

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 décembre 2008 (11.12.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/149033 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 8/00 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01) *C08F 293/00* (2006.01)
C08F 6/12 (2006.01)

(74) Mandataires : DOMENEGO, Bertrand etc.; Cabinet
LAVOIX, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris
Cedex 09 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050888

(22) Date de dépôt international : 22 mai 2008 (22.05.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
07 55276 25 mai 2007 (25.05.2007) FR

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

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

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

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : DESTERAC,
Mathias [FR/FR]; 64, boulevard du Port-Royal, F-75005
Paris (FR).

Publiée :

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

(54) Title: PROCESS OF MODIFYING DITHIOCARBONYL POLYMERS BY BRINGING INTO CONTACT WITH AMINE FUNCTIONAL GROUPS BORNE BY A SOLID SUBSTRATE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE MODIFICATION DE POLYMÈRES DITHIOCARBONYLÉS PAR MISE EN CONTACT AVEC DES FONCTIONS AMINES PORTÉES PAR UN SUBSTRAT SOLIDE

(57) Abstract: The present invention relates to a process for modifying polymers initially bearing dithiocarbonyl groups, especially of xanthate, dithioester or trithiocarbonate type, comprising a step in which the following are brought into contact: - said polymers initially bearing dithiocarbonyl groups, preferably within a solvent medium (M); and - a solid substrate (S) bearing free amine functional groups.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de modification de polymères initialement porteurs de groupements dithiocarbonylés, notamment de type xanthate, dithioester ou trithiocarbonates, comprenant une étape dans laquelle on met en contact : lesdits polymères initialement porteurs de groupements dithiocarbonylés, de préférence au sein d'un milieu solvant (M); et un substrat solide (S) porteur de fonctions aminés libres.



WO 2008/149033 A2

Procédé de modification de polymères dithiocarbonylés par mise en contact avec des fonctions amines portées par un substrat solide

5 La présente invention a trait à un procédé de modification de polymères initialement porteurs de groupements dithiocarbonylés, permettant de convertir tout ou partie de ces groupements dithiocarbonylés en des groupements non dithiocarbonylés, par exemple en groupement de type thiols.

Le procédé de l'invention se révèle en particulier adapté pour désactiver les
10 groupements dithiocarbonylés présents en extrémité de chaînes sur des polymères à architecture contrôlée issus de synthèses radicalaires contrôlées.

Par "*groupement dithiocarbonylé*", on entend, au sens de la présente description, tout groupement chimique incluant un groupe divalent dithiocarbonyle, de formule $-S-(C=S)-$. Ainsi, un groupement dithiocarbonylé au sens de la présente
15 description peut notamment être un groupement dithioester (porteur d'un groupe $-S-(C=S)-C-$), xanthate (porteur d'un groupe $-S-(C=S)-O-$), dithiocarbamate (porteur d'un groupe $-S-(C=S)-N-$), ou bien encore dithiocarbazate (porteur d'un enchaînement $-S-(C=S)-N-N-$) ou bien encore trithiocarbonate (porteur d'un groupe $-S-(C=S)-S-$).

D'autre part, le terme "*polymère*" désigne, dans la présente description, tout
20 composé macromoléculaire comprenant une répétition d'unités monomères. Ce terme vise aussi bien des homopolymères que des copolymères. Les copolymères peuvent être statistiques ou séquencés, à architecture linéaire, ramifiée, ou plus complexe (par exemple en peigne, en étoile, hyper-ramifié, ou dendritique).

Par copolymère "*séquencé*" (ou copolymère "*à blocs*"), on désigne ici un
25 copolymère comprenant au moins deux enchaînements (blocs) successifs d'unités monomères ayant des constitutions chimiques différentes. Par blocs "de constitutions chimiques différentes", on entend soit des blocs constitués de monomères distincts, soit des blocs constitués de monomères de même type, mais présents dans des quantités différentes. Chacun des blocs d'un copolymère séquencé peut être constitué d'un
30 homopolymère ou d'un copolymère, notamment statistique, obtenu à partir d'un mélange de monomères. Selon un mode particulier, un copolymère séquencé peut

comprendre au moins deux blocs de constitutions chimiques différentes, constitués chacun de copolymères statistiques.

De façon plus spécifique, l'expression "*polymère à architecture contrôlée*" désigne ici un polymère présentant un agencement contrôlé des différentes unités monomères le constituant. Ces polymères à architecture contrôlée sont généralement des copolymères à base d'au moins deux types distincts de monomères. Il s'agit par exemple de polymères séquencés diblocs, triblocs, multiblocs, greffés, en peigne ou en étoile, dendritiques ou hyper-ramifiés.

