344, SR610), les hexanediol diacrylates alcoxylés (commercialisés par Sartomer sous les dénominations CD561, CD564, CD560), le bisphénol-A diacrylate, les bisphénol-A diacrylate éthoxylés (commercialisés par Sartomer sous les dénominations SR 349, SR601, SR602, CD9038), le triméthylolpropane triacrylate, le pentaérythritol triacrylate, le tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate triacrylate, les triméthylolpropane triacrylate éthoxylés (commercialisés par Sartomer sous les dénominations SR454, SR499, SR502, SR9035, SR415), le glycéryl triacrylate propoxylé (commercialisé par Sartomer sous la dénomination SR9020), les triméthylolpropane triacrylate propoxylés (commercialisés

par Sartomer sous les dénominations SR492 et CD501), le pentaérythritol tétraacrylate, le di-triméthylolpropane tétraacrylate, le pentaérythritol tétraacrylate éthoxylé (commercialisé par Sartomer sous la dénomination SR494), le dipentaérythritol pentacrylate, les caprolactones modifiées dipentaérythritol hexaacrylate
 5 (commercialisés par Sartomer sous les dénominations Kayarad DCPA20 et DCPA60), le dipentaérythritol polyacrylate (commercialisé par UCB Chemicals sous la dénomination DPHPA).

Lorsque Z correspond à la formule $Z_1-[X-C(O)]_n$, les agents de contrôle répondent à la formule (IIIa) suivante :

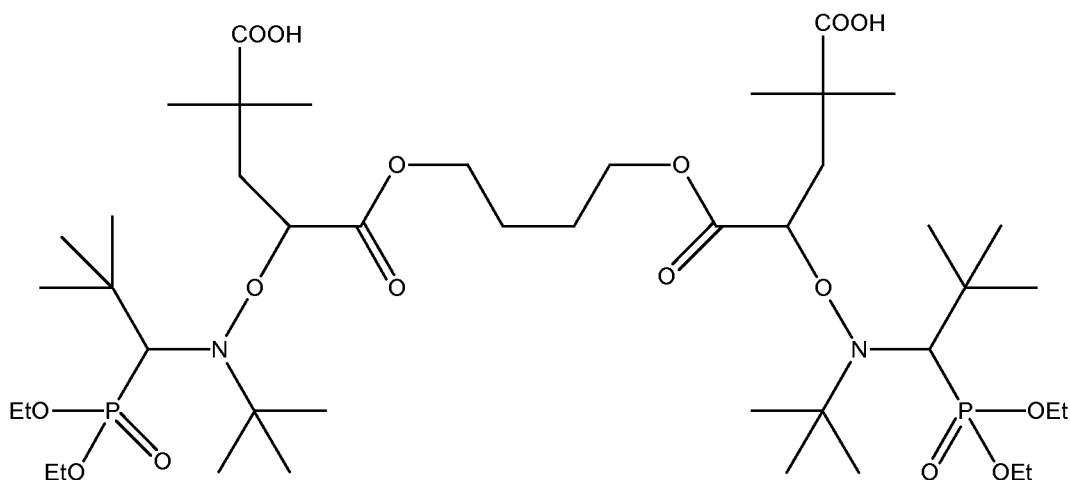


10

(IIIa)

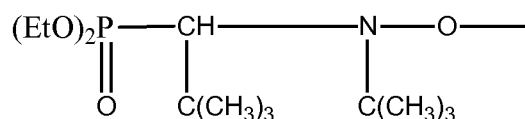
Z_1 correspondant généralement à un groupe alkylène.

Un exemple particulier d'agent de contrôle conforme à la définition générale
 15 donnée ci-dessus est l'alcoxyamine polyfonctionnelle répondant à la formule suivante :



cette alcoxyamine polyfonctionnelle étant issue de la réaction d'une alcoxyamine monofonctionnelle de formule (I) avec du 1,4-butanediol diacrylate.

Avec de tels agents de contrôle, l'on obtient ainsi un macroamorceur vivant
5 comprenant une extrémité de formule suivante :



cette extrémité étant désignée par l'abréviation SG₁.

