

(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  
31 janvier 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/08307 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08G 2/38,  
C08F 293/00, C08G 77/28, 77/392, C08F 283/12

(74) Mandataire : **DELENNE, Marc**; Rhodia Services, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq,  
F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02433

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 25 juillet 2001 (25.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/09722 25 juillet 2000 (25.07.2000) FR

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHO-  
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :  
**DESTARAC, Mathias** [FR/FR]; 35, boulevard du  
Port-Royal, F-75013 Paris (FR). **MIGNANI, Gérard**  
[FR/FR]; 2, avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon  
(FR). **ZARD, Samir** [FR/FR]; 6, impasse des 4 Vents,  
F-91190 Gif-sur-Yvette (FR). **SIRE, Béatrice** [FR/FR];  
Bâtiment B - Résidence Closerie, F-91120 Palaiseau (FR).  
**KALAI, Chakib** [TN/FR]; 5, rue des Suisses, F-75014  
Paris (FR).

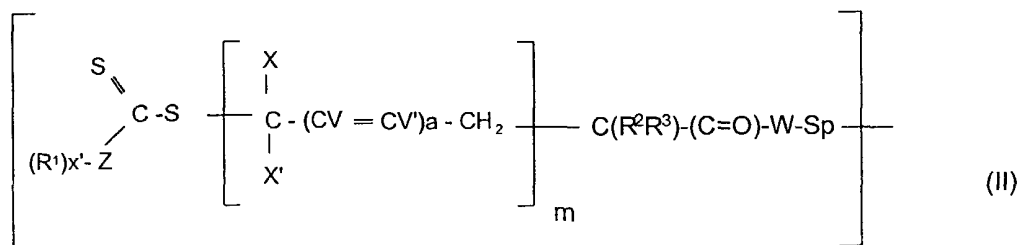
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR SYNTHESIS OF HYBRID SILICONE AND ORGANIC COPOLYMER BY CONTROLLED FREE  
RADICAL POLYMERISATION

(54) Titre : PROCEDE DE SYNTHESE DE COPOLYMERES HYBRIDES SILICONES ET ORGANIQUES PAR POLYMERI-  
SATION RADICALEIRE CONTROLEE



(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing by thermal activation of hybrid silicone and organic polymers com-  
prising the motifs  $\text{R}_x\text{U}_y\text{SiO}_{[4-(x+y)]/2}$  (I) wherein: x is equal to 0, 1, 2 or 3, y is equal to 0, 1, 2 or 3 with  $2 \leq (x+y) \leq 3$  and y is  
different from 0 for at least one of the hybrid copolymer motifs; and the symbols U, identical or different, represent (II)

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation par activation thermique de copolymères hybrides silicones et orga-  
niques comprenant des motifs  $\text{R}_x\text{U}_y\text{SiO}_{[4-(x+y)]/2}$  (I) 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 ; et les symboles U, identiques ou différents, représentent  
(II).

WO 02/08307 A1

## PROCEDE DE SYNTHESE DE COPOLYMERES HYBRIDES SILICONES ET ORGANIQUES PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE.

La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire  
5 contrôlée par voie thermique donnant accès à des copolymères de natures silicone et organique ainsi que les produits obtenus par ce procédé. Ces produits copolymères obtenus sont constitués d'un squelette silicone sur lequel sont greffés des groupements organiques sous forme bloc ou multibloc.

Les polymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique.  
10 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  
15 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 blocs. Depuis peu, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il s'agit  
20 de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante" (Matyjaszewski, K., Ed. *Controlled Radical Polymerization*; ACS Symposium Series 685; American Chemical Society: Washington, DC, 1998). 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 copolymères à blocs.

25 Des copolymères à blocs sont obtenus lorsque les extrémités de chaînes de polymères sont activées sous forme de radical par scission homolytique réversible de liaison (par exemple C-O, ou C-Halogène).

La publication WO 98/58974 décrit un procédé de polymérisation radicalaire  
vivante permettant d'accéder à des copolymères à blocs par un procédé sans irradiation  
30 UV, par mise en œuvre de composés xanthates. Les publications WO 99/35177 et WO 99/35178 décrivent des procédés de polymérisation radicalaire vivante contrôlé par des composés dithiocarbamates ou des composés dithioesters.

Les techniques de polymérisation radicalaire vivante concernent principalement des (co)polymères organiques. Toutefois, la synthèse de copolymères à blocs organique-inorganique a été aussi décrite; à ce sujet, on peut se reporter à la publication EP 421 588.

5           Cependant, les techniques décrites présentent certains désavantages. Par exemple, la nature des blocs organiques est limitée. De plus, il n'est pas possible jusqu'à présent de bénéficier d'une méthode de préparation à la fois facile à mettre en œuvre, permettant de polymériser un très grand nombre de monomères organiques, et donnant accès à des blocs de longueur bien contrôlée et de distribution moléculaire  
10   étroite.

A présent, un nouveau procédé de préparation de polymères hybrides silicones et organiques a été mis au point. Cette nouvelle voie présente l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation d'une source d'irradiation UV, difficile à mettre en œuvre  
15   industriellement.

D'autre part, ce nouveau procédé permet de synthétiser des copolymères hybrides silicones et organiques dont la nature des monomères organiques polymérisés est très variée.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de copolymères silicones et organiques ne contenant pas d'impuretés métalliques néfastes à leur utilisation.  
20

Un autre but est d'obtenir des blocs organiques de longueurs contrôlées. Un autre but est d'obtenir des blocs organiques de distribution moléculaire étroite.

Un autre but est la mise au point d'un procédé pouvant être mis en œuvre en solution, en masse, en dispersion, en suspension ou en émulsion, préférentiellement en solution et en émulsion.  
25

Ces buts sont atteints par la présente invention qui concerne un procédé de préparation par polymérisation radicalaire sous activation thermique de copolymères hybrides silicones et organiques constitués d'un squelette silicone et porteurs de groupements organiques et préparés à partir d'un précurseur silicone, d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé organique et d'un initiateur de polymérisation radicalaire.  
30

L'invention concerne également les copolymères hybrides susceptibles d'être obtenus par le procédé ci-dessus.

Enfin, l'invention concerne les silicones précurseurs ainsi que leurs procédés d'obtention, utilisées pour la préparation des copolymères hybrides.