La synthèse de polymères à architecture contrôlée à partir de différents monomères, notamment à partir de monomères éthyléniquement insaturés polaires ou apolaires, a été largement décrite. En particulier, on connaît des procédés de polymérisation radicalaire particuliers, dans lesquels les chaînes polymères en croissance ainsi que les chaînes réalisées in fine sont fonctionnalisées par des groupements terminaux susceptibles de pouvoir être réactivés sous forme de radicaux libres grâce à des réactions de terminaisons ou de transferts réversibles.

Ce type de polymérisation radicalaire spécifique est généralement désignée par le terme de polymérisation radicalaire "*contrôlée*" et "*vivante*". Ces dénominations proviennent du fait que la présence des groupements terminaux réactivables induit l'existence d'équilibres entre des espèces fonctionnalisées (dites espèces "dormantes") et des espèces actives (radicaux libres), ce qui permet à la fois de maîtriser la croissance des chaînes polymères (obtention de distributions des masses resserrées et contrôle de la masse moléculaire moyenne, notamment en jouant sur le rapport molaire monomère / précurseur de chaînes actives) et d'obtenir des polymères fonctionnalisés, dits "vivants", c'est à dire capables d'être mis en œuvre à titre d'espèces réactivables dans des réactions de polymérisations radicalaires subséquentes, ce qui s'avère particulièrement adapté pour la préparation de copolymères séquencés. Pour plus de détails à ce sujet, on pourra notamment se référer à K. Matyjaszewski, Ed. Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series 685, American Chemical Society Washington, DC, 1998 et ACS Symposium Series 768, 2001.

Dans ce cadre, il a en particulier été développé des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée, dits "*par transfert réversible de chaînes*", mettant en œuvre des mécanismes d'addition-fragmentation, qui sont effectuées en présence d'agents de

transfert réversible présentant en général des fonctions dithiocarbonylés (typiquement des xanthates ou bien des fonctions dithioester, dithiocarbamate, dithiocarbazate ou trithiocarbonate), ce qui conduit à l'obtention de polymères fonctionnalisés, porteurs d'extrémités réactivables dithiocarbonylés. Pour plus de renseignements à ce sujet, on pourra notamment se reporter aux demandes de brevets 5 WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/042312.

La polymérisation contrôlée par transfert réversible de chaînes mettant en œuvre des agents de transfert réversible dithiocarbonylés est une des technologies les plus appropriées pour synthétiser par voie radicalaire des copolymères séquencés à 10 architecture contrôlée. Elle fonctionne en effet avec de nombreux monomères, polaires ou non, et dans une très vaste gamme de conditions de mise en oeuvre, avec en outre un coût raisonnable

Néanmoins, compte tenu des mécanismes impliqués dans ce type de polymérisation contrôlée, les chaînes polymères qu'on obtient sont fonctionnalisées à 15 au moins une de leurs extrémités par des groupements dithiocarbonylés (typiquement des fonctions de type xanthate, ou bien encore des fonctions dithioester, dithiocarbamate, dithiocarbazate ou trithiocarbonate). Or, ces fonctions sont fragiles (elles sont, par exemple, souvent hydrolysables en milieu basique). De ce fait, leur présence induit une instabilité des polymères, qui sont de ce fait susceptibles de libérer 20 à plus ou moins long terme des sous-produits de bas poids moléculaires, malodorants et/ou toxiques pour l'environnement et l'être humain, tels que par exemple du sulfure de carbone COS et/ou CS₂

Plus généralement, la présence des groupements dithiocarbonylés sur un polymère induit le plus souvent une odeur désagréable et une coloration (jaune 25 généralement) du polymère. Ces inconvénients peuvent constituer un frein à leur emploi dans divers domaines.

Par ailleurs, la présence des groupements dithiocarbonylés peut induire des réactions chimiques parasites si le polymère est utilisé comme composé additif dans des applications où sont mises en œuvre des réactions chimiques, par exemple si le 30 polymère est utilisé comme additif dans le cadre de polymérisations, notamment

comme additif émulsifiant, stabilisant et/ou dispersant dans des procédés de préparation de polymères par polymérisation radicalaire.

Pour éviter ces problèmes, il a été proposé différents procédés de post-traitement des polymères, dans le but d'éliminer les groupements dithiocarbonylés présents en extrémité de chaîne.

Dans ce cadre, il a par exemple été proposé dans la demande WO 02/90397 un procédé de traitement des polymères par réduction radicalaire, en mettant le polymère en contact avec une source de radicaux libres et un composé organique porteur d'un hydrogène labile, ce qui permet de convertir la fonction dithiocarbonylée en une fonction terminale -H.

Un autre procédé de désactivation des groupes est connu de la demande WO 03/070080, qui décrit la réaction des groupes dithiocarbonylés avec une amine, ce par quoi on obtient généralement une conversion des groupes dithiocarbonylés en groupements thiols.

