

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 924 714**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 59649**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 F 2/38** (2006.01), C 08 F 2/24, 293/00, C 07 F 9/
40, C 09 D 153/00, C 09 J 153/00, D 06 M 15/263, D 21 H 19/
44

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 07.12.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.06.09 Bulletin 09/24.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme*
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : MAGNET STEPHANIE et ROUSSEL
THOMAS.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 **PROCEDE DE PREPARATION D'UNE DISPERSION AQUEUSE DE PARTICULES DE POLYMERES PAR UN
PROCEDE DE POLYMERISATION RADICALAIRE EN DISPERSION, DISPERSIONS OBTENUES ET
REVETEMENTS PREPARES AVEC CELLES-CI.**

⑤7 Procédé de préparation d'une dispersion aqueuse de
particules de polymères, comprenant plusieurs étapes de
polymérisation par voie radicalaire d'au moins un monomère
polymérisable par voie radicalaire, réalisées dans un mi-
lieu de polymérisation dispersé comprenant une phase
aqueuse liquide continue et une phase organique liquide,
dans lequel au moins une des étapes est une étape de po-
lymérisation radicalaire contrôlée et au moins une des éta-
pes est une étape de polymérisation radicalaire classique,
conventionnelle.

Dispersions ainsi obtenues.

Compositions de revêtement contenant lesdites disper-
sions telles que peintures; compositions pour le revêtement
des textiles, du cuir, des non tissés; compositions pour le re-
vêtement du papier; compositions adhésives.

Film ou revêtement obtenus à partir de ces compositions
présentant une température minimale de filmification (TMF)
basse, et une température de « blocking » supérieure d'au
moins 50°C à la TMF.

FR 2 924 714 - A1



PROCEDE DE PREPARATION D'UNE DISPERSION AQUEUSE DE
PARTICULES DE POLYMERES PAR UN PROCEDE DE
POLYMERISATION RADICALAIRE EN DISPERSION, DISPERSIONS
OBTENUES ET REVETEMENTS PREPARES AVEC CELLES-CI.

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé de
préparation d'une dispersion aqueuse de particules de
10 polymères par un procédé de polymérisation radicalaire
en dispersion en plusieurs étapes.

L'invention a trait, en outre, aux
dispersions aqueuses de particules de polymères
susceptibles d'être obtenues par ce procédé.

15 L'invention concerne aussi une composition
de revêtement contenant ladite dispersion et un procédé
de préparation d'un revêtement sur un substrat dans
lequel on applique ladite composition sur ledit
substrat.

20 L'invention concerne enfin un film ou
revêtement susceptible d'être obtenu par ce procédé.

Le domaine technique de l'invention peut
être défini comme celui des dispersions aqueuses de
polymères ou résines synthétiques et plus
25 particulièrement comme celui des émulsions aqueuses de
polymères.

Les dispersions et notamment émulsions
aqueuses de polymères peuvent être définies comme des
systèmes fluides qui contiennent des particules de
30 polymères réparties sous la forme d'une phase dispersée

dans un milieu de dispersion aqueux formant une phase continue aqueuse.

La taille, généralement définie par leur diamètre, des particules de polymères, est généralement
5 de 0,01 à 5 micromètres, de préférence de 0,02 à 1 micromètre.

Les dispersions, émulsions aqueuses de polymères ont la propriété de former lors de l'évaporation du milieu de dispersion aqueux des films
10 transparents de polymère et c'est la raison pour laquelle ces dispersions et émulsions sont largement utilisées comme liants par exemple dans des compositions de revêtement.

Cependant, au contraire des solutions de polymères, le type de polymère dispersé et la
15 température à laquelle la formation d'un film a lieu déterminent si une émulsion aqueuse de polymère forme après évaporation de l'eau un film transparent cohérent ou bien une couche opaque, cassante.

La température la plus basse à laquelle un film transparent sans fissure se forme est définie
20 comme étant la Température Minimale de Filmification (TMF ou « Minimal Filmification Temperature », « MFT » en anglais) de ladite dispersion, émulsion.

Un film ne se forme pas en dessous de la
25 TMF.

Il est connu de l'homme du métier que le caractère filmogène d'une dispersion aqueuse, de polymère, résine synthétique, ainsi que les propriétés
30 de dureté et de collant du film ou du revêtement obtenu à partir de cette dispersion peuvent être ajustés en

jouant sur la nature des monomères constituant la dispersion aqueuse ainsi que sur les rapports massiques entre les différents monomères.

Ainsi est-il connu que les émulsions aqueuses de polymères qui contiennent essentiellement des monomères polymérisés dont les homopolymères correspondants ont des températures de transition vitreuse (T_v ou T_g , en anglais) « basses » c'est-à-dire généralement inférieures à la température ambiante (à savoir généralement 20 à 25°C, par exemple 22, 23°C) peuvent former des films de polymère à des températures basses. En d'autres termes, ces émulsions ont une TMF voisine de la T_v du polymère.

Cependant, un inconvénient des films obtenus à partir de telles émulsions est qu'ils sont trop mous et trop collants pour de nombreuses applications.

En particulier, les revêtements, films obtenus à partir de ces dispersions, émulsions ont généralement une faible température de « blocking » (TB).

La température de « blocking » qui caractérise le collant du film est généralement définie comme la température à partir de laquelle deux parties d'un même film adhèrent l'une sur l'autre lorsqu'elles sont mises en contact l'une avec l'autre à une pression de contact prédéterminée pendant une certaine durée.

Au dessus de la température de « blocking », les films adhèrent les uns aux autres et ne peuvent plus être séparés sans qu'ils soient détériorés.

Par exemple, des monomères acryliques qui possèdent une température de transition vitreuse (T_v) inférieure à la température ambiante, apportent des propriétés de filmabilité à basse température et de flexibilité, aux films obtenus. Cependant, ces films
5 présentent un caractère adhésif, collant, très marqué au fur et à mesure que l'on augmente la quantité de monomères acryliques dans la composition.

Il est également connu que les émulsions aqueuses de polymères qui contiennent essentiellement
10 des monomères polymérisés dont les homopolymères correspondants ont des températures de transition vitreuse (T_v ou T_g en anglais) « hautes » c'est-à-dire généralement supérieures à 50°C , ont des températures
15 de « blocking » élevées, c'est-à-dire généralement supérieures à 50°C .

Ainsi des monomères méthacryliques tels que le méthacrylate de méthyle, ou des monomères styréniques tels que le styrène dont la température de
20 transition vitreuse (T_v) est supérieure à 50°C confèrent au film obtenu à partir de la dispersion aqueuse des propriétés de dureté et de résistance au « blocking ».

L'inconvénient de ces dispersions, émulsions, qui possèdent des températures de
25 « blocking » élevées est qu'elles ont aussi des TMF élevées.

En déclinant les différentes compositions massiques des monomères « mous » (dont la
30 T_v < Température ambiante est de préférence inférieure ou égale à 10°C) tels que les monomères acryliques et des

monomères « durs » (dont la T_v est supérieure ou égale à 50°C) tels que les monomères méthacryliques ou styréniques qui entrent dans la composition de la dispersion, émulsion aqueuse de polymère, résine synthétique, il est cependant possible d'obtenir des films à partir de ces dispersions, émulsions, dont les propriétés peuvent aller de films présentant un fort caractère adhésif (collant) à des films rigides.

Il est bien évident que les dispersions aqueuses de polymères, résines synthétiques, doivent présenter un caractère filmogène prononcé. Pour cela, il est nécessaire d'élaborer des dispersions aqueuses dont la température minimale de filmification (TMF), telle que définie plus haut, est faible. Cependant, dans tous les cas et pour toutes les dispersions décrites plus haut, la température de « blocking » caractérisant le collant du film est, de fait, seulement légèrement supérieure à la température minimale de filmification (TMF) ce qui est très gênant dans la plupart des applications de ces dispersions.

L'art antérieur décrit trois méthodes possibles qui permettent d'adapter la température minimale de filmification ainsi que la température de « blocking » d'une dispersion aqueuse pour une application visée :

- La première méthode consiste à additionner des agents plastifiants (ou agents de coalescence) à des dispersions aqueuses de polymères durs ;
- La deuxième méthode propose de copolymériser des monomères « mous » (T_v inférieure ou

égale à 10°C) et des monomères « durs » (T_v supérieure ou égale à 50°C) ;

- Enfin, la troisième méthode consiste à mélanger des dispersions aqueuses de polymères « durs »
5 à des dispersions aqueuses de polymères « mous ».

Cependant, l'inconvénient de la première méthode est d'augmenter la teneur en composés volatils de la dispersion aqueuse de fait de l'addition du plastifiant (ou agent de coalescence).

10 Par ailleurs, l'inconvénient des deuxième et troisième méthodes est que la température minimale de filmification et la température de « blocking » varient dans le même sens et du même ordre de grandeur. Ceci a pour conséquence de ne pas augmenter
15 efficacement la différence de température entre la température minimale de filmification et la température de « blocking » ; on obtient généralement une différence de température entre la TMF et la TB de l'ordre de 20°C ce qui est tout à fait insuffisant.

20 Pour augmenter cette différence de température entre la TMF et la TB, des techniques de polymérisation multi-étapes ont alors été développées.

Ainsi, les brevets EP 184 091, EP 376 096, EP 609 756, EP 379 892 et US 5,744,540 décrivent des
25 procédés d'obtention de dispersion aqueuse de résines synthétiques par un procédé de polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, classique, conventionnelle en deux étapes successives, une des étapes, par exemple la première étape consistant à
30 polymériser un monomère ou un mélange de monomères mous qui présentent une température de transition vitreuse

basse, et l'autre étape, par exemple la deuxième étape consistant à polymériser un monomère ou un mélange de monomères durs qui présente une température de transition vitreuse élevée. L'ordre dans lequel sont effectuées ces deux séquences de polymérisation ne semble pas jouer un rôle prépondérant dans l'application. Ainsi, le brevet EP 379 892 décrit-il la préparation d'une dispersion aqueuse de résine au cours de laquelle la construction du polymère dur s'effectue dans la première étape et le polymère mou dans la seconde étape, alors que le brevet EP 184 091 décrit l'opposé.

Les dispersions aqueuses de résines synthétiques issues de ces étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle successives ont des morphologies particulières que l'on désigne plus généralement par l'expression « cœur/écorce ». Le cœur est constitué des monomères ou du mélange de monomères polymérisés au cours de la première étape, alors que l'écorce est constituée des monomères ou mélange de monomères polymérisés au cours de la deuxième étape.

Ainsi, par exemple, le document US-A-5 306 743 est-il relatif à des dispersions aqueuses de résines synthétiques comprenant des particules de latex ayant un diamètre moyen de particules de moins de 140 nm, ces particules étant constituées de 5 à 45% en poids d'un matériau de cœur ayant une T_v supérieure à 60°C, et de 95 à 55% en poids d'un matériau d'écorce ayant une température T_v inférieure à 80°C et inférieure d'au moins 20 K à la température du noyau.

Les dispersions préparées ont des TMF de 0, 12, 21 et 25°C et des TB de 35, 40, 45, 50 et 55°C, la différence de température entre la TB et la TMF va de 25°C à 43°C.