5 D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples.

L'invention concerne donc tout d'abord un procédé de préparation par activation thermique de copolymères hybrides silicones et organiques comprenant des motifs (I) :



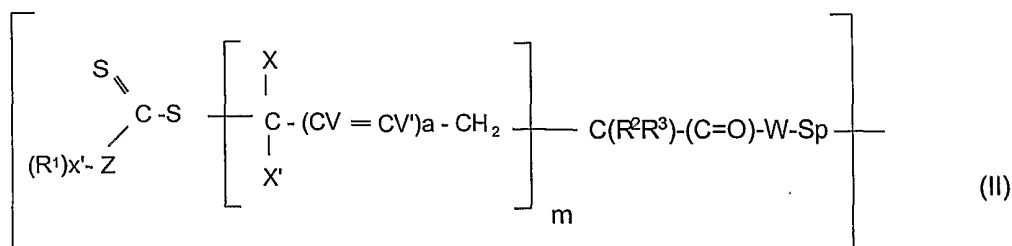
dans lesquels:

- 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 R, identiques ou différents, représentent :

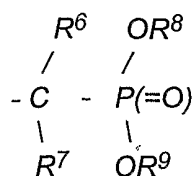
- 15
- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
  - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
  - 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,
- 20
- 25
- des alkyles et/ou des alkoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,

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



dans lequel :

- $x' = 1, 2, 3$  ou 4 en fonction de la valence de Z,
- Z, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, soufre, oxygène, phosphore, azote et/ou une valence libre,
- $\text{R}^1$ , 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, et/ou
  - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
  - ces 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),  $\text{R}^5$ , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,
  - un groupement (iv) de formule  $-\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}$  avec n compris entre 1 et 20,
  - un groupement (v) de formule suivante :



dans laquelle :

- $R^6$ ,  $R^7$ , identiques ou non, sont choisis parmi un groupe halogène,  $-NO_2$ ,  $-SO_3R^{10}$ ,  $-NCO$ ,  $-CN$ ,  $-OR^{10}$ ,  $-SR^{10}$ ,  $-N(R^{10})_2$ ,  $-COOR^{10}$ ,  $-O_2CR^{10}$ ,  $-CON(R^{10})_2$ ,  $-NCO(R^{10})_2$  et  $-C_nF_{(2n+1)}$  avec  $n$  compris entre 1 et 20, de préférence égal à 1;
- 5 - avec  $R^{10}$  représentant :
- \* un atome d'hydrogène,
- \* ou un radical alkyle, alcényle, alcynyle, cycloacényle, cycloalcynyle, alkaryle, aralkyle, hétéroaryle ou aryle éventuellement condensé à un hétérocycle aromatique ou non; ces radicaux pouvant éventuellement
- 10 être substitués par :
- . un ou plusieurs groupes identiques ou différents, choisis parmi les atomes d'halogènes,  $=O$ ,  $=S$ ,  $-OH$ , alcoxy,  $SH$ , thioalcoxy,  $NH_2$ , mono ou di-alkylamino,  $CN$ ,  $COOH$ , ester, amide,  $C_nF_{(2n+1)}$  et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi
- 15  $O$ ,  $S$ ,  $N$ ,  $P$  ;
- . ou un groupe hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis précédemment ;
- . ou  $R^6$  et  $R^7$  forment ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont attachés, un groupe  $=O$ ,  $=S$ , un cycle hydrocarboné ou un
- 20 hétérocycle ;
- et  $R^8$  et  $R^9$ , identiques ou différents, représentent un groupe tel que défini ci-dessus pour  $R^{10}$ ; ou forment ensemble une chaîne hydrocarbonée en  $C_2-C_4$ , éventuellement interrompue par un hétéroatome choisi parmi  $O$ ,  $S$  et  $N$  ;
- 25 -  $V$  et  $V'$ , identiques ou différents, représentent :  $H$ , un groupe alkyle ou un halogène,
- $X$  et  $X'$ , identiques ou différents, représentent  $H$ , un halogène ou un groupe  $R^4$ ,  $OR^4$ ,  $O_2COR^4$ ,  $NHCOH$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $NHR^4$ ,  $N(R^4)_2$ ,  $(R^4)_2N^+O^-$ ,  $NHCOR^4$ ,  $CO_2H$ ,  $CO_2R^4$ ,  $CN$ ,  $CONH_2$ ,  $CONHR^4$  ou  $CONR^4_2$ , dans lesquels  $R^4$  est
- 30 choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

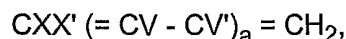
-  $R^2$  et  $R^3$ , identiques ou différents, représentent :

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,
- un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué et/ou aromatique,
- un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,
- un atome d'hydrogène, des groupes : alkoxycarbonyle, aryloxy carbonyle ( $-\text{COOR}^5$ ), carboxy ( $-\text{COOH}$ ), acyloxy ( $-\text{O}_2\text{CR}^5$ ), carbamoyle ( $-\text{CONR}^5_2$ ), cyano ( $-\text{CN}$ ), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phthalimido, maléïmido, 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,
- les radicaux (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués avantageusement par: des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués, ou des groupes : alkoxycarbonyle, aryloxy carbonyle ( $-\text{COOR}^5$ ), carboxy ( $-\text{COOH}$ ), acyloxy ( $-\text{O}_2\text{CR}^5$ ), carbamoyle ( $-\text{CONR}^5_2$ ), cyano ( $-\text{CN}$ ), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phthalimido, maléïmido, 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,
- W, identiques ou différents, représentent un radical divalent choisi parmi -O-,  $-\text{NR}^4$ -, -NH-, -S-,
- 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,

- a = 0 ou 1,
- m ≥ 1, et lorsque m > 1 les motifs unitaires répétitifs d'indice m sont identiques ou différents,

5 procédé dans lequel on met en contact :

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



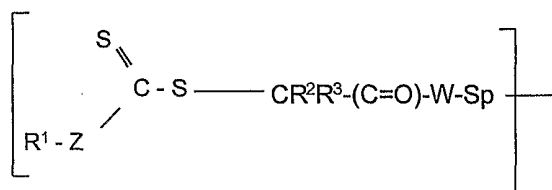
- un composé silicone précurseur comprenant des motifs, identiques ou différents de formule (IV):

10



dans lequel :

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



15

- et 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

20 initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde
- 25 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(cyclohexanecarbonitrile), 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-
- 30



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 :

. 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 sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate 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,

. les persulfate 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 manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 20 % en mole par rapport à la quantité de composé précurseur silicone (IV), de préférence d'au plus 5 % en mole.