10 Ce macroamorceur comprenant une telle extrémité réactive peut être réengagé dans une réaction de polymérisation à une température inférieure à 100°C, moyennant l'ajout de monomères, ce qui est le cas lors de la mise en œuvre de l'étape a).

Les monomères ajoutés dans l'étape a) sont des monomères hydrophobes méthacrylates, qui peuvent être avantageusement des méthacrylates d'alkyle, tels que
15 le méthacrylate de méthyle.

Outre les monomères hydrophobes méthacrylates susmentionnés, les monomères ajoutés au cours de l'étape a) peuvent être des monomères hydrophobes choisis parmi les acrylates d'alkyles, les monomères styréniques (tels que le styrène) et les mélanges de ceux-ci et/ou des monomères hydrophiles tels que ceux listés ci-dessus pour la
20 constitution du macroamorceur vivant.

Dans le cas où des monomères autres que des monomères hydrophobes méthacrylates sont ajoutés au cours de l'étape a), les monomères hydrophobes méthacrylates seront présents, avantageusement, en une proportion supérieure à 80% en moles, de préférence supérieure à 90% en moles, par rapport au nombre de moles total de monomères introduits au cours de l'étape a), le reste jusqu'à 100% étant constitué des monomères autres que les monomères hydrophobes méthacrylates.

On précise que l'étape d'ajout a) est effectuée en milieu aqueux, c'est-à-dire un milieu comprenant majoritairement de l'eau.

Enfin, l'étape b) consiste à porter le milieu généré à l'étape a) à une température inférieure à 100°C, moyennant quoi la polymérisation du ou des monomères mentionnés à l'étape a) est engagée à partir du macroamorceur tel que défini à l'étape a).

Dans le cas d'un macroamorceur vivant du type poly(méthacrylate de sodium-co-styrène)-SG₁, la température de réamorçage est inférieure à 70°C.

Le procédé de l'invention peut comprendre, en outre, une étape de polymérisation en un polymère des monomères non convertis au cours de l'étape b), ledit polymère étant de nature chimique similaire au bloc créé lors de l'étape b) et étant ainsi compatible avec ledit bloc.

Par polymère compatible avec ledit bloc, on entend un polymère susceptible d'interagir avec ledit bloc, de sorte à être miscible dans ledit bloc.

Cette étape de polymérisation est réalisée classiquement après l'étape b) par polymérisation radicalaire classique, à savoir par adjonction au milieu dans lequel vient d'être réalisé le bloc, d'un initiateur de polymérisation radicalaire dit classique choisi, généralement, parmi les composés peroxydes (tels qu'un composé peroxyde de la gamme LuperoxTM, les composés persulfates (tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium), les composés azoïques (tels que le bis-azidoisobutyronitrile, intitulé AIBN, le 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochlorure et les sels métalliques et ammoniacaux de l'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque)), les composés redox (tels que le couple persulfate (de sodium, potassium ou ammonium/vitamine C, le couple persulfate/métabisulfite de sodium ou de potassium, le couple eau oxygénée/sels de l'ion ferreux, le couple hydroperoxyde

de tertibutyle /sulfoxyate de sodium ainsi que toute autre combinaison possible oxydant(s)/réducteur(s)).

Des particules susceptibles d'être préparées en suspension dans un milieu aqueux conformément au procédé de l'invention peuvent être des particules en un copolymère
5 bloc poly(méthacrylate de sodium-co-styrène)-b-polyméthacrylate d'alkyle, poly(méthacrylate de sodium-co-styrène)-b-poly(méthacrylate d'alkyle-co-styrène) ou poly(méthacrylate de sodium-co-styrène sulfonate de sodium)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène).

Les particules préparées selon le procédé de l'invention sont des particules
10 nanométriques, c'est-à-dire des particules présentant un diamètre allant de 10 à 500 nm, et plus précisément de 30 à 120 nm.

L'invention a également pour objet des dispersions aqueuses comprenant des particules susceptibles d'être obtenues par le procédé tel que défini ci-dessus.