5 Les films obtenus à partir des dispersions aqueuses des résines synthétiques polymérisées par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle, classique, multi-étapes et qui ont ladite structure cœur-écorce présentent donc une différence de
10 température entre la température minimale de filmification et la température de blocking de l'ordre de 40°C, ce qui demeure insuffisant.

Par ailleurs, le document WO-A-99/00426 décrit un procédé de polymérisation en émulsion aqueuse
15 amorcé par des radicaux libres, pour la préparation d'une dispersion aqueuse de polymères, dans lequel on met en émulsion un composé comprenant au moins un groupe éthyléniquement insaturé au moyen d'un agent dispersant, dans un milieu aqueux et on le polymérise
20 en présence d'un radical N-oxyde stable. L'émulsion aqueuse consiste essentiellement en des gouttelettes d'un diamètre inférieur à 500 nm et elle est préparée à partir d'un mélange comprenant un composé éthyléniquement insaturé, un amorceur de polymérisation
25 radicalaire et au moins un radical N-oxyde, ou bien un composé éthyléniquement insaturé qui, sous l'action de la chaleur se décompose en un radical N-oxyde stable et en un composé amorçant la polymérisation radicalaire.

Ce procédé permet d'obtenir des particules
30 à structure cœur/écorce dans lesquelles le cœur est constitué par exemple de polystyrène ou de

poly(méthacrylate de méthyle) ou d'un copolymère de styrène et d'acrylonitrile et présente une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 25°C . Une première écorce peut être constituée de polybutadiène, 5 de poly(acrylate de n-alkyle) comme le poly(acrylate de n-butyle), ou d'un copolymère avec une température de transition vitreuse inférieure à 0°C. Une ou plusieurs autres « écorces » dures avec une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 25°C peuvent 10 être prévues.

La préparation de films à partir de ces dispersions n'est pas décrite dans les exemples de ce document, et la différence de température entre la TMF et la TB n'est ni mentionnée, ni évoquée, ni mesurée.

15 Le document WO-A-99/00427 décrit un procédé de polymérisation en émulsion aqueuse amorcé par des radicaux libres, pour la préparation d'une dispersion aqueuse de polymères, dans lequel on met en émulsion un composé comprenant au moins un groupe éthyléniquement 20 insaturé au moyen d'un agent dispersant dans un milieu aqueux et on le polymérise en présence d'un radical N-oxyde stable. Dans ce procédé on utilise en tant qu'amorceur de polymérisation un hydroperoxyde et/ou un composé azo, et on réalise la polymérisation en 25 émulsion aqueuse à une température supérieure à 100°C et sous pression.

Comme dans le document WO-A-99/00426 le procédé du document WO-A-99/00427 permet d'obtenir des particules à structure cœur/écorce dans lesquelles le 30 cœur est constitué par exemple de polystyrène ou de poly(méthacrylate de méthyle) ou d'un copolymère de

styrène et d'acrylonitrile et présente une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 25°C, et une première écorce peut être constituée de polybutadiène, de poly(acrylate de n-alkyle) comme le
5 poly(acrylate de n-butyle) ou d'un copolymère avec une température de transition vitreuse inférieure à 0°C. Une ou plusieurs autres « écorces » dures avec une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 25°C peuvent être prévues.

10 La préparation de films à partir de ces dispersions n'est pas décrite dans les exemples de ce document, et la différence de température entre la TMF et la TB n'est ni mentionnée, ni évoquée, ni mesurée.

Le document EP-A1-0970973 concerne un
15 procédé de polymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire en présence d'un radical libre stable qui permet la préparation d'un latex de polymères

De nouveau, la préparation de films à partir de ces
20 latex n'est pas décrite dans les exemples de ce document, et la différence de température entre la TMF et la TB n'est ni mentionnée, ni évoquée, ni mesurée.

Le document US-B1-6 710 112 décrit un
25 dispersion aqueuse de polymère ayant une température minimale de filmification de moins de 65°C et de plus de -35°C de préférence dans la gamme de -20°C à 40°C et en particulier dans la gamme de 0 à 40°C qui comprend au moins un polymère filmogène sous la forme de particules dispersées comprenant une phase polymérique
30 P1 ayant une T_{v1} et une phase polymérique différente P2 ayant une T_{v2} . Cette dispersion aqueuse de polymère est

susceptible d'être obtenue par un procédé de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle en émulsion aqueuse comprenant une étape de polymérisation d'une première charge de monomères M1 pour donner le polymère P1 et une étape de polymérisation d'une seconde charge de monomères M2 pour donner le polymère P2.

La charge M2 est choisie pour donner un polymère « dur » de T_{v2} supérieure à 30°C, de préférence de plus de 40°C et en particulier dans la gamme de 50 à 120°C et au moins un agent de transfert de chaîne est utilisé soit dans la polymérisation de la charge M1, soit dans la polymérisation de la charge M2. Les dispersions préparées dans les exemples de ce document ont des TMF de 24 à 29°C que l'on ne peut considérer comme étant basses.

Il existe donc, au regard de ce qui précède, un besoin pour un procédé de préparation de dispersions aqueuses de résines synthétiques, de polymères présentant une TMF basse à savoir par exemple inférieure ou égale à 10°C permettant ainsi d'élaborer des films ou des revêtements à basse température par exemple inférieure ou égale à 10°C ; ces films ou revêtements présentant en outre une température de « blocking » TB qui soit supérieure d'au moins 50°C à la TMF.

Il existe en d'autres termes un besoin pour un procédé de préparation de dispersions aqueuses de résines synthétiques, de polymères, qui permettent de former des films qui soient flexibles à basse

température et qui aient aussi, en outre, de bonnes propriétés mécaniques et de dureté.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé qui réponde entre autres à ces
5 besoins.

Le but de la présente invention est encore de fournir un procédé de préparation de dispersions aqueuses de polymères qui ne présentent pas les inconvénients, défauts et désavantages des procédés de
10 l'art antérieur et qui résolve les problèmes des procédés de l'art antérieur.

Ce but, et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un procédé de préparation d'une dispersion aqueuse de particules de
15 polymères, comprenant plusieurs étapes de polymérisation par voie radicalaire d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, réalisées dans un milieu de polymérisation dispersé comprenant une phase aqueuse liquide continue et une phase
20 organique liquide, dans lequel au moins une des étapes est une étape de polymérisation radicalaire contrôlée et au moins une des étapes est une étape de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle.

Les termes « procédé de polymérisation
25 radicalaire contrôlée » et « procédé de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle » sont bien connus de l'homme du métier, couramment utilisés dans ce domaine de la technique, et ne présentent aucune ambiguïté.

30 Le procédé selon l'invention est fondamentalement différent des procédés de préparation

de dispersions aqueuses de polymères de l'art antérieur car il comprend la combinaison d'au moins une étape de polymérisation radicalaire contrôlée et d'au moins une étape de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle.

Une telle combinaison spécifique d'étapes spécifiques n'a jamais été décrite, ni suggérée dans l'art antérieur.

Le procédé selon l'invention permet de préparer des dispersions aqueuses de polymères assurant à basse température, à savoir généralement inférieure ou égale à 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, de préférence encore inférieure ou égale à 0°C, l'élaboration de films ou de revêtements, qui satisfont aux critères précisés plus haut en ce qui concerne la différence entre la température de « blocking » TB et la TMF. Cette différence est d'au moins 50°C, ce qui est nettement supérieur à la différence entre les TB et TMF des films obtenus à partir des dispersions de l'art antérieur qui atteint au plus environ 40°C.

En d'autres termes, le procédé selon l'invention permet de préparer des dispersions aqueuses de polymères, résines synthétiques qui rendent possible l'élaboration à basse température de films ou de revêtements non collants, dont les propriétés de dureté et d'adhésion sont en adéquation avec leurs utilisations dans diverses formulations.

Généralement, la phase aqueuse liquide comprend au moins 50% en poids d'eau.

Le(s) monomère(s) et le(s) polymère(s) représentent généralement au moins 50% en poids de la phase organique.

Généralement, le milieu de polymérisation dispersé se présente sous la forme d'une émulsion. La phase aqueuse est la phase continue de cette émulsion, de sorte que c'est la phase organique qui se trouve dispersée sous la forme de gouttelettes d'un diamètre généralement de 1 à 1000 nanomètres.

Il est possible d'ajouter au milieu de polymérisation au moins un agent émulsifiant, c'est-à-dire un tensioactif permettant de stabiliser l'émulsion, étant entendu que ledit agent émulsifiant n'est pas une alcoxyamine au sens de la présente invention. Tout agent émulsifiant habituel à ce genre d'émulsion peut être utilisé.

L'agent émulsifiant peut être anionique, cationique ou non ionique. L'agent émulsifiant peut être un tensioactif amphotère ou quaternaire ou fluoré. Il peut être choisi parmi des sulfates d'alkyle ou d'aryle, les sulfonates d'alkyle ou d'aryle, les sels d'acide gras, les alcools polyvinyliques, les alcools gras polyéthoxylés. A titre d'exemple, l'agent émulsifiant peut être choisi dans la liste suivante :

- laurylsulfate de sodium,
- dodécylbenzenesulfonate de sodium,
- stéarate de sodium,
- nonylphénolpolyéthoxylé,
- dihexylsulfosuccinate de sodium,
- dioctylsulfosuccinate de sodium,
- bromure de lauryl diméthyl ammonium,

- laurylamide bétaine,
- perfluoro octyl acétate de potassium,
- alkyldiphényloxyde sulfonate comme les composés DOWFAX® de DOW, en particulier le DOWFAX® 8390.

5 L'agent émulsifiant peut également être un copolymère amphiphile à blocs ou statistique ou greffé, comme les copolymères du styrène sulfonate de sodium et en particulier le polystyrène-b-poly(styrène sulfonate de sodium).

10 L'agent émulsifiant peut être introduit dans le milieu de polymérisation à raison de 0,1 % à 10 % en masse par rapport à la masse de monomère(s). Au lieu d'être ajouté l'agent émulsifiant peut être synthétisé in-situ dans le milieu de polymérisation,
15 plus précisément dans le cas d'un copolymère amphiphile. Il représente alors également de 0,1% à 10% en masse par rapport à la masse de monomères.

L'émulsion peut être une miniémulsion ou une microémulsion c'est-à-dire une émulsion dans
20 laquelle la phase organique forme des gouttelettes d'un diamètre généralement inférieur à 2 micromètres et généralement allant de 100 à 1000 nanomètres.

L'état de miniémulsion est obtenu grâce à un cisaillement suffisant du liquide et grâce à la
25 présence dans la miniémulsion d'un polymère hydrophobe et d'un co-solvant.

Le polymère hydrophobe doit être soluble dans la phase organique, il présente de préférence une solubilité dans l'eau à 25°C inférieure à
30 1.10^{-6} g/litre et présente une masse moléculaire moyenne en poids au moins égale à 100 000, par exemple allant

de 100 000 à 400 000. A titre d'exemple, le polymère hydrophobe peut être le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle, le polyacrylate de butyle.