Comme monomère éthyléniquement insaturé, on utilise 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.

Le butadiène et le chloroprène correspondent au cas où  $a = 1$  dans la formule (I) et (III),

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en  $C_1$ - $C_{12}$  hydrogénés ou fluorés, de préférence  $C_1$ - $C_8$ . Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Les esters vinyliques d'acide carboxylique incluent plus particulièrement l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle, le propionate de vinyle.

Les amides des acides carboxyliques insaturés incluent plus particulièrement l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.

Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par des dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène.

Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

- 10 - les halogénures de vinyle,
- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
- 15 - les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,
- 20 - les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-(méth)acrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide
- 25 ou -méthacrylamide. Il est de même possible d'utiliser des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle.

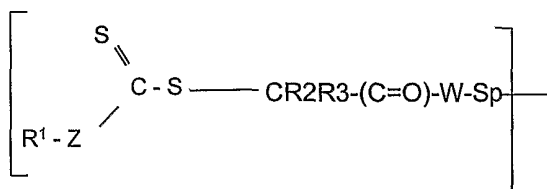
Pour la préparation des copolymères hybrides de formule (I) pour lesquels  $X = H$  et  $X' = NH_2$ , on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

Pour la préparation des copolymères hybrides de formule (I) pour lesquels  $X = H$  et  $X' = OH$ , on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

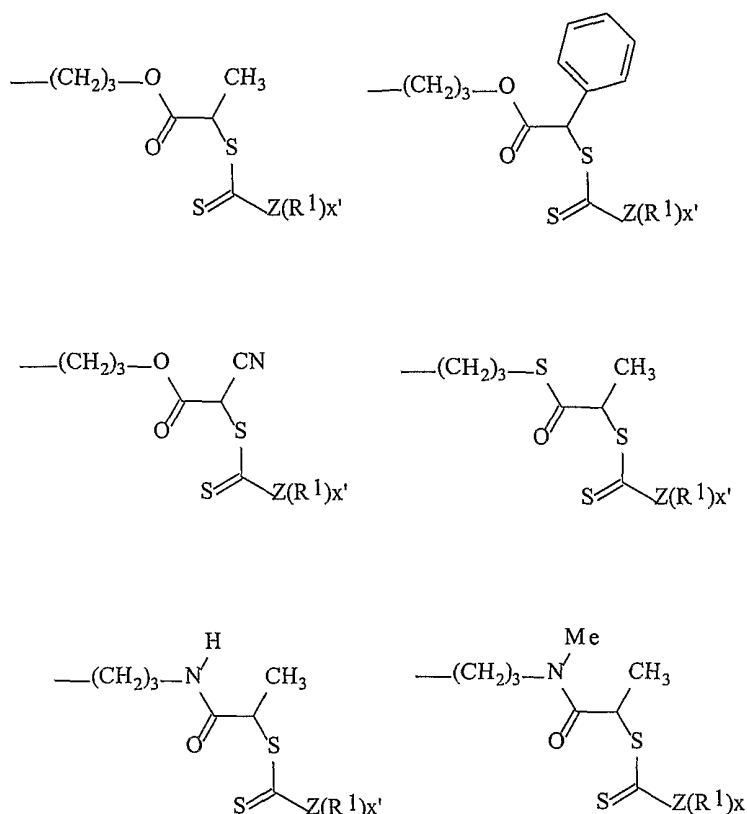
Les types et quantités de monomères copolymérisables mis en œuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le copolymère hybride.

- 5 Selon une première variante préférée de l'invention, le copolymère hybride silicone et organique est constitué d'un squelette silicone linéaire comprenant de 1 à 300 motifs de formule (I), de préférence 1 à 200, et portant de 1 à 50 radicaux U, de préférence 1 à 10.

- 10 Selon une deuxième variante de la présente invention, au moins un des radicaux monovalents U' est de préférence de formule (VI):



- 15 dans laquelle  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe cyano, allkoxycarbonyle, alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué; et W est de définition identique à celle donnée précédemment, et de préférence est égal à un atome d'oxygène. A titre d'exemples, on citera les précurseurs silicones dans lesquelles U' correspond à :



Selon une troisième variante de l'invention, au moins une partie des radicaux monovalents U' de(s) précurseur(s) silicone(s) **(IV)** et donc au moins une partie des groupements U du copolymère hybride obtenu sont tels que Z soit un atome d'oxygène et/ou un atome de soufre.

Selon une quatrième variante selon l'invention, outre des motifs de formule **(I)**, le copolymère hybride silicone et organique selon l'invention peut comprendre des motifs  $R_xU_yF_zSiO_{[4-(x+y+z)]/2}$  **(XIV)** dans lesquels :

- 10 - x est égal à 0, 1, 2 ou 3, y est égal à 0, 1, 2 ou 3 et z est égal à 1, 2 ou 3 avec avec  $2 \leq (x+y+z) \leq 3$ ,
- et F est un groupement porteur d'au moins une fonction tels que hydroxy, alkoxy, thiol, amine, époxy et/ou polyether.

Ces groupements F peuvent éventuellement apporter des propriétés complémentaires et/ou supplémentaires aux copolymères hybrides préparés selon le procédé de l'invention. Ils peuvent être notamment contenus initialement au sein du précurseur silicone de formule **(IV)**.

Outre des copolymères hybrides avec des segments organiques homopolymères, le procédé selon l'invention permet de préparer des polymères hybrides porteurs de groupements organiques à blocs (c'est à dire multiblocs). Pour cela, le procédé consiste à répéter la mise en œuvre du procédé de préparation précédemment décrit

5 en utilisant :

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

10 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 commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

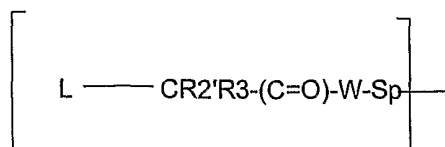
15 Comme pour le procédé de polymérisation de copolymère monobloc, ce procédé de polymérisation de copolymères à blocs présente l'avantage de conduire à des copolymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible. Il permet également de contrôler la masse moléculaire des polymères à blocs.