Enfin, le procédé de l'invention peut comprendre, si besoin est, une étape
15 d'isolement des particules du milieu aqueux, cette étape d'isolement pouvant être réalisée, par exemple, par des techniques de coagulation ou d'atomisation, éventuellement associée à une étape de séchage (correspondant à une évaporation du milieu de dispersion).

Ainsi, l'invention a trait aussi à un procédé de préparation de particules
20 polymériques comprenant :

- une étape de mise en œuvre d'un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse de particules polymériques tel que défini ci-dessus ; et

- une étape d'isolement desdites particules ;

ainsi qu'à des particules susceptibles d'être obtenues par ledit procédé.

25 De par leurs propriétés intrinsèques, les dispersions aqueuses de l'invention peuvent trouver des applications dans le domaine des revêtements de surface.

Grâce à la nature amphiphile des particules polymériques constituant les dispersions aqueuses de l'invention, les dispersions sont autostabilisées en milieu aqueux, du fait des propriétés tensioactives générées par l'amphiphilie susmentionnée.

30 Les particules polymériques peuvent être utilisées telles quelles en dispersion ou bien sous forme sèche, après évaporation du milieu de dispersion.

Ainsi, les particules de l'invention peuvent être utilisées en tant qu'agents tensio-actifs ou stabilisants de suspensions de polymères en milieu aqueux, en tant qu'additifs pour des matrices polymériques, de dispersants de pigments organiques ou inorganiques, ou encore de compatibilisants entre plusieurs matrices polymériques.

5 Les dispersions aqueuses de particules de polymères obtenues par ce procédé peuvent être également utilisées directement ou bien sous forme sèche après évaporation du milieu de dispersion, comme liants ou comme bases de formulations d'adhésifs, de revêtements de surface ou dans des formulations cosmétiques, ou encore comme semence de polymérisation, par exemple, en présence de monomères
10 hydrophobes, les dispersions résultantes pouvant être utilisées comme liants ou comme bases pour des formulations d'adhésifs, de revêtements de surface tels que des peintures, des vernis, des revêtements pour textile, pour cuir, pour non-tissé, pour papier ou dans des formulations cosmétiques.

Les dispersions susmentionnées peuvent avoir aussi la propriété de former, une
15 fois l'évaporation du milieu de dispersion effectuée, des films polymériques, de telles propriétés filmogènes étant intéressantes pour des revêtements tels que des peintures, des vernis, des revêtements pour textile, pour cuir, pour non-tissé, pour papier ou dans la cosmétique (comme pour les produits de soin capillaire, de maquillage des cils ou des ongles).

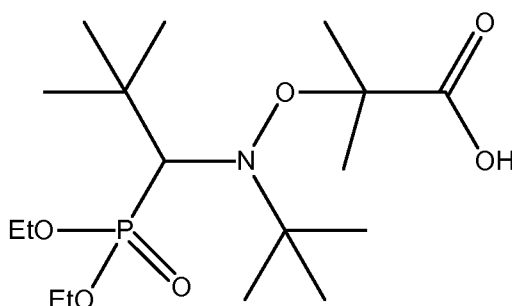
20 Les particules de polymères obtenues peuvent être isolées du milieu aqueux dans lesquelles elles ont été synthétisées et être utilisées ultérieurement dans un autre milieu pour les applications susmentionnées.

L'invention va maintenant être décrite à l'aide des exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

25 **Exemple 1 : Préparation du macroamorceur poly(acide méthacrylique-co-styrène)**

L'exemple 1 illustre la préparation d'un copolymère vivant poly(acide méthacrylique-co-styrène), utilisé comme macroamorceur, agent de contrôle et stabilisant pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, l'acide méthacrylique et le styrène étant
30 abrégés MAA et Sty.