Le polymère hydrophobe peut être introduit dans l'émulsion à raison de 0,5 à 2 % en poids par rapport au monomère à polymériser.

Le co-solvant présente un enchaînement hydrocarboné d'au moins six atomes de carbone, présente une solubilité dans l'eau de 25°C inférieure à 1.10^{-6} g/litre et est liquide à la température de polymérisation.

Si le co-solvant ne contient pas d'atomes de fluor, l'enchaînement hydrocarboné comprend de préférence au moins 12 atomes de carbone.

A titre d'exemple, le co-solvant peut être :

- l'hexadécane
- le méthacrylate de stéaryle,
- le méthacrylate de dodécyle,
- le méthacrylate de perfluorooctyle.

Le cisaillement suffisant pour l'obtention de l'état de miniémulsion peut être réalisé par une agitation vigoureuse par exemple obtenue par ultrason. Une fois l'état de miniémulsion obtenu, il est généralement possible de diminuer le cisaillement en le ramenant à celui habituel aux émulsions en général tout en conservant l'état de miniémulsion.

Par monomère, on entend tout monomère polymérisable ou copolymérisable par voie radicalaire. Le terme « monomère » recouvre bien entendu les mélanges de plusieurs monomères.

Le monomère peut être choisi parmi les monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire, tels que les monomères vinyliques, vinylidéniques, diéniques oléfiniques, et allyliques, etc.

Par monomères vinyliques, on entend entre autre les acides (méth)acryliques, les (méth)acrylates notamment les (méth)acrylates d'alkyle, les monomères vinylaromatiques, les esters vinyliques, les (méth)acrylonitriles, les (méth)acrylamides et les mono- et di-(alkyle) (méth)acrylamides, l'acide maléique, l'anhydride maléique et les monoesters et diesters de l'anhydride maléique et de l'acide maléique.

Dans la présente et sauf mention contraire, les groupes alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés et ont généralement de 1 à 18 C.

Les groupes cycloalkyle ont généralement de 3 à 18 C, les groupes alkényle ont généralement de 2 à 18 C, les groupes aryle ont généralement de 6 à 20 C, les groupes alkylène ont généralement de 1 à 18 C.

Les monomères considérés peuvent notamment être choisis parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l' α -méthylstyrène et le styrène sulfonate de sodium, les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène, les monomères acryliques tels que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle,

les acrylates d'étheralkyle tel que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol- polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tels que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle ou de phényle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tels que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou de méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels que le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol- polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tels que le méthacrylate de

2(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolididone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, le 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), l'acide acrylamidométhylpropane-sulfonique (AMPS) ou ses sels, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium (MAPTAC), l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alcoxy)poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le butène, l'hexène et le 1-octène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinylidénique, parmi lesquels

on peut citer le fluorure de vinylidène, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

Les monomères énumérés ci-dessus peuvent être mis en œuvre aussi bien lors de la ou des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée, que lors de la ou des étapes de polymérisation radicalaire classiques, conventionnelles.

Selon une caractéristique essentielle du procédé selon l'invention, au moins une des étapes de polymérisation radicalaire du procédé est donc une étape de polymérisation radicalaire contrôlée.

La technique de polymérisation radicalaire contrôlée comprend plusieurs variantes selon la nature de l'agent de contrôle qui est utilisé.

En tant que technique de polymérisation radicalaire contrôlée, on peut citer la SFRP (**S**table **F**ree **R**adical **P**olymerization) qui utilise des nitroxydes T comme agent de contrôle et peut être amorcée par des alcoxyamines, l'ATRP (**A**tom **T**ransfer **R**adical **P**olymerization) qui utilise des complexes métalliques comme agent de contrôle et qui est amorcée par des agents halogénés, la RAFT (**R**eversible **A**ddition **F**ragmentation **T**ransfer) qui fait appel à des produits soufrés tels que des dithioesters, des trithiocarbonates, des xanthates ou des dithiocarbamates, et la ITP (Iodine Transfer Polymerization) ou RITP (Reverse Iodine Transfer Polymerization) qui utilisent des iodures d'alkyle comme agents de transfert.

On pourra se reporter à la revue générale Matyjaszewski, K. (Ed.), ACS Symposium Series (2003),

854 (Advances in Controlled/Living Radical
Polymerization) ainsi qu'aux documents suivants pour
plus de détails sur les techniques de polymérisation
radicalaire contrôlée pouvant être utilisées : FR-A-
5 2 825 365, FR-A-2 863 618, FR-A-2 802 208, FR-A-2 812
293, FR-A-2 752 238, FR-A-2 752 845, US-A-5 763 548 et
US-A-5 789 487.

Des documents traitant plus
particulièrement de la ITP/RITP sont les documents :
10 WO-A-03/097704, WO-A-03/097705, WO-A-2004/094356, WO-A-
2004/009644 , WO-A-2004/009648, JP-A-2000198810, JP-A-
11269215, JP-A-11269216, CN-A-1451668, US-A-3,983,187,
FR-A-2318177.

De préférence, selon l'invention, la ou les
15 étape(s) de polymérisation radicalaire contrôlée(s)
est(sont) une(des) étape(s) dite(s) de SFRP réalisée(s)
en présence de radicaux libres stables, qui utilise(nt)
de préférence des nitroxydes T en tant qu'agents de
contrôle et une alcoxyamine (cette alcoxyamine est
20 généralement hydrosoluble mais elle peut être
organosoluble dans le cas d'une miniémulsion) par
exemple une alcoxyamine difonctionnelle, en tant
qu'amorceur.

Ainsi, pour l'obtention d'un copolymère
25 tribloc ABA' à l'aide de la technique de polymérisation
radicalaire contrôlée, on peut utiliser avantageusement
une alcoxyamine difonctionnelle de formule T-Z-T. On
commence par préparer un bloc B qui est généralement le
bloc central, en polymérisant à l'aide de l'alcoxyamine
30 le mélange de monomères conduisant au bloc central. La
polymérisation a lieu, selon l'invention, en milieu

dispersé. Le mélange est chauffé à une température supérieure à la température d'activation de l'alcoxyamine. Lorsque le bloc central B est obtenu, on ajoute le ou les monomère(s) conduisant aux blocs latéraux. Il se peut qu'à l'issue de la préparation du bloc central, il reste des monomères non entièrement consommés que l'on peut choisir d'éliminer ou non avant la préparation des blocs latéraux. L'élimination peut consister par exemple à précipiter dans un non-solvant, récupérer et sécher le bloc central. Si l'on choisit de ne pas éliminer les monomères non entièrement consommés, ceux-ci peuvent polymériser entre eux par un procédé de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, soit polymériser avec des monomères introduits pour préparer les blocs latéraux par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée.

On trouvera dans les documents WO-A-2006/053984 ou WO-A-03/062293 des exemples de préparation de copolymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée.

La polymérisation radicalaire contrôlée avec un contrôle par des nitroxydes T qui est la technique préférée dans l'étape de polymérisation radicalaire contrôlée du procédé selon l'invention, et qui permet notamment l'obtention d'un copolymère à blocs ne nécessite pas de travailler dans des conditions aussi sévères que la polymérisation anionique (c'est-à-dire absence d'humidité, température inférieure à 100°C). Elle permet également de polymériser une large gamme de monomères. Elle peut

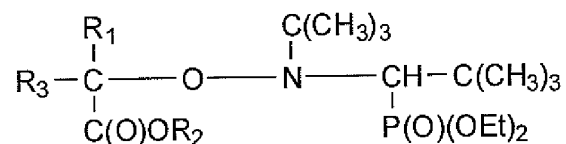
être conduite avantageusement conformément à l'invention, en milieu dispersé.

Le nitroxyde T est un radical libre stable

présentant un groupement $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N-O} \cdot \\ \diagup \end{array}$ c'est-à-dire un
 5 groupement sur lequel est présent un électron célibataire.

On désigne par radical libre stable un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, qu'il
 10 peut être manipulé et conservé pendant une durée bien plus longue que la majorité des radicaux libres (voir à ce propos, Accounts of Chemical Research 1976, 9, 13-19). Le radical libre stable se distingue ainsi des radicaux libres dont la durée de vie est éphémère (de
 15 quelques millisecondes à quelques secondes) comme les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, les hydro peroxydes ou les amorceurs azoïques. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la
 20 polymérisation alors que les radicaux libres stables tendent généralement à la ralentir. On peut dire qu'un radical libre est stable au sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions habituelles de l'invention, la
 25 durée de vie moyenne du radical est d'au moins une minute, de préférence d'au moins 5 minutes. Au cours de cette période de vie, les molécules du radical libre stable alternent en permanence entre l'état de radical et l'état de groupement lié à une chaîne de polymère
 30 par une liaison covalente.

On peut utiliser en tant qu'alcoxyamine une alcoxyamine monofonctionnelle répondant à la formule (I) suivante :



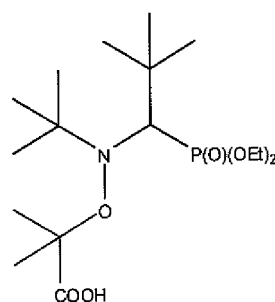
5 (I)

dans laquelle :

- R_1 et R_3 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3 ;
- 10 • R_2 représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH_4^+ , NBu_4^+ , NHBu_3^+ , un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un groupe phényle .

15 Une alcoxyamine monofonctionnelle préférée est l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionique qui répond à la

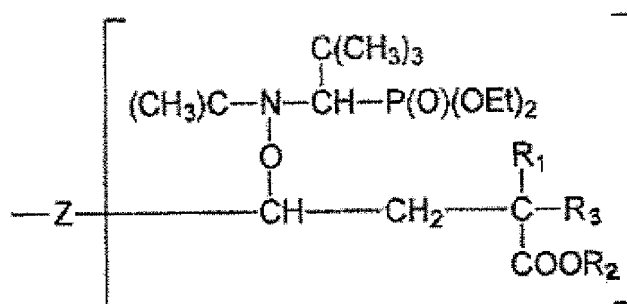
20



(II)

Ou bien on peut utiliser en tant qu'alcoxyamine une alcoxyamine polyfonctionnelle répondant à la formule (III) suivante :

5



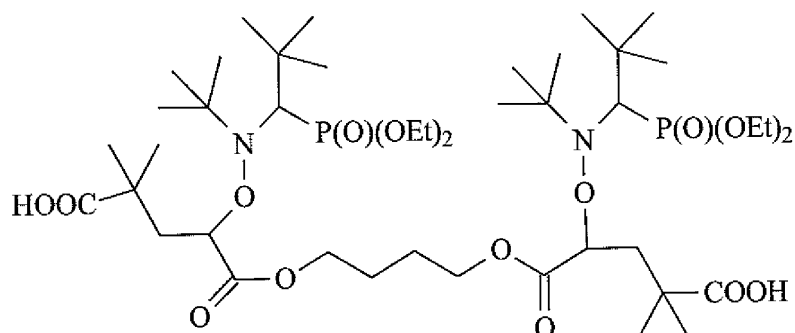
(III)

dans laquelle :

- R_1, R_2 et R_3 sont tels que
- 10 définis plus haut,
- Z représente un groupe aryle
- ou un groupe de formule $Z_1\text{-[X-C(O)]}_n$, dans laquelle Z_1 représente une structure polyfonctionnelle provenant par exemple d'un
- 15 composé du type polyol, X est un atome d'oxygène, un atome d'azote porteur d'un groupement carboné tel qu'un groupe alkyle de 1 à 10 C ou d'un atome d'hydrogène, ou un atome de soufre ; et

• n est un nombre entier supérieur ou égal à 2.