20 Le composé silicone précurseur de formule générale **(IV)** utilisé au sein du procédé de préparation de copolymères hybrides selon l'invention peut être obtenu par réaction :

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



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

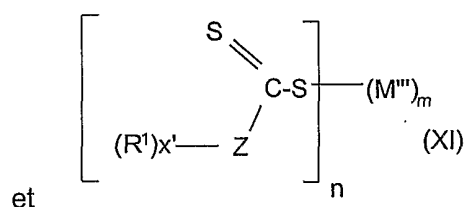
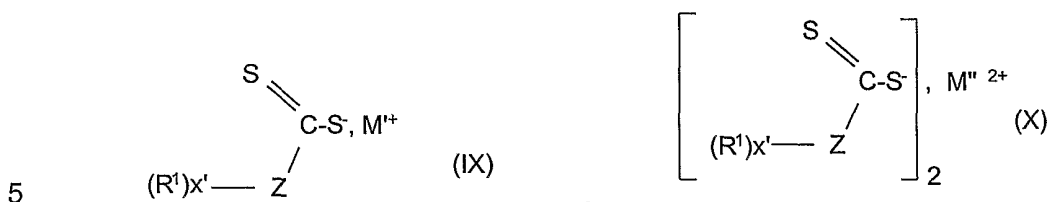


dans laquelle :

- W et Sp sont de définitions identiques à celles données précédemment,

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

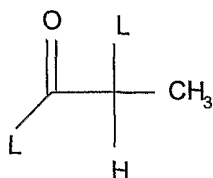
(ii) avec un composé choisi parmi ceux de formules générales suivantes **(IX)**, **(X)**  
ou **(XI)** :



dans lesquelles :

- 10
- $\text{M}^{+}$  représente  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NR}_4^+$ , ou  $\text{PR}_4^+$ , R étant de définition similaire à celle donnée pour R de la formule (I),
  - $\text{M}^{2+}$  représente un métal alcalino-terreux tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ ,
  - $\text{M}^{m+}$  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.

15 Cette silicone de formule **(VII)** peut être notamment obtenue à partir (i) d'une silicone comprenant des motifs de formule **(XII)** :  $\text{R}_x\text{U}^{m+}_y\text{SiO}_{[4-(x+y)]/2}$  où le radical monovalent  $\text{U}^{m+}$  est de formule **(XIII)** :  $-\text{Sp}-\text{WH}$  et (ii) d'un composé de formule :



20 Les copolymères hybrides préparés selon le procédé de l'invention présente l'avantage de conduire à un indice de polydispersité faible. Ce procédé permet également de contrôler la masse moléculaire de ces polymères. L'invention concerne donc aussi ces polymères hybrides.

Les copolymères hybrides préférés sont ceux présentant au moins un bloc choisi parmi le polystyrène, le polyacrylate de méthyle, le polyacrylate d'éthyle, le polyacrylate de tertiobutyle, le polyacétate de vinyle, le polyacrylate de butyle, le polyacrylamide, le polyacrylate de 2-diméthyl-aminoéthyle et/ou le polyacrylate de 2-hydroxyéthyle.

- 5            Ces polymères présentent, en général, un indice de polydispersité d'au plus 2, et de préférence d'au plus 1,5.

La polymérisation peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. De préférence, elle est mise en œuvre en émulsion.

- 10           De préférence, le procédé est mis en œuvre de manière semi-continue.

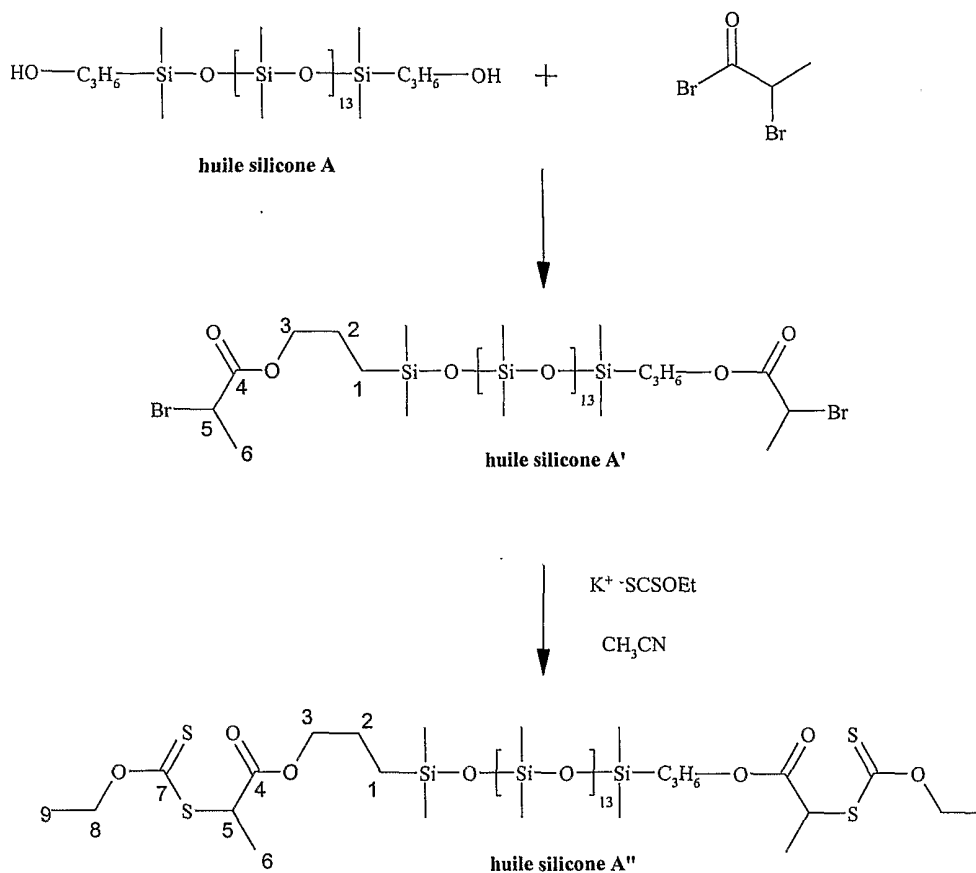
La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères utilisés.