Pour ce faire, un mélange contenant 62,4 g d'acide méthacrylique ($4,37 \text{ mol.L}^{-1}$), 7,3 g de styrène ($0,424 \text{ mol.L}^{-1}$), 0,464 g de SG1 libre ($9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et 99,47 g de 1,4-dioxane (96,2 mL) est dégazé à température ambiante par un bullage d'azote pendant 20 minutes. L'alcoxyamine BlocBuilder® (vendu par Arkema) ($5,94 \text{ g}$, $9,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) est ensuite ajoutée, cette alcoxyamine répondant à la formule suivante :



et le dégazage est poursuivi pendant 10 minutes. Le mélange dégazé est introduit dans un tricol de 500 mL, préchauffé à 73°C , surmonté d'un réfrigérant, d'une entrée d'azote et d'un thermomètre. La polymérisation est réalisée à 73°C et le temps $t=0$ est déclenché lorsque la température atteint 70°C dans le milieu réactionnel. Le macroamorceur obtenu est le P(MAA-co-Sty)-SG₁. Des prélèvements sont réalisés à intervalles de temps réguliers afin de :

- déterminer la cinétique de polymérisation (détermination des conversions par RMN ^1H (DMSO d_6 , 250 MHz) ;
- suivre l'évolution des masses molaires moyennes en nombre (M_n) en fonction de la conversion en monomères.

Le tableau 1 ci-dessous présente l'évolution des conversions en fonction du temps ainsi que l'évolution des masses molaires moyennes en nombre avec la conversion.

Les M_n théoriques et expérimentales sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF, avec calibration au polyméthacrylate de méthyle, après méthylation des unités acide méthacryliques en unités méthacrylate de méthyle.

L'indice de polydispersité I_p est calculé à partir d'unités méthacrylates de méthyle.

Temps (min)	Conversion (%)	M_n , expérimental (g.mol ⁻¹)	M_n théorique (g.mol ⁻¹)	I_p
15	20	1300	1400	1,59
40	26	1500	1700	1,63
60	31	1750	1950	1,66
80	36	1950	2200	1,68
110	37	2500	2300	1,5

Tableau 1

5

Exemple 2 :

L'exemple 2 illustre la synthèse de nanoparticules chevelues de copolymères blocs poly(méthacrylate de sodium-co-styrène)-b-polyméthacrylate de méthyle à partir du
10 macroamorceur préparé dans l'exemple 1.

Dans un ballon monocol de 250 mL sont introduits 64,8 g d'eau permutée, 1,26 g de macroamorceur P(MAA-co-Sty)-SG₁ ($5,25 \cdot 10^{-4}$ mol) préparé dans l'exemple 1, 15,2 g de soude 1M (1 éq. par rapport aux unités acide méthacrylique) et 0,301 g de Na₂CO₃ ($3,56 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹). Ce mélange est agité à
15 température ambiante, pendant 15 minutes environ, jusqu'à dissolution complète du macroamorceur, qui est alors sous la forme poly(méthacrylate de sodium-co-styrène). 20,39 g de méthacrylate de méthyle sont ensuite ajoutés (taux de solide=20%) et le mélange est dégazé par un bullage d'azote à température ambiante pendant 30 minutes. La température est ensuite augmentée à 40°C et le temps t=0 est arbitrairement
20 déclenché au début de la montée en température. Des prélèvements sont réalisés à intervalles réguliers afin de :

- déterminer la cinétique de polymérisation par gravimétrie (mesure d'extrait sec) ;
- suivre l'évolution des masses molaires moyennes en nombre (M_n) avec la conversion en monomères ;

- évaluer les caractéristiques colloïdales du latex (diamètre moyen des particules, distribution en taille des particules (polydispersité)). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2 ci-dessous.

Temps (h)	Conversion (%)	$M_{n, \text{exp}}^a$ g.mol^{-1}	$M_{n, \text{théo}}^b$ g.mol^{-1}	I_p^a	f^c	dz^d (nm)	σ^e	N_p^f ($10^{14}/\text{cm}^3$)
1,5	20,8	56200	10800	1,5	0,15	-	-	-
2	27,2	53700	13200	1,57	0,21	99	0,003	9,63
4	42,1	47500	19000	1,77	0,36	113	0,034	1,00
5	50,7	49100	22300	1,68	0,42	118	0,012	1,06
6	54,3	49200	23700	1,69	0,45	120	0,011	1,08
30,5	72,6	34900	30800	2,07	0,87	123	0,023	1,34
46,5	73,6	35300	31200	2,06	0,88	119	0,021	1,50

Tableau 2

(a) Déterminées par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF, avec calibration au polyméthacrylate de méthyle, après méthylation des unités acide méthacryliques en unités méthacrylate de méthyle ;

10 (b) Calculées à partir d'unités méthacrylate de méthyle ;

(c) Efficacité d'amorçage ;

(d) Diamètre moyen en z des particules ;

(e) Polydispersité des latex ;

(f) Nombre de particules

15 Le latex obtenu en fin de polymérisation est stable et présente d'excellentes caractéristiques colloïdales, avec en particulier une distribution étroite des tailles de particules.