L'alcoxyamine polyfonctionnelle peut notamment être une alcoxyamine difonctionnelle ou
5 dialcoxyamine, par exemple de formule :



L'alcoxyamine est généralement hydrosoluble
10 mais peut être dans certains cas organosoluble.

Par alcoxyamine hydrosoluble, on entend généralement que l'alcoxyamine est soluble dans la phase aqueuse à raison d'au moins 0,1 g/L. de préférence à raison d'au moins 1g/L. à 25°C.

15 L'alcoxyamine représente de 0,01 à 10% en masse, de préférence de 0,1 à 5% en masse par rapport à la masse de monomères polymérisables par voie radicalaire.

Lors de la ou des étapes de polymérisation
20 radicalaire contrôlée, afin d'améliorer la stabilité chimique de l'émulsion, il est préférable d'introduire dans l'émulsion une quantité suffisante d'un composé dit « tampon pH » permettant de maintenir le pH entre 5 et 8,5, de préférence entre 6 et 7. Un tel composé peut
25 être par exemple le phosphate disodique Na_2HPO_4 ou

l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 , le Na_2CO_3 ou le K_2CO_3 .

Pour les radicaux libres stables de type nitroxyde ayant tendance à s'hydrolyser, suivant le cas en pH acide ou en pH basique, le composé tampon pH peut également servir à éviter cette dégradation ou à la provoquer le cas échéant de manière contrôlée.

La polymérisation radicalaire contrôlée se déroule de façon plus rapide si le pH est plutôt à faible valeur, c'est-à-dire inférieur à 7, par comparaison avec une polymérisation se déroulant à un pH supérieur à 7.

La ou les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée sont généralement réalisées à une température de 20 à 180°C et de préférence de 40 à 130°C. Cette ou ces étape(s) sont généralement réalisées à une pression suffisante pour éviter l'ébullition des phases de l'émulsion et pour que ses différents constituants restent essentiellement dans l'émulsion.

La ou les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée sont généralement réalisées en atmosphère de gaz inerte par exemple d'azote.

Avant d'entrer plus en détail dans une description des étapes du procédé selon l'invention, on précise tout d'abord que dans le cadre de la présente invention le terme polymère est à prendre dans son sens le plus général de sorte qu'il recouvre les homopolymères, les copolymères, les terpolymères et les mélanges de polymères. On précise, en outre, que par copolymères à blocs on entend des molécules linéaires

ou radiales constituées d'une alternance de longues séquences homogènes, ils peuvent être diblocs, triblocs ou multiblocs.

On précise que par monomère précurseur d'un bloc par exemple d'un bloc (A) et par monomère précurseur d'un bloc (A') on entend les monomères qui, après polymérisation, constitueront respectivement les unités répétitives du bloc (A) et du bloc (A').

Par blocs différents, on entend généralement que ces blocs sont de même nature quant aux monomères qui les constituent mais peuvent être de longueurs différentes.

On précise que par Et, on entend un groupe éthyle et par Bu, un groupe butyle, pouvant exister sous ses différents isomères.

T_v ou T_g désigne la température de transition vitreuse d'un polymère mesurée par DSC selon ASTM E1356. On parle aussi de la T_v ou T_g d'un monomère pour désigner la T_v ou T_g de l'homopolymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre M_n d'au moins 10000 g/mol, obtenu par polymérisation radicalaire dudit monomère. Ainsi, on dira que le styrène a une T_v , T_g de 100°C car l'homopolystyrène a une T_v , T_g de 100°C.

Tous les pourcentages sont donnés en poids, sauf mention contraire.

Au cours des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée, on prépare un polymère à blocs, séquencé, ce polymère pouvant être notamment un polymère dibloc A-B ou un polymère tribloc A-B-A' et de préférence A-B-A si A et A' sont identiques.

Ainsi, dans une première étape de polymérisation radicalaire contrôlée du procédé de l'invention on réalise la polymérisation par polymérisation radicalaire contrôlée d'un premier monomère précurseur ou d'un premier mélange de monomères précurseurs pour former, donner un bloc de polymère vivant B et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels.

Dans une deuxième étape de polymérisation radicalaire contrôlée du procédé de l'invention, on pourra mettre en contact le bloc de polymère vivant B avec un deuxième monomère ou un deuxième mélange de monomères dont la polymérisation forme, donne un bloc de polymère A raccordé au bloc de polymère B, ou deux blocs de polymères A et A' identiques ou différents raccordés chacun au bloc de polymère B, et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels.

A tout instant, des étapes de polymérisation radicalaire classique conventionnelle consistant à convertir un monomère ou un mélange de monomères en polymères peuvent être effectuées, notamment pour éliminer les monomères ou les mélanges de monomères résiduels (comme cela est décrit dans le document FR-A-2889703 de ARKEMA).

En pratique, la réalisation des blocs peut se faire à la suite les uns des autres, dans le même appareillage. Lorsque le premier monomère est consommé de façon à réaliser le premier bloc, il suffit d'introduire le second monomère destiné à la réalisation du second bloc, sans arrêter l'agitation et sans refroidissement ou autre interruption. Bien

entendu, suivant la nature des monomères, les conditions de constitution de chacun des blocs, comme la température de l'émulsion, pourra être adaptée.

Bien entendu, il est possible d'accoler
5 autant de blocs que l'on souhaite au polymère vivant et plaçant celui-ci dans un milieu de polymérisation d'un monomère dont on souhaite constituer un bloc.

Ainsi, à l'issue des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée, on peut obtenir
10 des copolymères blocs A-B-A' de préférence A-B-A, ou A-B, A, A' et B pouvant être indifféremment indépendamment les uns des autres, durs ou mous. Précisons que par polymère « mou », on entend que ce polymère, qu'il soit isolé, séparé, indépendant, ou
15 qu'il constitue un bloc d'un copolymère à blocs, a une température de transition vitreuse T_g ou T_v généralement inférieure ou égale à 10°C.

De même par polymère « dur », on entend que ce polymère, qu'il soit isolé, séparé, indépendant, ou
20 qu'il constitue un bloc d'un copolymère à blocs, a une température de transition vitreuse T_g ou T_v généralement supérieure ou égale à 50°C.

Le bloc A peut être un homopolymère ou un copolymère par exemple statistique.

25 Le bloc A' peut être un homopolymère ou un copolymère par exemple statistique.

Le bloc B peut être un homopolymère ou un copolymère par exemple statistique.

30 Le ou les monomères précurseurs du bloc B sont choisis de préférence parmi les acrylates d'alkyle (par exemple de 1 à 18C).

Le ou les monomères précurseurs du bloc A et du bloc A' sont choisis de préférence parmi les méthacrylates d'alkyle (par exemple de 1 à 18C) et les composés styréniques et leurs dérivés dont certains ont
5 été mentionnés plus haut.

Le bloc A et le bloc A' sont de préférence choisis parmi les blocs rigides, durs de température de transition vitreuse T_v supérieure ou égale à 50°C.

Le bloc B est de préférence choisi parmi
10 les blocs mous de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 10°C.

A titre d'exemples, les copolymères à blocs suivants peuvent être obtenus à l'issue des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée du procédé de
15 l'invention :

- Poly(méthacrylate de méthyle)-b-poly(acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle).

Le procédé selon l'invention comprend,
20 outre au moins une étape de polymérisation radicalaire contrôlée telle que décrite ci-dessus, au moins une étape de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle.

Par étape de polymérisation radicalaire
25 classique, conventionnelle on entend que cette étape est une étape de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, et n'est pas une étape de polymérisation radicalaire contrôlée comme on l'a définie plus haut.

30 Les procédés de polymérisation radicalaire libre, classique, conventionnelle sont connus de

l'homme du métier et ne nécessitent donc pas une description plus détaillée.

Cependant, des conditions opératoires avantageuses d'une telle étape peuvent être les
5 suivantes :

- l'utilisation pour la polymérisation des monomères (qui sont par exemple des monomères non convertis, issus d'une étape de polymérisation contrôlée) d'initiateurs conventionnels, classiques,
10 choisis parmi les dérivés azoïques tels que le bis azidoisobutyronitrile (AIBN), les peroxydes de la gamme Luperox™, les couples redox tels qu'un système de Fenton associant le peroxyde d'hydrogène à un métal (fer ou cuivre) ou tels que le couple
15 persulfate/bisulfite ;

- une température de polymérisation allant de 30°C à 100°C, de préférence, de 50°C à 80°C ;

- la présence d'agents de transfert permettant de réguler la masse moléculaire des chaînes
20 produits lors de cette étape, lesdits agents étant choisis, de préférence, parmi les composés mercaptans possédant au moins 4 atomes de carbone tels que le butane mercaptan, le dodécyl mercaptan, le terdodécyl mercaptan, les disulfures, les phénols encombrés tels
25 que le terbutyl catechol, les alcools secondaires tels que l'isopropanol, les agents de transfert de type RAFT tels que les trithiocarbonates (dont particulièrement le dibenzytrithiocarbonate), les xanthates, les dithioesters et les dithiocarbamates.

30 Un exemple d'un procédé de préparation classique, conventionnelle est un procédé en milieu

dispersé en présence d'un amorceur de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle à une température inférieure ou égale à 80°C.

Les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle peuvent être réalisées à tout instant du procédé.

Lors de la ou de chacune des étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, on prépare généralement un homopolymère ou un copolymère, généralement statistique.

Avantageusement, selon l'invention, la ou les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée et la ou les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, sont généralement réalisées successivement dans le même réacteur, la même enceinte.

La ou les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle sont généralement réalisées dans le milieu de polymérisation issu de l'étape de polymérisation radicalaire contrôlée précédant immédiatement chacune de ces étapes de polymérisation radicalaire, classique, conventionnelle. Ledit milieu de polymérisation comprenant généralement un ou plusieurs monomères résiduels.

De préférence lors d'une ou de plusieurs des étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle (par exemple lors de toutes les étapes) on réalise la polymérisation du ou des monomères résiduels, n'ayant pas réagi lors de l'étape de polymérisation radicalaire contrôlée précédant immédiatement ladite étape ou chacune des étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle.

Mais il est également possible d'ajouter un ou plusieurs autres monomères à ce ou à ces monomères résiduels et de réaliser lors d'une ou plusieurs parmi les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, la polymérisation de ce ou de ces monomères résiduels avec le ou lesdits autres monomères ajoutés.