- 15           En général, au cours de la polymérisation, la teneur instantanée en copolymère par rapport à la quantité instantanée en monomère et copolymère est comprise entre 50 et 99 % en poids, de préférence entre 75 et 99 %, encore plus préférentiellement entre 90 et 99 %. Cette teneur est maintenue, de manière connue, par contrôle de la température, de la vitesse d'addition des réactifs et de l'initiateur de polymérisation.

Le procédé est généralement mis en œuvre en l'absence de source UV.

## EXEMPLES.

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

5 **Exemple 1.****A. Schéma réactionnel.****B. Préparation du produit A'.**

A une solution de 10 g d'huile silicone A (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.

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



éaporés. Le produit brut obtenu est ensuite chromatographié sur colonne de silice (heptane 9 / éther 1) pour donner 11 g d'huile silicone A'.

### C. Préparation du précurseur silicone A''.

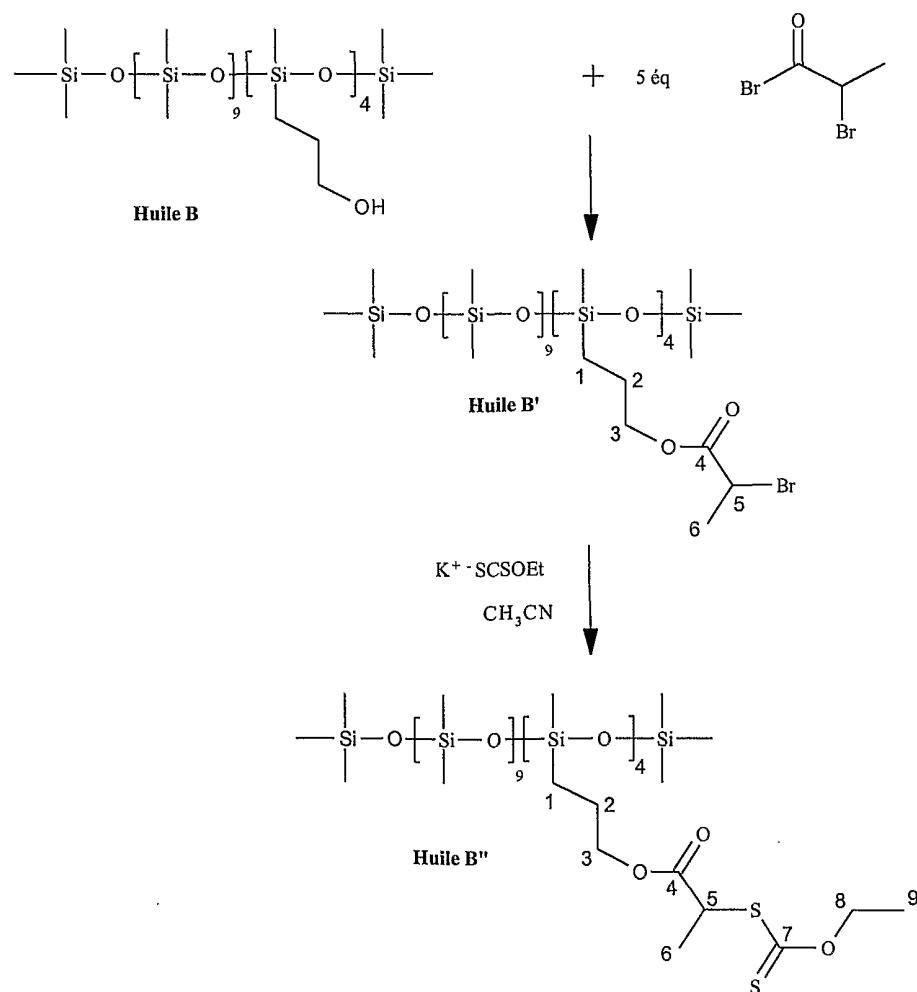
A une solution, de 2,22 g (4 équivalents) de sel de xanthate ( $K^+$ ,  $SCSOEt$ ) dans de l'acétonitrile (150 ml), sont additionnés 5 g (1 équivalent) de produit A' à température ambiante. Le milieu est agité pendant 4 heures à température ambiante.

Le solvant est alors évaporé sous pression réduite, puis le solide obtenu est mélangé avec de l'éther et filtré sur fritté. Le solvant est alors évaporé pour donner 5,2 g de précurseur A''.

10

### Exemple 2.

#### A. Schéma réactionnel.



**B. Préparation de l'huile silicone B'.**

A une solution, de 10 g d'huile B (1 équivalent) et de 6,2 g (10 équivalents) de pyridine dans de l'éther (300 ml), est additionné goutte à goutte et à température ambiante, 4,16 ml (5 équivalents) de bromure de 2-bromo-propionyle.

- 5       Après 2 heures d'agitation à température ambiante, 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont additionnés.

Le précipité obtenu suite à cet ajout est filtré sur fritté, la phase organique est lavée successivement avec une solution aqueuse HCl 10 %, de l'eau et de la saumure, puis séchées sur du sulfate de magnésium. Les solvants sont ensuite évaporés pour  
10       donner 13,5 g de produit B' sur lequel des OH libres sont encore présents (28 % de OH d'après le spectre RMN  $^1\text{H}$ ).

**C. Préparation du précurseur silicone B''.**

A une solution, de 4,6 g (8 équivalents) de sel de xanthate ( $\text{K}^+, \text{SCSOEt}$ ) dans de l'acétonitrile (300 ml), sont additionnés 6,5 g (1 équivalent) de produit B' à température  
15       ambiante. Après 2 heures d'agitation à température ambiante un spectre RMN  $^1\text{H}$  du mélange réactionnel est effectué. La disparition des doublets caractéristiques des  $\text{CH}_3$  en  $\beta$  des carbonyles, nous montre que la totalité du produit de départ B' a été consommée.

80 % du solvant est alors évaporé sous pression réduite, puis la solution obtenue  
20       est mélangée avec de l'éther et filtré sur fritté. Le solvant est alors évaporé pour donner 11,8 g de précurseur **B''**.

30 % de OH libres sont encore présents d'après le spectre RMN  $^1\text{H}$ .