Exemple 3 :

20 L'exemple 3 illustre la synthèse de nanoparticules chevelues de copolymères blocs poly(méthacrylate de sodium-co-styrène)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène) à partir du macroamorceur préparé dans l'exemple 1.

- Dans un ballon monocol de 250 mL sont introduits 64,6 g d'eau permutée, 1,27 g de macroamorceur P(MAA-co-Sty)-SG₁ ($5,29 \cdot 10^{-4}$ mol) préparé dans l'exemple 1, 15,2 g de soude 1M (1 éq. par rapport aux unités acide méthacrylique) et 0,301 g de Na₂CO₃ ($3,56 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹). Ce mélange est agité à température ambiante, pendant 15 minutes environ, jusqu'à dissolution complète du macroamorceur, qui est alors sous la forme poly(méthacrylate de sodium-co-styrène). 19,38 g de méthacrylate de méthyle et 0,64 g de styrène sont ensuite ajoutés (taux de solide=19,7%) et le mélange est dégazé par un bullage d'azote à température ambiante pendant 30 minutes. La température est ensuite augmentée à 60°C et le temps t=0 est arbitrairement déclenché au début de la montée en température. Des prélèvements sont réalisés à intervalles réguliers afin de :
- déterminer la cinétique de polymérisation par gravimétrie (mesure d'extrait sec) ;
 - suivre l'évolution des masses molaires moyennes en nombre (M_n) avec la conversion en monomères ;
 - évaluer les caractéristiques colloïdales du latex (diamètre moyen des particules, distribution en taille des particules (polydispersité)). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous.

Temps (h)	Conversion (%)	M _{n, exp} ^a g.mol ⁻¹	M _{n, théo} ^b g.mol ⁻¹	I _p ^a	f ^c	dz ^d (nm)	σ ^e	N _p ^f (10 ¹⁵ / cm ³)
1,5	11,2	7700	6900	2,1	0,86	-	-	-
2,5	18,8	11400	9800	1,53	0,82	-	-	-
3,5	23,4	12300	11600	1,59	0,92	-	-	-
5	29,9	14400	14000	1,53	0,97	-	-	-
6,33	34,9	17800	15900	1,39	0,88	-	-	-
23	77,1	36300	31900	1,27	0,87	47,4	0,211	2,45
53,5	78,7	36800	32500	1,25	0,87	48,2	0,306	2,38

Tableau 3

(a) Déterminées par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF, avec calibration au polyméthacrylate de méthyle, après méthylation des unités acide méthacryliques en unités méthacrylate de méthyle ;

(b) Calculées à partir d'unités méthacrylate de méthyle ;

5 (c) Efficacité d'amorçage ;

(d) Diamètre moyen en z des particules ;

(e) Polydispersité des latex ;

(f) Nombre de particules

10 Le latex obtenu en fin de polymérisation est stable et le diamètre des particules obtenu par diffusion dynamique de la lumière est faible (environ 48 nm). La distribution en taille de particules est plus large (σ environ de 0,2 à 0,3) que pour l'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle à 40°C.

15 **Exemple 4 : Préparation du macroamorceur poly(acide méthacrylique-co-styrène sulfonate de sodium)**

L'exemple 4 illustre la préparation d'un copolymère vivant poly(acide méthacrylique-co-styrène sulfonate de sodium), utilisé comme macroamorceur, agent de contrôle et stabilisant pour la mise en œuvre du procédé de l'invention, l'acide méthacrylique et le styrène sulfonate de sodium étant abrégés MAA et SS.