Il est aussi possible lors d'une ou de plusieurs parmi les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle d'éliminer lesdits monomères résiduels, du milieu issu de l'étape de polymérisation radicalaire contrôlée précédente, d'ajouter un ou plusieurs autres monomères à ce milieu et de réaliser la polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, seulement de ce ou de ces monomères ajoutés.

A l'issue de cette ou de ces étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, on obtient par exemple des polymères C et D.

C peut être un homopolymère ou un copolymère, de préférence statistique.

D peut être un homopolymère ou un copolymère, de préférence statistique.

C et D peuvent être identiques ou différents de A et/ou de A' et/ou de B tels que définis plus haut.

Un procédé préféré selon l'invention pourra ainsi comprendre les étapes suivantes :

a) une première étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on réalise la polymérisation radicalaire contrôlée d'un premier

monomère précurseur ou d'un premier mélange de monomères précurseurs pour donner un bloc de polymère vivant B et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels ;

5 b) une deuxième étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on met en contact le bloc de polymère vivant B avec un deuxième monomère ou un deuxième mélange de monomères dont la polymérisation donne un bloc de polymère A raccordé au
10 bloc de polymère B ou deux blocs de polymères A et A' identiques ou différents raccordés chacun au bloc de polymère B, et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels.

 A tout instant du procédé, on peut
15 effectuer une ou plusieurs étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle dans laquelle on réalise la polymérisation d'un monomère ou un mélange de monomères pour donner un ou des polymères. Le monomère ou le mélange de monomères polymérisés lors de
20 la ou des étapes de polymérisation classique, conventionnelle sont généralement le monomère résiduel ou le mélange de monomères résiduels issus des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée ou bien seulement un ou des monomères ajoutés ou bien encore un
25 mélange du ou desdits monomères résiduels et d'un ou plusieurs monomères ajoutés.

 En d'autres termes, à tout instant, des
 étapes de polymérisation radicalaire classiques, conventionnelles consistant à convertir un monomère ou
30 un mélange de monomères en polymères peuvent être effectuées, notamment pour éliminer les monomères ou

les mélanges de monomères résiduels issus des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée, comme cela est décrit dans le document FR-A-2889703).

Un procédé encore préféré selon l'invention
5 pourra ainsi comprendre les étapes suivantes :

a) une première étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on réalise la polymérisation radicalaire contrôlée d'un premier monomère précurseur ou d'un premier mélange de
10 monomères précurseurs pour donner un bloc de polymère vivant B, et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels ;

b) une première étape de polymérisation radicalaire libre (classique) dans laquelle on réalise
15 la polymérisation radicalaire classique du monomère résiduel ou du mélange de monomères résiduels de l'étape a) pour former un polymère C ;

c) une deuxième étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on met en contact
20 le bloc de polymère vivant B avec un deuxième monomère ou un deuxième mélange de monomères dont la polymérisation donne un bloc de polymère A raccordé au bloc de polymère B ou deux blocs de polymères A et A' identiques ou différents raccordés chacun au bloc de
25 polymère B et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels ;

d) éventuellement, une deuxième étape de polymérisation radicalaire classique dans laquelle on réalise la polymérisation radicalaire classique des
30 monomères résiduels de l'étape c) pour former un polymère D.

Dans ce cas, le polymère C comprend généralement le ou les mêmes monomères que ceux dont est issu le bloc B, et le polymère D comprend le ou les mêmes monomères que ceux dont est(ont) issu(s) le bloc A et le bloc A'.

Les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée sont réalisées de préférence avec une alcoxyamine, de préférence encore avec une alcoxyamine difonctionnelle telle que décrite plus haut

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des dispersions aqueuses de particules de polymères, autrement dit des dispersions aqueuses de particules de latex constituées d'un mélange d'une part d'un ou de plusieurs copolymères à blocs, et d'autre part d'homopolymères ou de copolymères statistiques.

L'invention a donc également pour objet les dispersions aqueuses de polymères susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'invention tel que décrit ci-dessus.

Ces dispersions sont constituées, généralement d'un mélange, d'une part d'un ou de plusieurs copolymères à blocs, et d'autre part d'un ou de plusieurs homopolymères et/ou copolymères statistiques.

Chaque particule contient en fait un mélange d'un ou plusieurs copolymères à blocs et d'un ou plusieurs homopolymères et/ou copolymères généralement statistiques.

Le ou les copolymères à blocs représentent généralement de 10 à 90 %, de préférence de 40 à 80 % du total des polymères de la dispersion et le ou les

homopolymères et/ou copolymères statistiques représentent généralement de 0,1 à 60 % du total des polymères de la dispersion

La dispersion aqueuse obtenue par le procédé selon l'invention est généralement définie par un rapport (ratio) en masse polymère(s) mou(s)/polymère(s) dur(s) se situant généralement dans la plage de 0,3 à 3, de préférence de 0,5 à 1,5.

Afin de calculer ce rapport, on entend par « polymère » tout segment polymérique, qu'il soit sous la forme d'un copolymère statistique isolé, séparé, indépendant ou d'un homopolymère isolé, séparé, indépendant ou bien qu'il constitue un bloc d'un copolymère à blocs (par exemple polymère constituant le bloc A, le bloc B, ou le bloc A').

On a vu plus haut que par polymère « dur » on entend un polymère dont la température de transition vitreuse T_v (T_g) est supérieure ou égale à 50°C et par polymère « mou » un polymère dont la température de transition vitreuse T_v (T_g) est inférieure ou égale à 10°C.

Grâce au procédé selon l'invention, il est possible de manière surprenante d'obtenir directement de telles dispersions dans lesquelles le rapport polymère(s) mou(s)/polymère(s) dur(s) se situe dans la plage spécifique précitée.

Les dispersions selon l'invention, et en particulier celles qui présentent un tel rapport polymère(s) mou(s)/polymère(s) dur(s) conviennent particulièrement pour élaborer des films ou revêtements dont la TMF est basse, à savoir inférieure ou égale à

10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, de préférence encore inférieure ou égale à 0°C, et dont, simultanément la température de « blocking » (TB) est d'au moins 50°C supérieure à la température TMF. Avec
5 les dispersions de l'art antérieur obtenues par simple mélange de dispersions, et non directement par le procédé de l'invention, on n'obtient pas une différence entre la TB et la TMF d'au moins 50°C.

Le mélange de polymères de la dispersion
10 peut comprendre, par exemple, un copolymère tribloc A-B-A' ou dibloc A-B, un homopolymère ou copolymère statistique C, et éventuellement un homopolymère ou copolymère statistique D.

Les blocs A, B, et A' sont des
15 homopolymères ou des copolymères (statistiques).

C peut être constitué ou non du ou des mêmes monomères que B, et D peut être constitué ou non du ou des mêmes monomères que A ou A'.

Le copolymère bloc A-B-A' ou A-B représente
20 généralement entre 10-90% du total des polymères, C représente généralement entre 0,1% et 40% du total des polymères et D s'il est présent représente généralement entre 0,1% et 40% du total des polymères.

Le copolymère à blocs A-B-A' ou A-B est
25 obtenu par les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée. Le bloc B peut être un homopolymère ou un copolymère.

De préférence, les blocs A, A' et D sont durs, et les blocs B et C sont mous.

Les polymères C et D sont obtenus par polymérisation radicalaire libre, classique, conventionnelle.

5 Les particules des dispersions selon l'invention ont généralement une taille de particules inférieure à 500 nm, de préférence de 20 à 1000 nm.

La masse moléculaire des polymères constituant la dispersion est généralement de 20 000 à 1 000 000 g / mol, de préférence de 20 000 à 10 500 000 g /mol.

L'invention concerne, en outre, une composition de revêtement contenant la dispersion aqueuse selon l'invention.

15 Une telle composition de revêtement comprend généralement la dispersion selon l'invention et des pigments, charges etc.

Cette composition peut être une peinture ; une composition pour le revêtement des textiles, du cuir, des non tissés ; une composition pour le 20 revêtement du papier ; une composition adhésive.

L'invention concerne aussi l'utilisation de la suspension aqueuse selon l'invention dans des peintures ; des compositions, formulations pour le revêtement des textiles, du cuir, des non tissés ; des 25 compositions, formulations, d'adhésifs ; des compositions pour le revêtement du papier.

L'invention a trait aussi à un procédé de préparation d'un revêtement ou film sur un substrat dans lequel on applique la composition de revêtement 30 selon l'invention sur ledit substrat.

L'invention concerne enfin le revêtement ou film susceptible d'être obtenu par ce procédé de préparation d'un revêtement sur un substrat.

De manière surprenante, la dispersion aqueuse obtenue directement selon le procédé décrit ci-dessus, en particulier lorsque son rapport en polymère(s) mou(s)/polymère(s) dur(s) se situe dans la plage définie plus haut, permet d'élaborer des films ou des revêtements ayant une T_{MF} inférieure ou égale à 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, de préférence encore inférieure ou égale à 0°C, et dont la température de « blocking » (TB) est supérieure d'au moins 50°C à la T_{MF}.

De tels films remplissant ces conditions de T_{MF} et de TB sont obtenus en particulier avec une dispersion aqueuse comprenant :

- 40 à 70% d'un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc de T_v inférieure ou égale à 0°C, et au moins un autre bloc de T_v supérieure ou égale à 50°C, tel qu'un copolymère à blocs poly(méthacrylate de méthyle (PMMA) / poly(acrylate de butyle) (PABu) / poly(méthacrylate de méthyle) avec un rapport PABu/PMMA de 60/40)

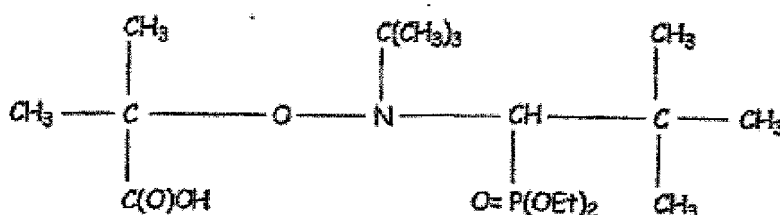
- 20 à 40% d'un polymère de T_v supérieure ou égale à 50°C tel que le PMMA,

- 0 à 20% d'un polymère de T_v inférieure ou égale à 0°C tel que le poly(acrylate de butyle).

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif :

Exemples :

Exemple 1A -Préparation de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxylpropionique



Mode opératoire:

10 Dans un réacteur en verre de 2 L purgé à l'azote, on introduit 500 ml de toluène dégazé, 35,9 g de CuBr (250 mmol), 15,9 g de cuivre en poudre (250 mmol), 86,7 g de N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylènetriamine-PMDTA-(500 mmol) puis, sous

15 agitation et à température ambiante (20 °C), on introduit un mélange contenant 500 ml de toluène dégazé, 42,1 g d'acide 2-bromo-2-méthylpropionique (250 mmol) et 78,9 g de SG1 à 84 % soit 225 mmol.

20 On laisse réagir 90 min à température ambiante et sous agitation, puis on filtre le milieu réactionnel. Le filtrat toluénique est lavé deux fois avec 1,5 L d'une solution aqueuse saturée en NH₄Cl.

25 On obtient un solide jaunâtre qui est lavé au pentane pour donner 51 g d'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxylpropionique (rendement 60 %).