25       **Exemple 3 : Préparation d'un copolymère tribloc polyacrylate d'éthyle-b-polydiméthylsiloxane-b-polyacrylate d'éthyle.**

0.1 g de précurseur A'' de l'exemple 1, 1.39 g d'acrylate d'éthyle, 2 g de toluène et 2.28 mg d'AIBN sont placés dans un tube de Carius. Trois cycles de 'congélation-vide-retour à l'ambiante' sont effectués sur le contenu du tube. Le tube est ensuite scellé sous vide à la flamme, puis le tube est placé dans un bain thermostaté à 80°C pendant  
30       8 heures. Le tube est ensuite refroidi puis ouvert.

Son contenu est analysé par chromatographie en phase gazeuse GPC (THF) :

- Masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) = 15800 g/mol.

- Indice de polydispersité ( $I_p = M_w/M_n$ ) = 1.42.
- Taux de conversion = 89 % (GPC).

5     **Exemple 4 : Préparation d'un copolymère tribloc polyacétate de vinyle-b-polydiméthylsiloxane-b- polyacétate de vinyle.**

0.1 g du précurseur A" de l'exemple 1, 0.59 g d'acétate de vinyle, 1.05 g de cyclohexane et 2.28 mg d'AIBN sont placés dans un tube de Carius. Trois cycles de 'congélation-vide-retour à l'ambiante' sont effectués sur le contenu du tube. Le tube est ensuite scellé sous vide à la flamme, puis le tube est placé dans un bain thermostaté à  
10     80°C pendant 4 heures. Le tube est ensuite refroidi puis ouvert.

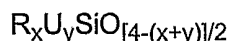
Son contenu est analysé par chromatographie en phase gazeuse GPC (THF) :

- $M_n$  = 4200 g/mol.
- $I_p$  = 1.35.
- Taux de conversion = 62 % (GPC).

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation par activation thermique de copolymères hybrides silicones et organiques comprenant des motifs (I) :

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 R, identiques ou différents, représentent :

10

- 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,

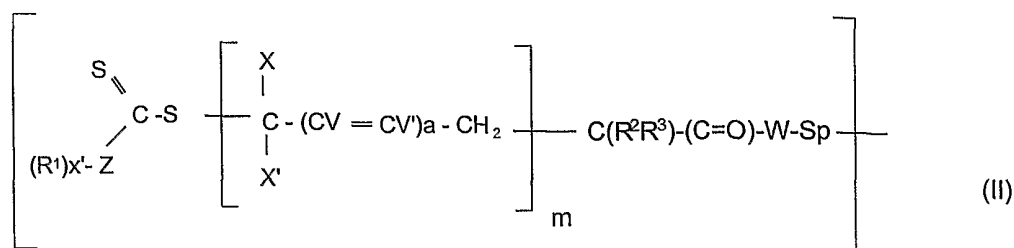
15

- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,

20

- 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 alkoxyes contenant 1 à 3 atomes de carbone,

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



25

dans lequel :

- $x' = 1, 2, 3$  ou 4 en fonction de la valence de Z,
- Z, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, soufre, oxygène, phosphore, azote et/ou une valence libre,
- $\text{R}^1$ , radicaux identiques ou différents, représentent :

30

- un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,

- 5 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué et/ou aromatique, et/ou  
 - un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué,  
 - ces radicaux (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués avantageusement par:  
 des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués, ou  
 des groupes : alkoxycarbonyle, aryloxy carbonyle ( $-\text{COOR}^5$ ), carboxy ( $-\text{COOH}$ ),  
 acyloxy ( $-\text{O}_2\text{CR}^5$ ), carbamoyle ( $-\text{CONR}^5_2$ ), cyano ( $-\text{CN}$ ),  
 alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle,  
 phtalimido, maléimido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy ( $-\text{OH}$ ),  
 10 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), et les substituants cationiques  
 (sels d'ammonium quaternaires),  $\text{R}^5$ , identiques ou différents, représentant  
 15 un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,  
 - un groupement (iv) de formule  $-\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}$  avec n compris entre 1 et 20,  
 - un groupement (v) de formule suivante :



dans laquelle :

- 25 -  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ , identiques ou différents, sont choisis parmi un groupe  
 halogène,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{R}^{10}$ ,  $-\text{NCO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OR}^{10}$ ,  $-\text{SR}^{10}$ ,  $-\text{N}(\text{R}^{10})_2$ ,  
 $-\text{COOR}^{10}$ ,  $\text{O}_2\text{CR}^{10}$ ,  $-\text{CON}(\text{R}^{10})_2$ ,  $-\text{NCO}(\text{R}^{10})_2$  et  $-\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}$  avec n  
 compris entre 1 et 20, de préférence égal à 1;  
 - avec  $\text{R}^{10}$  représentant :  
 \* un atome d'hydrogène,  
 30 \* ou un radical alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalcényle, cycloalcynyle,  
 alkaryle, aralkyle, hétéroaryle ou aryle éventuellement condensé à un  
 hétérocycle aromatique ou non; ces radicaux pouvant éventuellement  
 être substitués par :  
 . un ou plusieurs groupes identiques ou différents, choisis parmi les  
 35 atomes d'halogènes,  $=\text{O}$ ,  $=\text{S}$ ,  $-\text{OH}$ , alcoxy, SH, thioalcoxy,  $\text{NH}_2$ ,  
 mono ou di-alkylamino, CN, COOH, ester, amide,  $\text{C}_n\text{F}_{(2n+1)}$  et/ou  
 éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes choisis parmi  
 O, S, N, P ;

- . ou un groupe hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis précédemment ;
- . ou R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> forment ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont attachés, un groupe =O, =S, un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ;
- 5 - et R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup>, identiques ou différents, représentent un groupe tel que défini ci-dessus pour R<sup>10</sup>; ou forment ensemble une chaîne hydrocarbonée en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, éventuellement interrompue par un hétéroatome choisi parmi O, S et N ;
- 10 - V et V', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,
- X et X', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe R<sup>4</sup>, OR<sup>4</sup>, O<sub>2</sub>COR<sup>4</sup>, NHCOH, OH, NH<sub>2</sub>, NHR<sup>4</sup>, N(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, (R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>O<sup>-</sup>, NHCOR<sup>4</sup>, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>, CN, CONH<sub>2</sub>, CONHR<sup>4</sup> ou CONR<sup>4</sup><sub>2</sub>, dans lesquels R<sup>4</sup> est
- 15 choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,
- R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, 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,
- 25 - un atome d'hydrogène, des groupes : alkoxycarbonyle, aryloxycarbonyle (-COOR<sup>5</sup>), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR<sup>5</sup>), carbamoyle (-CONR<sup>5</sup><sub>2</sub>), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maléïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR<sup>5</sup><sub>2</sub>), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR<sup>5</sup>), S-
- 30 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<sup>5</sup>, identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,
- 35 - les radicaux (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués avantageusement par: des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués, ou des groupes : alkoxycarbonyle, aryloxycarbonyle (-COOR<sup>5</sup>), carboxy (-COOH), acyloxy (-O<sub>2</sub>CR<sup>5</sup>), carbamoyle (-CONR<sup>5</sup><sub>2</sub>), cyano (-CN),

- alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR<sup>5</sup><sub>2</sub>), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR<sup>5</sup>), 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<sup>5</sup>, identiques ou différents, représentant un groupe alkyle ou aryle, et/ou une chaîne polymère,
- 5 - W, identiques ou différents, est égal à un radical divalent choisi parmi -O-, -NR<sup>4</sup>-, -NH-, -S-,
- 10 - Sp, identiques ou différents, est une rotule constituée d'un radical divalent organique de formule -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>- 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,
- 15 - m ≥ 1, et lorsque m > 1 les motifs unitaires répétitifs d'indice m sont identiques ou différents,

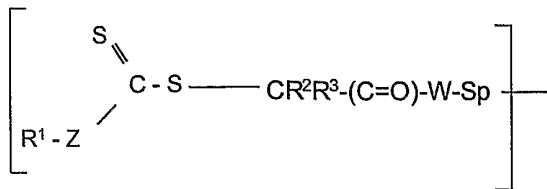
procédé dans lequel on met en contact :

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé de formule (III):
- $$CXX' (= CV - CV')_a = CH_2,$$
- 20 - un composé silicone précurseur comprenant des motifs, identiques ou différents de formule (IV):



dans lequel

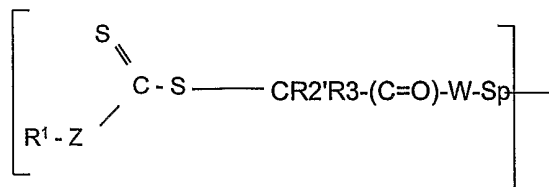
- R, x et y correspondent aux valeurs données précédemment,
- 25 - et le radical monovalent U' est selon la formule suivante (V):



- et un initiateur de polymérisation radicalaire.

- 30 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le copolymère hybride silicone et organique est constitué d'un squelette silicone linéaire comprenant de 1 à 300 motifs de formule (I), de préférence 1 à 200, et portant de 1 à 50 radicaux U, de préférence 1 à 10.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'au moins un des symboles U' est de formule suivante (VI):



dans laquelle :

- 5 -  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe cyano, alkoxycarbonyle, alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué;

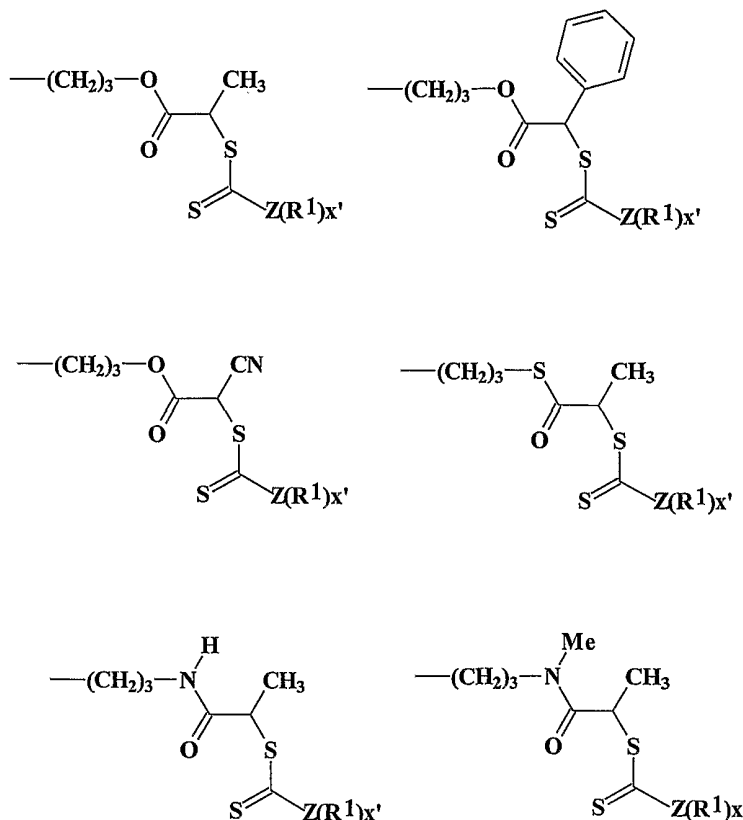
- et W est de définition identique à celle donnée selon la revendication 1, et de préférence est égal à un atome d'oxygène.

10

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que Z est un atome d'oxygène ou un atome de soufre.

- 15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'au moins un radical monovalent U' est choisi parmi les motifs suivants :



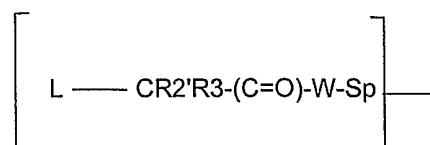


6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi : le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, les nitriles vinyliques, les esters vinyliques et les amides des acides carboxyliques insaturés.
7. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi l'acétate de vinyle, le versatate de vinyle et le propionate de vinyle.
8. Procédé de préparation de copolymères hybrides silicones et organiques, caractérisé en ce qu'on répète au moins une fois la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 7 en utilisant :
- des monomères différents de la mise en œuvre précédente, et
  - à la place du composé silicone précurseur de formule (II) le copolymère hybride comprenant les motifs (I) issu de la mise en œuvre précédente.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé silicone précurseur de formule générale (IV) est un polymère issu de la réaction :

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



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



5

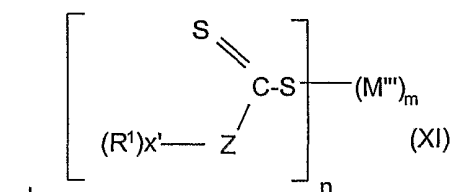
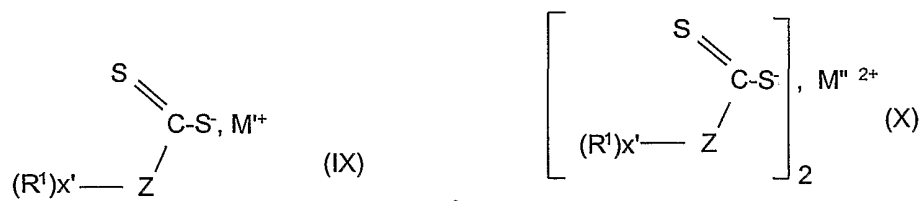
dans laquelle :

- W et Sp sont de définitions identiques à celles données à la revendication 1

10

- L est un groupement électrofuge, par exemples :  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $OTs^-$ ,  $OMs^-$ ,  $(C_6H_5)-(C=O)-O^-$ ,  $(CH_3)-(C=O)-O^-$ ,  $(CF_3)-(C=O)-O^-$ .