20 Pour ce faire, un mélange contenant 24 g d'acide méthacrylique ($2,0 \text{ mol.L}^{-1}$), 6,17 g de styrène sulfonate de sodium ($0,193 \text{ mol.L}^{-1}$) et 127,34 g de diméthylsulfoxyde est dégazé à température ambiante par un bullage d'azote pendant 20 minutes. L'alcoxyamine BlocBuilder® (comme dans l'exemple 1) est ensuite ajoutée ($1,197 \text{ g}$, $2,23 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Le dégazage est poursuivi pendant 10 minutes.

25 Le mélange dégazé est introduit dans six tubes Schlenks de 25 mL. Six cycles de gel/dégel sont effectués pour supprimer toute trace d'oxygène. La polymérisation est réalisée à 76°C et le temps $t=0$ est déclenché. Le macroamorceur obtenu est le P(MAA-co-SS)-SG₁. Des prélèvements sont réalisés à intervalles de temps réguliers afin de :

30 - déterminer la cinétique de polymérisation (détermination des conversions par RMN ^1H (DMSO d_6 , 200 MHz) ;

- suivre l'évolution des masses molaires moyennes en nombre (M_n) en fonction de la conversion en monomères.

Le tableau 4 ci-dessous présente l'évolution des conversions en fonction du temps ainsi que l'évolution des masses molaires moyennes en nombre avec la conversion.

Temps (min)	Conversion massique (%)	M_n , expérimental (g.mol^{-1})	M_n théorique (g.mol^{-1})	I_p
15	24	7 300	2 700	1,25
30	42	8 180	4 350	1,25
45	45,4	9 230	4 700	1,2
60	54,4	10 680	5 550	1,18
90	60,2	11 470	6 100	1,18
120	85	12 290	8 500	1,18

Tableau 4

Les M_n expérimentales sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique en solution dans de l'eau à 0,5% molaire en LiNO_3 , à l'aide d'un appareillage équipé d'une triple détection et les calculs de M_n sont basés sur le signal de diffusion de la lumière et l'indice de réfraction.

Exemple 5 :

L'exemple 5 illustre la synthèse de nanoparticules chevelues de copolymères blocs poly(méthacrylate de sodium-co-styrène sulfonate de sodium)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène) à partir du macroamorceur préparé dans l'exemple 4.

Dans un ballon monocol de 100 mL sont introduits 25,78 g d'eau permutée, 1,8816 g de macroamorceur P(MAA-co-SS)-SG₁ ($2,73 \cdot 10^{-3}$ mol) préparé dans l'exemple 4, 18,8 g de soude 1M (1 éq. par rapport aux unités acide méthacrylique) et 0,1693 g de Na_2CO_3 ($3,58 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹). Ce mélange est agité à température ambiante, pendant 15 minutes environ, jusqu'à dissolution complète du macroamorceur, qui est alors sous la forme poly(méthacrylate de sodium-co-styrène sulfonate de sodium). 18,8

g de méthacrylate de méthyle et 1,09 g de styrène sont ensuite ajoutés (taux de solide=19,32%) et le mélange est dégazé par un bullage d'azote à température ambiante pendant 30 minutes. La température est ensuite augmentée à 85°C et le temps t=0 est déclenché à 60°C. Des prélèvements sont réalisés à intervalles réguliers afin de :

- déterminer la cinétique de polymérisation par gravimétrie (mesure d'extrait sec) ;
- suivre l'évolution des masses molaires moyennes en nombre (M_n) avec la conversion en monomères ;
- évaluer les caractéristiques colloïdales du latex (diamètre moyen des particules, distribution en taille des particules (polydispersité)). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5 suivant.