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

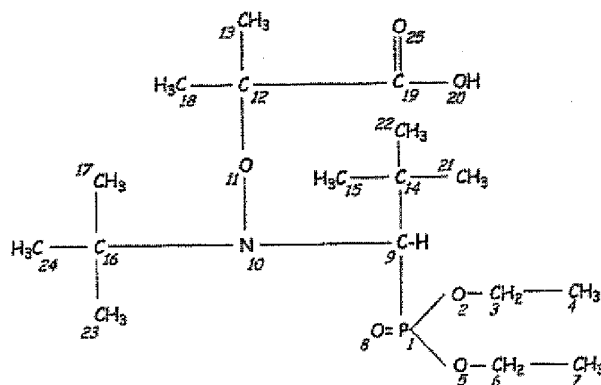
- masse molaire déterminée par spectrométrie de masse : $381,44/\text{g}\cdot\text{mmol}^{-1}$ (pour $\text{C}^{17}\text{H}^{36}\text{NO}^6\text{P}$)

- analyse élémentaire (formule brute : $\text{C}^{17}\text{H}^{36}\text{NO}^6\text{P}$):

% calculé : C=53,53, H=9,51, N=3,67

% trouvé : C=53,57, H=9,28., N=3,77

- fusion effectuée sur appareil Büchi B-540 : $124^\circ\text{C}/125^\circ\text{C}$.



• RMN ^{31}P (CDCl_3) : δ 27,7

• RMN ^1H (CDCl_3):

15 δ 1,15 (singulet, 9H sur carbones 15,21 et 22),

δ 1,24 (singulet, 9H sur carbones 17, 23 et 24),

δ 1,33-1,36 (multiplet, 6H sur carbones 4 et 7),

20

δ 1,61 (multiplet, 3H sur carbone 18),

δ 1,78 (multiplet, 3H sur carbone 13),

δ 3,41 (doublet, 1H sur carbone 9),
 δ 3,98-4,98 (multiplet, 4H sur carbone
 3 et 6),
 δ 11,8 (singulet-OH).

5

- RMN ^{13}C (CDCl_3) :

N° atome de carbone	δ
3 et 6	60,28 - 63,32
9	69,86
12	63
13	28,51
14	36,04
15, 21 et 22	29,75
16	63,31
17, 23 et 24	28,74
18	24,08
19	176,70

$k_d(120^\circ\text{C}) = 0,2\text{s}^{-1}$.

10

Exemple 1B - Préparation d'une dialcoxyamine à partir de la monoalcoxyamine obtenue en 1A

Dans un ballon de 100 ml purgé à l'azote,
on introduit:

- 2g d'alcoxyamine préparée sous 1A (2 équivalents),
- 5 - 0,52 g de 1,4-butanediol diacrylate de pureté supérieure à 98 % (1 équivalent),
- 6,7 ml d'éthanol.

On chauffe à reflux (température 78°C) pendant 20 h, puis l'éthanol est évaporé sous vide. On
10 obtient 2,5 g d'une huile jaune très visqueuse.

L'analyse RMN ³¹P montre la disparition totale de l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionique (27,4 ppm) et
15 l'apparition de la dialcoxyamine (multiplet à 24,7-25,1 ppm).

L'analyse par spectrométrie de masse de type électrospray montre la masse
20 961 (M+).

Exemple 2 - Préparation en émulsion d'un latex de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) dont le rapport massique Acrylate de
25 Butyle / Méthacrylate est de 70 / 30.

La synthèse se fait en 5 étapes :

➤ 1^{ère} étape : Préparation d'une semence de poly(acrylate de butyle) à faible taux de solides
30 (environ 1% en poids).

7,3 g d'acrylate de butyle, 526,1 g d'eau, 22,6 g d'une solution aqueuse d'agent émulsifiant Dowfax 8390 à 35% massique, 0,58 g de NaHCO₃ et 1,2 g d'alcoxyamine II préalablement neutralisée par un excès de soude caustique (1,6 équivalent par moles de fonction COOH) sont introduits dans un réacteur de 1 L équipé d'une double enveloppe. La solution est dégazée à l'azote pendant 10 minutes. Le milieu réactionnel est alors porté à 120°C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures.

➤ 2^{ème} étape : Extension de la semence par addition continue d'acrylate de butyle.

168 g d'acrylate de butyle préalablement dégazé sont additionnées à la semence précédente en continu pendant une période de 3 heures à 120°C. La température est maintenue par régulation thermique jusqu'à ce que la conversion visée soit atteinte. Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction pour déterminer la cinétique de polymérisation et estimer la conversion de l'acrylate de butyle après mesure d'extrait sec. Lorsque la conversion visée est atteinte (70%), la température du réacteur est abaissée à 80°C.

➤ 3^{ème} étape : Cuisson de l'acrylate de butyle résiduel par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle.

A 80°C, 1,14 g de n-dodécyl mercaptan, 7,96 g d'une solution aqueuse de sulfoxyate de formaldéhyde de sodium à 11% massique et 7,89 g de solution aqueuse de persulfate de potassium à 11% massique sont

additionnées et la température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures.

➤ 4^{ème} étape : Ré-initiation du polyacrylate de butyle vivant par le méthacrylate de méthyle.

La température du réacteur est ensuite portée à 105°C et 75,1 g de méthacrylate de méthyle préalablement dégazé sont additionnés en continu pendant une période de 2 heures à 105°C. La température est maintenue par régulation thermique deux heures supplémentaires après la fin de l'addition. La conversion du méthacrylate de méthyle atteint 86%. La température du réacteur est alors abaissée à 80°C.

➤ 5^{ème} étape : Cuisson du méthacrylate de méthyle résiduel par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle.

A 80°C, 0,21 g de n-dodecyl mercaptan, 0,15 g de sulfoxyate de formaldéhyde de sodium et 0,15 g de persulfate de potassium sont additionnées et la température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures, puis la température du milieu réactionnel est alors abaissée à température ambiante.

Le latex final, qui présente la composition suivante :

- 75% de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) 65% Abu / 35%MAM,
- 4% de PMMA,
- 21% de PABu.

est récupéré après vidange du réacteur.

Exemple 3 - Préparation en émulsion d'un latex de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) dont le ratio massique Acrylate de Butyle / Méthacrylate est de 60 / 40.

La synthèse se fait en 5 étapes :

➤ 1^{ère} étape : Préparation d'une semence de poly(acrylate de butyle) à faible taux de solides (environ 1% en poids).

117,2 g d'acrylate de butyle, 10300 g d'eau, 501,9 g d'une solution aqueuse d'agent émulsifiant Dowfax 8390 à 35% massique, 1000 g d'une solution aqueuse de NaHCO₃ à 1,3% massique et 76 g d'alcoxyamine II préalablement neutralisée par un excès de soude caustique (1,6 équivalent par moles de fonction COOH) sont introduits dans un réacteur de 20 L équipé d'une double enveloppe. La solution est dégazée à l'azote pendant 10 minutes. Le milieu réactionnel est alors porté à 120°C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures.

➤ 2^{ème} étape : Extension de la semence par addition continue d'acrylate de butyle.

3396 g d'acrylate de butyle préalablement dégazé sont additionnées à la semence précédente en continu pendant une période de 3 heures à 120°C. La température est maintenue par régulation thermique jusqu'à ce que la conversion visée soit atteinte. Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction pour déterminer la cinétique de polymérisation et

estimer la conversion de l'acrylate de butyle après mesure d'extrait sec. Lorsque la conversion visée est atteinte (85%), la température du réacteur est abaissée à 80°C.

5 ➤ 3^{ème} étape : Cuisson de l'acrylate de butyle résiduel par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle.

 A 80°C, 4,48 g de n-dodecyl mercaptan, 33,6 g d'une solution aqueuse de sulfoxylate de formaldéhyde de sodium à 10% massique et 67,2 g de solution aqueuse de persulfate de potassium à 5% massique sont additionnées et la température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures.

15 ➤ 4^{ème} étape : Réinitiation du polyacrylate de butyle vivant par le méthacrylate de méthyle.

 La température du réacteur est ensuite portée à 105°C et 2342,1 g de méthacrylate de méthyle préalablement dégazé sont additionnés en continu pendant une période de 2 heures à 105°C. La température est maintenue par régulation thermique deux heures supplémentaires après la fin de l'addition. La conversion du méthacrylate de méthyle atteint 50%. La température du réacteur est alors abaissée à 80°C.

25 ➤ 5^{ème} étape : Cuisson du méthacrylate de méthyle résiduel par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle.

 A 80°C, 23,4 g de n-dodecyl mercaptan, 17,6 g de sulfoxylate de formaldéhyde de sodium et 17,6 g de persulfate de potassium sont additionnées et la température est maintenue par régulation thermique

30

pendant 2 heures, puis la température du milieu réactionnel est alors abaissée à température ambiante.

Le latex final, qui présente la composition suivante :

5 - 71% de copolymère à bloc
Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de
butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) - PABu 85 72 %
/ PMMA 28%,

 - 20% de PMMA,

10 - 9% de PABu.

est récupéré après vidange du réacteur.

Exemple 4 - Préparation en émulsion d'un
latex de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de
15 méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate
de méthyle) dont le ratio massique Acrylate de Butyle /
Méthacrylate est de 40 / 60.

La synthèse se fait en 5 étapes :

20 ➤ 1^{ère} étape : Préparation d'une semence de
poly(acrylate de butyle) à faible taux de solides
(environ 1% en poids).

 3,9 g d'acrylate de butyle, 254,7 g d'eau,
18,4 g d'une solution aqueuse d'agent émulsifiant
25 Dowfax 8390 à 35% massique, 0,28 g de NaHCO₃ et 2,11 g
d'alcoxyamine II préalablement neutralisée par un excès
de soude caustique (1,6 équivalent par moles de
fonction COOH) sont introduits dans un réacteur de 1 L
équipé d'une double enveloppe. La solution est dégazée
30 à l'azote pendant 10 minutes. Le milieu réactionnel est

alors porté à 120°C et cette température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures.

➤ 2^{ème} étape : Extension de la semence par addition continue d'acrylate de butyle

5 97,6 g d'acrylate de butyle préalablement dégazé sont additionnées à la semence précédente en continu pendant une période de 3 heures à 120°C. La température est maintenue par régulation thermique jusqu'à ce que la conversion visée soit atteinte. Des
10 prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction pour déterminer la cinétique de polymérisation et estimer la conversion de l'acrylate de butyle après mesure d'extrait sec. Lorsque la conversion visée est atteinte (88%), la température du réacteur est abaissée
15 à 80°C.

➤ 3^{ème} étape : Cuisson de l'acrylate de butyle résiduel par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle.

20 A 80°C, 0,22 g de n-dodecyl mercaptan, 0,16 g de sulfoxylate de formaldéhyde de sodium et 0,16 g de persulfate de potassium sont additionnées et la température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures.

25 ➤ 4^{ème} étape : Réinitiation du polyacrylate de butyle vivant par le méthacrylate de méthyle.