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



et

15

dans lesquelles :

-  $R^1$ , Z et  $x'$  sont de définitions identiques à celles données précédemment,

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

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

20

-  $M'''$  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.

10. Procédé de préparation de la silicone de formule (VII) selon la revendication 9 à partir de :

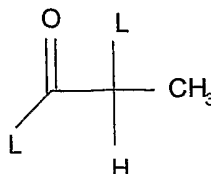
25

(i) d'une silicone comprenant des motifs formule (XII) :



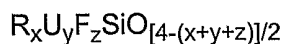
où le radical monovalent U''' est selon la formule (XIII) : -Sp-WH

(ii) et d'un composé de formule :



5

11. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le copolymère silicone et organique comprend en outre des motifs (XIV):



10

dans lesquels:

- x est égal à 0, 1, 2 ou 3, y est égal à 0, 1, 2 ou 3 et z est égal à 1, 2 ou 3 avec avec  $2 \leq (x+y+z) \leq 3$ ,
- F est un groupement porteur d'au moins une fonction tel que hydroxy, alkoxy, thiol, amine, époxy et/ou polyether.

15

12. Copolymère susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et 11.

20

13. Copolymère selon la revendication 11 caractérisé en ce que le squelette silicone présente au moins un bloc choisi parmi le polystyrène, le polyacrylate de méthyle, le polyacrylate d'éthyle, le polyacrylate de tertiobutyle, le polyacétate de vinyle, le polyacrylate de butyle, le polyacrylamide, le polyacrylate de 2-diméthyl-aminoéthyle et le polyacrylate de 2-hydroxyéthyle.

25

- 14.. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 12 et 13 caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.

15. Copolymère selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5.

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02433

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/38 C08F293/00 C08G77/28 C08G77/392 C08F283/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 392 947 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17 October 1990 (1990-10-17) the whole document ---	1-15
A	WO 98 58974 A (CHARMOT DOMINIQUE ;CORPART PASCALE (FR); MICHELET DANIEL (FR); ZAR) 30 December 1998 (1998-12-30) the whole document ---	1-15
A	SINGER H ET AL: "ALPHA,OMEGA-FUNKTIONALISIERTE OLIGOMERE - EINE NEUERE ANWENDUNG DER EMULSIONSPOLYMERISATION", FASERFORSCHUNG UND TEXTILTECHNIK,DE,BERLIN, VOL. 28, NR. 9, PAGE(S) 435-438 XP002049825 ISSN: 0014-8628 the whole document --- -/--	1-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 December 2001

Date of mailing of the international search report

14/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02433

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 421 588 A (MINNESOTA MINING &amp; MFG)</p> <p>10 April 1991 (1991-04-10)</p> <p>claims</p> <p>-----</p>	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02433

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0392947 A	17-10-1990	FR 2645868 A1	19-10-1990
		EP 0392947 A2	17-10-1990
		JP 2296831 A	07-12-1990
		JP 5079694 B	04-11-1993
		US 5175226 A	29-12-1992
		US 5237020 A	17-08-1993
WO 9858974 A	30-12-1998	FR 2764892 A1	24-12-1998
		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
EP 0421588 A	10-04-1991	US 5032460 A	16-07-1991
		DE 69028674 D1	31-10-1996
		DE 69028674 T2	17-04-1997
		EP 0421588 A2	10-04-1991
		HK 1007751 A1	23-04-1999
		JP 2939309 B2	25-08-1999
		JP 3088815 A	15-04-1991
		US 5202190 A	13-04-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02433

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

CIB 7 C08F2/38 C08F293/00 C08G77/28 C08G77/392 C08F283/12

*Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB*

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C08L C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, COMPENDEX, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 392 947 A (RHONE POULENC CHIMIE) 17 octobre 1990 (1990-10-17) le document en entier ---	1-15
A	WO 98 58974 A (CHARMOT DOMINIQUE ;CORPART PASCALE (FR); MICHELET DANIEL (FR); ZAR) 30 décembre 1998 (1998-12-30) le document en entier ---	1-15
A	SINGER H ET AL: "ALPHA,OMEGA-FUNKTIONALISIERTE OLIGOMERE - EINE NEUERE ANWENDUNG DER EMULSIONSPOLYMERISATION", FASERFORSCHUNG UND TEXTILTECHNIK,DE,BERLIN, VOL. 28, NR. 9, PAGE(S) 435-438 XP002049825 ISSN: 0014-8628 le document en entier --- -/-	1-15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 décembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/12/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pollio, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02433

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 421 588 A (MINNESOTA MINING &amp; MFG)  10 avril 1991 (1991-04-10)  revendications  -----</p>	1-15



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/02433

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0392947	A	17-10-1990	FR 2645868 A1	19-10-1990
			EP 0392947 A2	17-10-1990
			JP 2296831 A	07-12-1990
			JP 5079694 B	04-11-1993
			US 5175226 A	29-12-1992
			US 5237020 A	17-08-1993
-----				
WO 9858974	A	30-12-1998	FR 2764892 A1	24-12-1998
			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
-----				
EP 0421588	A	10-04-1991	US 5032460 A	16-07-1991
			DE 69028674 D1	31-10-1996
			DE 69028674 T2	17-04-1997
			EP 0421588 A2	10-04-1991
			HK 1007751 A1	23-04-1999
			JP 2939309 B2	25-08-1999
			JP 3088815 A	15-04-1991
			US 5202190 A	13-04-1993
-----				