Temps (h)	Conversion (%)	$M_{n, \text{exp}}^a$ g.mol ⁻¹	$M_{n, \text{théo}}^b$ g.mol ⁻¹	I_p^a	Dz^c (nm)	Σ^d
0,916	42	33 000	50 600	1,23	-	-
2,5	57,5	-	64 600		-	-
3,25	61,7	47 200	68 450	1,4	-	-
5	67,8	58 200	74 000	1,3	-	-
7	69	-	75 000		45,8	0,076
8	7,5	59 800	76 500	1,3	39,5	0,133

Tableau 5

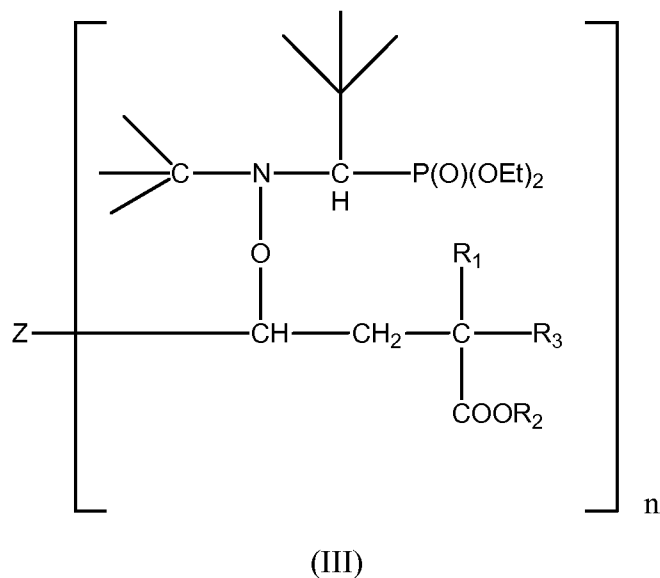
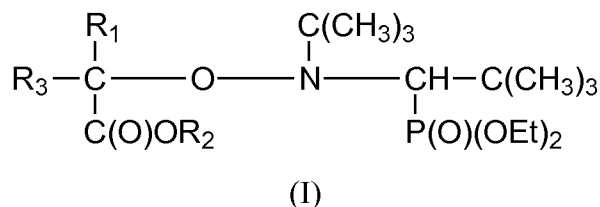
- (a) Déterminées par chromatographie d'exclusion stérique dans le DMF, avec calibration au polyméthacrylate de méthyle, après méthylation des unités acide méthacryliques en unités méthacrylate de méthyle ;
- (b) Calculées à partir d'unités méthacrylate de méthyle ;
- (c) Diamètre moyen en nombre des particules ;
- (d) Polydispersité des latex ;

Le latex obtenu en fin de polymérisation est stable et le diamètre des particules obtenu par diffusion dynamique de la lumière est faible (environ 40 nm). La distribution en taille de particules est relativement étroite (σ environ de 0,08 à 0,1).

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une dispersion aqueuse de particules polymériques comprenant les étapes suivantes :

- a) une étape de mise en contact, en milieu aqueux, d'au moins un monomère hydrophobe méthacrylate seul ou en mélange avec d'autres monomères hydrophobes, avec un macroamorceur vivant, ce macroamorceur vivant étant obtenu par polymérisation d'un ou plusieurs monomères en présence d'un agent de contrôle alcoxyamine répondant à l'une des formules suivantes :



15 dans lesquelles :

* R₁ et R₃, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3 ;

* R_2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un groupe phényle, un métal alcalin, un ion ammonium;

* Z représente un groupe aryle ou un groupe de formule $Z_1-[X-C(O)]_n$, dans laquelle Z_1 représente une structure polyfonctionnelle provenant par exemple d'un composé du type polyol, X est un atome d'oxygène, un atome d'azote porteur d'un groupement carboné ou d'un atome d'hydrogène, ou un atome de soufre ;
et

- n est un nombre entier supérieur ou égal à 2 ;

l'un au moins des monomères entrant dans la constitution du macroamorceur vivant étant un monomère hydrophile méthacrylique ou méthacrylate et le macroamorceur obtenu étant apte à être réengagé dans une réaction de polymérisation à une température inférieure à 100°C ;

b) une étape de chauffage à une température inférieure à 100°C, moyennant quoi la polymérisation du ou des monomères mentionnés à l'étape a) est engagée à partir du macroamorceur tel que défini à l'étape a).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le monomère hydrophile méthacrylique ou méthacrylate est choisi parmi l'acide méthacrylique, les sels d'acide méthacrylique, un méthacrylate de poly(alkylène)glycol et les mélanges de ceux-ci.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le macroamorceur comprend, en outre, des unités répétitives issues de la polymérisation d'au moins un monomère hydrophile autre que celui mentionné à la revendication 1 ou 2, ledit monomère hydrophile étant choisi parmi les monomères styréniques hydrophiles, tels que le styrène sulfonate, les monomères acrylamides ou méthacrylamides substitués ou non.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le macromamorceur vivant comprend, en outre, des unités répétitives issues de la polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe styrénique, tel que le styrène ou l' α -méthylstyrène.