La température du réacteur est ensuite portée à 105°C et 250 g d'eau et 146 g de méthacrylate de méthyle préalablement dégazés sont additionnés en continu pendant une période de 2 heures à 105°C. La
30 température est maintenue par régulation thermique deux heures supplémentaires après la fin de l'addition. La

conversion du méthacrylate de méthyle atteint 51%. La température du réacteur est alors abaissée à 80°C.

➤ 5^{ème} étape : Cuisson du méthacrylate de méthyle résiduel par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle

A 80°C, 0,39 g de n-dodecyl mercaptan, 0,29 g de sulfoxyate de formaldéhyde de sodium et 0,29 g de persulfate de potassium à 5% massique sont additionnées et la température est maintenue par régulation thermique pendant 2 heures, puis la température du milieu réactionnel est alors abaissée à température ambiante.

Le latex final, qui présente la composition suivante:

- 65 % de copolymère à bloc Poly(méthacrylate de méthyle) - Poly(acrylate de butyle) - Poly(méthacrylate de méthyle) 53% ABu / 47% MAM,

- 5 % PABu,

- 30% PMMA.

est récupéré après vidange du réacteur.

Exemple 5 : Evaluation des latex de copolymères à blocs précédemment obtenus en comparaison avec des matériaux « cœur-écorce » (« core-shell ») de l'art antérieur (US-A-5 306 743).

Détermination de la TMF :

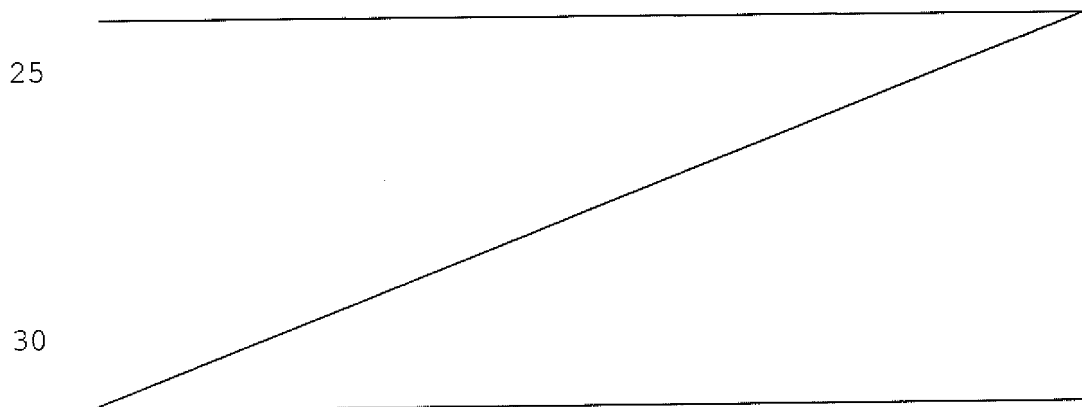
La TMF a été déterminée sur l'émulsion aqueuse de polymère pure. Le film humide produit à une épaisseur de 400 µm. Le film de latex a été séché à

différentes températures. La TMF est la température à laquelle des fissures commencent à apparaître sur le film.

Détermination de la température de blocking :

L'émulsion aqueuse de polymère pure est appliquée sur un papier faiblement adsorbant (carte Lenetta). Le film humide produit a une épaisseur de 200µm. Le film de Latex est séché pendant 24 h à 25°C. Deux bandes de 20x100 mm du papier couvert du film de polymère sont découpées dans la carte Lenetta et superposées l'une sur l'autre, perpendiculairement l'une à l'autre de manière à obtenir une surface de contact de 2 cm², avec les faces recouvertes du film de polymère en contact. Les 2 bandes sont gardées en contact sous un poids de 2 kg pendant 4 h à différentes températures. La température de blocking (TB) est la température à partir de laquelle la surface des films est détériorée lorsque l'on sépare les 2 bandes l'une de l'autre.

Les résultats des mesures de la TMF et de la TB sont regroupés dans le Tableau I suivant :



Latex	TMF	TB
Exemple 2 (Rapport polymères mous/polymères durs = 2,3)	< 0°C	> 50°C
Exemple 3 (Rapport polymères mous/polymères durs = 1,5)	< 0°C	> 50°C
Exemple 4 (Rapport polymères mous/polymères durs = 0,66)	< 0°C	> 50°C
Exemple Comparatif : Latex Core / Shell US 5,306,743 (Exemples 2,3,4)	0 C	40°C
Exemple Comparatif : Latex Core / Shell US 5,306,743 (Exemple 6)	12°C	55°C

TABLEAU I

5 Il apparaît à la lecture du tableau que les films préparés à partir des latex de polymères selon l'invention ont tous des températures TMF basses, à savoir inférieures à 0°C, et des températures TB élevées, à savoir supérieures à 50°C. La différence de

10 température entre TMF et TB est donc, dans tous les

cas, supérieure à 50°C pour les films préparés à partir des latex selon l'invention.

Les films préparés à partir des latex de polymères de l'art antérieur tel que représenté par le document US-A-5 603 743 ne présentent pas simultanément une TMF inférieure à 0°C et une TB supérieure à 50°C et la différence de température entre TMF et TB qui atteint au maximum 43°C, n'est jamais supérieure à 50°C.

10

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une dispersion
5 aqueuse de particules de polymères, comprenant
plusieurs étapes de polymérisation par voie
radicalaire d'au moins un monomère polymérisable par
voie radicalaire, réalisées dans un milieu de
polymérisation dispersé comprenant une phase aqueuse
10 liquide continue et une phase organique liquide, dans
lequel au moins une des étapes est une étape de
polymérisation radicalaire contrôlée et au moins une
des étapes est une étape de polymérisation radicalaire
classique, conventionnelle.

15 2. Procédé selon la revendication 1 dans
lequel la phase aqueuse liquide comprend au moins 50%
en poids d'eau et le(s) monomère(s) et le(s)
polymère(s) représentent au moins 50% en poids de la
phase organique.

20 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2
dans lequel le milieu de polymérisation dispersé se
présente sous la forme d'une émulsion.

4. Procédé selon la revendication 3 dans
lequel le milieu de polymérisation dispersé se présente
25 sous la forme d'une miniémulsion.

5. Procédé selon la revendication 3 dans
lequel le milieu de polymérisation dispersé se présente
sous la forme d'une microémulsion.

6. Procédé selon l'une quelconque des
30 revendications précédentes dans lequel le ou les dits
monomère(s) polymérisable(s) par voie radicalaire sont

choisis parmi les monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire.

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel lesdits monomères sont choisis parmi les monomères vinyliques, vinylidéniques, diéniques, oléfiniques, et allyliques.

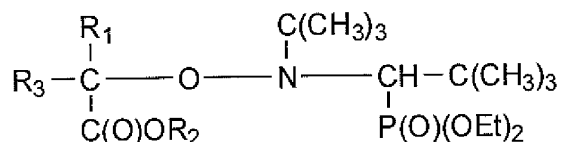
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel les monomères vinyliques sont choisis parmi, l'acide (meth) acrylique, les (méth)acrylates notamment les (méth)acrylates d'(alkyle), les monomères vinyларomatiques, les esters vinyliques, le (meth) acrylonitrile, le (meth)acrylamide et les mono et di(alkyle) (méth)acrylamides, l'acide maléique, l'anhydride maléique et les monoesters et diesters de l'anhydride maléique et de l'acide maléique.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'étape ou les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée est(sont) réalisée(s) par un procédé choisi parmi la SFRP, l'ATRP, la RAFT, la ITP et la RITP.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel la ou les étape(s) de polymérisation radicalaire contrôlée(s) est(sont) réalisée(s) en présence de radicaux libres stables par un procédé SFRP.

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel la polymérisation radicalaire contrôlée utilise des nitroxydes en tant qu'agents de contrôle et une alcoxyamine en tant qu'amorceur.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'alcoxyamine est une alcoxyamine monofonctionnelle répondant à la formule (I) suivante :



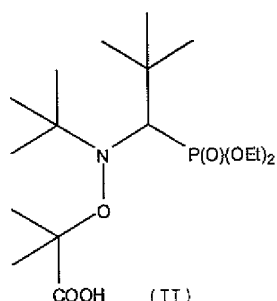
5 (I)

dans laquelle :

- 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 ;
- 10 • R₂ représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH₄⁺, NBu₄⁺, NHBu₃⁺, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un groupe phényle .

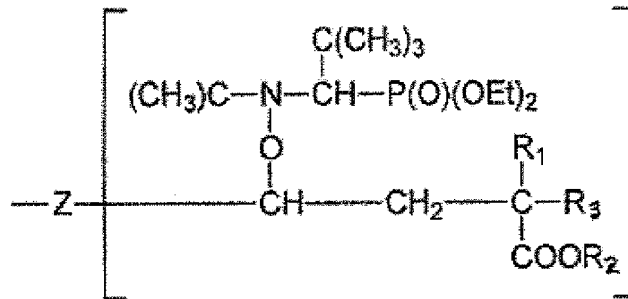
15 13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'alcoxyamine monofonctionnelle est l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy]propionique qui répond à la formule (II) suivante :

20



14. Procédé selon la revendication 11 dans lequel l'alcoxyamine est une alcoxyamine polyfonctionnelle répondant à la formule (III) suivante :

5



(III)

dans laquelle :

- R_1, R_2 et R_3 sont tels que définis dans la revendication 12,
- Z représente un groupe aryle ou un groupe de formule $Z_1\text{-[X-C(O)]}_n$, 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 tel qu'un groupe alkyle de 1 à 10C ou d'un atome d'hydrogène, ou un atome de soufre ; et
- n est un nombre entier supérieur ou égal à 2.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14 dans lequel l'alcoxyamine est soluble dans la phase aqueuse à raison d'au moins 0,1 g/L. de préférence à raison d'au moins 1g/L. à 25°C.

5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 15 dans lequel l'alcoxyamine représente de 0,01 à 10% en masse, de préférence de 0,1 à 5% en masse par rapport à la masse de monomères polymérisables par voie radicalaire.

10 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel on ajoute en outre un agent émulsifiant au milieu de polymérisation ou bien on synthétise in situ l'agent émulsifiant.

15 18. Procédé selon la revendication 17 dans lequel l'agent émulsifiant représente de 0,1 à 10% en masse par rapport à la masse de monomère(s).

20 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la ou les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée sont réalisées à une température de 20 à 180°C, de préférence de 40 à 130°C.

25 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel au cours des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée on prépare un copolymère à blocs.

21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel le copolymère à blocs est un copolymère dibloc A-B ou un polymère tribloc A-B-A'.

30 22. Procédé selon la revendication 21 dans lequel A et A' sont identiques.