5

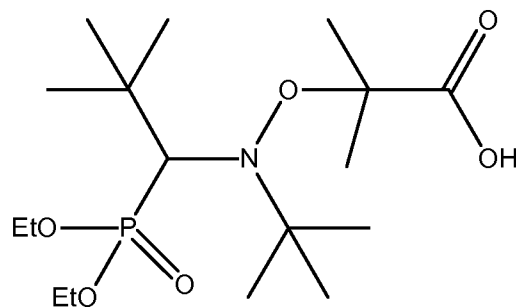
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, dans lequel le macroamorceur vivant comprend une proportion supérieure à 80% en moles, de préférence encore supérieure à 90% en moles, d'unités répétitives issues de la polymérisation d'au moins un monomère hydrophile méthacrylique ou méthacrylate tel que mentionné à la revendication 1.

10

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le macroamorceur vivant est un copolymère comprenant des unités répétitives issues de la polymérisation de l'acide méthacrylique et du styrène.

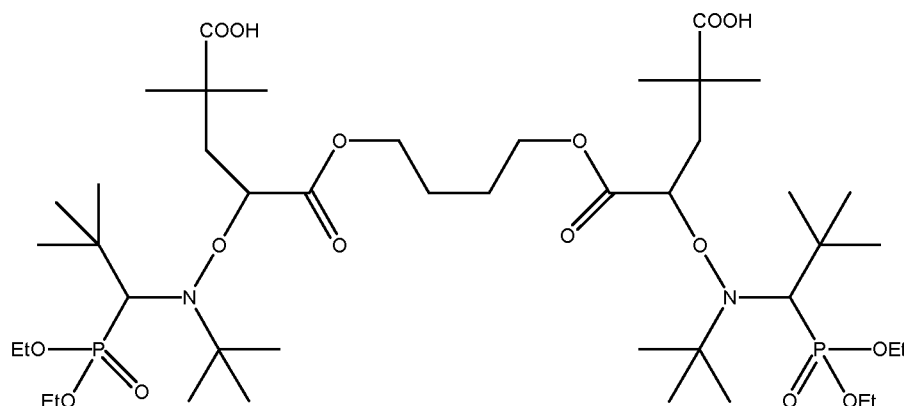
15

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent de contrôle répond à la formule suivante :



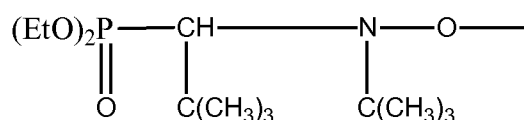
20

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'agent de contrôle répond à la formule suivante :



9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le macroamorceur vivant comprenant une extrémité SG1 de formule suivante :

5



10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le monomère hydrophobe méthacrylate est un méthacrylate d'alkyle.

10

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les autres monomères hydrophobes ajoutés au cours de l'étape a) sont choisis parmi les acrylates d'alkyles, les monomères styréniques tels que le styrène et les mélanges de ceux-ci et/ou au moins un monomère hydrophile.

15

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le ou les monomères hydrophobes méthacrylates sont présents en une proportion supérieure à 80% en moles, de préférence supérieure à 90% en moles, par rapport au nombre de moles total de monomères introduits au cours de l'étape a).

20

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, en outre, une étape de polymérisation en un polymère du ou des monomères non convertis au cours de l'étape b).

5 14. Dispersion aqueuse de particules susceptible d'être obtenue par le procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

10 15. Utilisation de la dispersion aqueuse telle que définie à la revendication 14 dans le domaine des revêtements de surface, notamment comme agents tensio-actifs ou stabilisants de suspensions de polymères en milieu aqueux.