23. Procédé selon la revendication 21 ou la revendication 22, dans lequel, dans une première étape de polymérisation radicalaire contrôlée on réalise la polymérisation d'un premier monomère précurseur ou d'un premier mélange de monomères précurseurs pour former un bloc de polymère vivant B, et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels ; et dans une deuxième étape de polymérisation radicalaire contrôlée on met en contact le bloc de polymère vivant B avec un deuxième monomère ou un deuxième mélange de monomères, dont la polymérisation forme un bloc de polymère A raccordé au bloc de polymère B et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels, ou deux blocs de polymères A et A' identiques ou différents raccordés chacun au bloc de polymère B et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 23 dans lequel les blocs A, A' et B sont des homopolymères, ou des copolymères, notamment statistiques.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 24 dans lequel le ou les monomères précurseurs du bloc B sont choisis parmi les acrylates d'alkyle.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 24 dans lequel les monomères précurseurs du bloc A et du bloc A' sont choisis parmi les méthacrylates d'alkyle et les composés styréniques et leurs dérivés.

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 26 dans lequel le bloc A et le bloc A' sont choisis parmi les blocs rigides, durs de température de transition vitreuse T_v supérieure ou égale à 50°C .

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 27 dans lequel le bloc B est choisi parmi les blocs mous de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 10°C.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 28 dans lequel, les copolymères à blocs suivants sont obtenus à l'issue des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée :

- Poly(méthacrylate de méthyle)-b-Poly(acrylate de butyle),

- Poly(méthacrylate de méthyle)-b-Poly(acrylate de butyle)b-poly(méthacrylate de méthyle)

30. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel, lors de la ou de chacune des étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, on prépare un homopolymère ou un copolymère statistique.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la ou les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée et la ou les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, sont réalisées successivement, dans le même réacteur, la même enceinte.

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la ou les étapes de polymérisation radicalaire classique,

conventionnelle, sont réalisées dans un milieu de polymérisation issu de l'étape de polymérisation radicalaire contrôlée précédant immédiatement ladite étape ou chacune des étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, le milieu de polymérisation issu de l'étape de polymérisation radicalaire contrôlée comprenant un ou plusieurs monomères résiduels.

33. Procédé selon la revendication 32 dans lequel lors d'une ou plusieurs des étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, on réalise la polymérisation du ou des monomères résiduels, n'ayant pas réagi lors de l'étape de polymérisation radicalaire contrôlée précédant immédiatement ladite étape ou chacune des étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle.

34. Procédé selon la revendication 32 dans lequel on ajoute un ou plusieurs autres monomères à ce ou à ces monomères résiduels et on réalise lors d'une ou de plusieurs parmi les étapes de polymérisation radicalaire classique, conventionnelle, la polymérisation de ce ou de ces monomères résiduels avec le ou lesdits autres monomères ajoutés.

35. Procédé selon la revendication 32 dans lequel on élimine le ou lesdit(s) monomères résiduels, on ajoute un ou plusieurs autres monomères au milieu, et on réalise leur polymérisation lors d'une ou plusieurs parmi les étapes de polymérisation radicalaire, classique, conventionnelle.

36. Procédé selon la revendication 32 qui comprend les étapes suivantes :

a) une première étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on réalise la polymérisation radicalaire contrôlée d'un premier monomère précurseur ou d'un premier mélange de monomères précurseurs pour donner un bloc de polymère vivant B, et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels ;

b) une deuxième étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on met en contact le bloc de polymère vivant B avec un deuxième monomère ou un deuxième mélange de monomères dont la polymérisation donne un bloc de polymère A raccordé au bloc de polymère B ou deux blocs de polymères A et A' identiques ou différents raccordés chacun au bloc de polymère B, et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels,

c) à tout instant une ou plusieurs étapes de polymérisation classique, conventionnelle dans laquelle (lesquelles) on réalise la polymérisation d'un monomère ou d'un mélange de monomères pour donner un ou des polymères.

37. Procédé selon la revendication 36 dans lequel le monomère ou les monomères polymérisés lors de la ou des étapes c) sont le ou les monomères résiduels issus des étapes de polymérisation radicalaire contrôlée a) et b), ou bien un ou des polymères ajoutés, ou bien un mélange du ou des monomères résiduels et du ou des polymères ajoutés.

38. Procédé selon la revendication 36 ou 37 qui comprend les étapes suivantes :

a) une première étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on réalise la polymérisation radicalaire contrôlée d'un premier monomère précurseur ou d'un premier mélange de monomères précurseurs pour donner un bloc de polymère vivant B, et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels ;

b) une première étape de polymérisation radicalaire libre (classique) dans laquelle on réalise la polymérisation radicalaire libre classique des monomères résiduels de l'étape a) pour former un polymère C ;

c) une deuxième étape de polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle on met en contact le bloc de polymère vivant B avec un deuxième monomère ou un deuxième mélange de monomères dont la polymérisation donne un bloc de polymère A raccordé au bloc de polymère B ou deux blocs de polymères A et A' identiques ou différents raccordés chacun au bloc de polymère B, et un monomère résiduel ou un mélange de monomères résiduels ;

d) éventuellement, une deuxième étape de polymérisation radicalaire libre classique dans laquelle on réalise la polymérisation radicalaire libre classique des monomères résiduels de l'étape c) pour former un polymère D ;

moyennant quoi on obtient une dispersion de particules de polymères constituées d'un mélange d'un copolymère à blocs A-B ou A-B-A', d'un homopolymère ou copolymère statistique C, et éventuellement d'un homopolymère ou copolymère statistique D.

39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 36 à 38 dans lequel les étapes de polymérisation radicalaire contrôlée sont réalisées en présence d'une alcoxyamine hydrosoluble.

5 40. Dispersion aqueuse de particules de polymères, susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 39 constituée d'un mélange, d'une part d'un ou de plusieurs copolymères à blocs, et d'autre part d'un ou
10 de plusieurs homopolymères et/ou copolymères statistiques.

41. Dispersion selon la revendication 40 dans laquelle le ou les copolymères à blocs représentent de 10 % à 90 %, de préférence de 40 % à
15 80 % du total des polymères de la dispersion et le ou les homopolymères et/ou copolymères statistiques représentent de 0,1 à 60 % du total des polymères de la dispersion.

42. Dispersion selon la revendication 40 ou
20 41 dans laquelle la dispersion présente un rapport en masse polymère(s) mou(s) (T_v inférieure ou égale à 10°C)/ polymères durs (T_v supérieure ou égale à 50°C) dans une plage de 0,3 à 3, de préférence de 0,5 à 1,5 ; lesdits polymères pouvant être sous la forme d'un
25 copolymère statistique ou d'un homopolymère isolé, séparé, indépendant, ou constituant un bloc d'un copolymère à blocs.

43. Dispersion selon la revendication 40 dans laquelle le mélange comprend un copolymère tribloc
30 A-B-A' ou dibloc A-B, un homopolymère ou copolymère

statistique C, et éventuellement un homopolymère ou copolymère statistique D.

44. Dispersion selon la revendication 43 dans laquelle les blocs A, B, et A' sont des homopolymères ou des copolymères.

45. Dispersion selon la revendication 43 dans laquelle C est constitué du ou des mêmes monomères que B, et D est constitué du ou des mêmes monomères que A ou A'.

46. Dispersion selon la revendication 43 dans laquelle le copolymère bloc A-B-A' ou A-B représente entre 10-90% du total des polymères de la dispersion, C représente entre 0,1% et 40% du total des polymères et D représente entre 0,1% et 30% du total des polymères de la dispersion.

47. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 40 à 46 qui comprend :

- 40 à 70% d'un copolymère blocs comprenant au moins un bloc de T_v inférieure ou égale à 0°C et au moins un autre bloc de T_v supérieure ou égale à 50°C ,

- 20 à 40% d'un polymère de T_v supérieure ou égale à 50°C ,

- 0 à 20% d'un polymère de T_v inférieure ou égale à 0° .

48. Dispersion selon l'une quelconque des revendications 40 à 47 dans laquelle les particules ont une taille inférieure à 1000 nm, de préférence de 20 à 800 nm

49. Composition de revêtement contenant la dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications 40 à 48.

50. Composition de revêtement selon la revendication 49 qui est une peinture ; une composition pour le revêtement des textiles, du cuir, des non tissés ; une composition pour le revêtement du papier ; une composition adhésive.

51. Procédé de préparation d'un revêtement ou film sur un substrat dans lequel on applique une composition de revêtement selon la revendication 49 ou 50 sur ledit substrat.

52. Film ou revêtement susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 51 ayant une T_{MF} inférieure ou égale à 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, de préférence encore inférieure ou égale à 0°C ; et dont la température de « blocking » T_B est supérieure d'au moins 50°C à la T_{MF}.

53. Utilisation de la suspension aqueuse selon l'une quelconque des revendications 40 à 48 dans des peintures ; des compositions, formulations pour le revêtement des textiles, du cuir, des non tissés ; des compositions, formulations, d'adhésifs ; des compositions pour le revêtement du papier.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 703191
FR 0759649

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2007/017614 A (ARKEMA FRANCE [FR]; GUERRET OLIVIER [FR]) 15 février 2007 (2007-02-15) * page 7, ligne 29 - page 8, ligne 16 * * page 11, ligne 24 - ligne 30 * * page 20, ligne 20 - ligne 28 * * page 22, ligne 20 - page 23, ligne 26 * * page 25, ligne 1 - ligne 5 * * page 25, ligne 19 - ligne 23 * * page 30, ligne 1 - ligne 13 * * page 32, ligne 11; revendications; exemple 5 *	1-48	C08F2/38 C08F2/24 C08F293/00 C07F9/40 C09D153/00 C09J153/00 D06M15/263 D21H19/44
X	FR 2 866 026 A (ARKEMA [FR]) 12 août 2005 (2005-08-12) * page 2, ligne 15 - page 3, ligne 4 * * page 5, ligne 7 - ligne 11 * * page 7, ligne 25 - page 8, ligne 15 * * page 10, ligne 17 - ligne 20; revendications; exemples 3-5 *	1-48	
A,D	EP 0 970 973 A (ATOCHM ELF SA [FR] ATOFINA [FR]) 12 janvier 2000 (2000-01-12) * le document en entier *	1-53	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08F C09D
A	DE 198 58 103 A1 (BASF AG [DE]) 21 juin 2000 (2000-06-21) * le document en entier *	1-48	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 juillet 2008		Iraegui Retolaza, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0759649 FA 703191**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 07-07-2008

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007017614 A	15-02-2007	EP 1913044 A2	23-04-2008
		FR 2889703 A1	16-02-2007
FR 2866026 A	12-08-2005	AT 393172 T	15-05-2008
		CN 1938338 A	28-03-2007
		EP 1711536 A1	18-10-2006
		WO 2005082945 A1	09-09-2005
		JP 2007520613 T	26-07-2007
		KR 20070001124 A	03-01-2007
		US 2007123669 A1	31-05-2007
EP 0970973 A	12-01-2000	AT 284419 T	15-12-2004
		CA 2277696 A1	10-01-2000
		CN 1478802 A	03-03-2004
		CN 1241577 A	19-01-2000
		DE 69922446 D1	13-01-2005
		DE 69922446 T2	08-12-2005
		ES 2235401 T3	01-07-2005
		FR 2781487 A1	28-01-2000
		JP 2000044610 A	15-02-2000
US 6353065 B1	05-03-2002		
DE 19858103 A1	21-06-2000	WO 0035963 A1	22-06-2000