Alternativement, il a également été proposé, notamment dans WO 2005/040233, de mettre en contact les polymères avec de l'ozone.

Une autre solution, employable uniquement pour retirer certains groupements dithiocarbonylés adaptés, est enseignée par la demande WO02/090424, qui décrit la possibilité de convertir certaines fonctions dithiocarbonylées en fonctions thiols sous l'effet d'une pyrolyse.

Ces différentes méthodes sont, certes, adaptées pour assurer une conversion des groupes dithiocarbonylés, mais elles présentent l'inconvénient de conduire dans le même temps à la formation de sous produits de dégradation incluant des composés soufrés de faible poids moléculaire. Pour certaines applications, il est nécessaire de se débarrasser de ces sous-produits soufrés qui sont notamment susceptibles de représenter un risque chimique pour le formulateur du polymère et/ou pour le consommateur final du produit contenant le polymère formulé. Les sous-produits soufrés de bas poids moléculaires précités sont également susceptibles d'altérer les performances du polymère.

Lorsqu'on souhaite éliminer les sous-produits soufrés obtenus dans les méthodes précitées de post-traitement des polymères, il est le plus souvent requis un

traitement de purification du polymère, qui s'avère généralement lourd à mettre en oeuvre. Ce traitement de purification, qui implique typiquement une précipitation sélective du polymère, se traduit notamment en termes de perte de temps et de coûts de procédé accrus. En outre, il s'avère souvent difficile (voire impossible, dans certains cas) d'éliminer efficacement les composés de dégradation hors de la composition polymère.

Un but de la présente invention est de fournir une nouvelle méthode permettant de convertir efficacement les fonctions dithiocarbonylés portées par un polymère, mais en s'affranchissant de la formation de sous produits soufrés de faible poids moléculaire du type de ceux obtenus avec les procédés de traitement de polymères actuellement connus.

A cet effet, la présente invention a pour objet un procédé de modification de polymères (P) initialement porteurs de groupements dithiocarbonylés, comprenant une étape (E) dans laquelle on met en contact :

- lesdits polymère (P), initialement porteurs de groupements dithiocarbonylés, de préférence solubilisés dans un milieu solvant (M) ; et
- un substrat solide (S) porteur de fonctions amines libres.

Selon un autre aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation qui sous-tend le procédé de modification de polymères ci-dessus, à savoir l'utilisation d'un substrat solide (S) porteur de fonctions amines libres pour modifier des polymères (P) initialement porteurs de groupements dithiocarbonylés, par mise en contact desdits polymères (P), initialement porteurs d'un groupement dithiocarbonylé, avec ledit substrat solide (S) porteur de fonctions amines libres.

Dans l'étape (E) du procédé de l'invention, les groupements dithiocarbonylés des polymères (P) réagissent au moins en partie (et le plus souvent de façon quantitative) avec des fonctions amines libres portées par le substrat solide (S), ce par quoi tout ou partie des groupements dithiocarbonylés du polymère sont convertis en des groupements non dithiocarbonylés (typiquement des groupements thiols, notamment lorsque les groupements dithiocarbonylés initialement présents sur le polymère sont des groupements xanthate, dithioester, dithiocarbamate, dithiocarbazate

ou trithiocarbonate). Les polymères de fonctionnalité modifiée obtenus à l'issue de l'étape (E) seront désignés ci-après par polymères modifiés (P').

Par "*fonction amine libre*", on entend, au sens de la présente description, une fonction amine accessible aux polymères (P) et susceptible en particulier de pouvoir réagir avec un des groupements dithiocarbonylés initialement présents sur les polymères (P). De préférence, notamment pour obtenir une vitesse de réaction suffisamment élevée dans l'étape (E), les fonctions amines libres portées par le substrat solide (S) comprennent (et de préférence sont) des fonctions amines primaires et/ou des fonctions amines secondaire. De façon particulièrement avantageuse, les fonctions amines libres portées par le substrat solide (S) sont majoritairement (à savoir à raison d'au moins 50%, typiquement à raison d'au moins 80% et par exemple à raison d'au moins 90% en mole par rapport à la quantité totale de fonctions amines libres portées par le substrat solide) des fonctions amines primaires $-NH_2$. Selon un mode de réalisation particulier, les fonctions amines libres portées par le substrat solide sont sensiblement toutes des fonctions $-NH_2$.

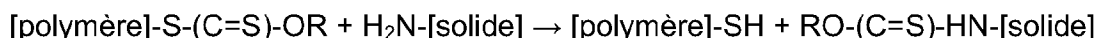
Indépendamment de leur nature exacte, les fonctions amines libres portées par le substrat solide (S) peuvent être éventuellement protonées en tout ou partie. Il est toutefois préférable que, dans les conditions de l'étape (E), au moins une partie des amines libres portées par le substrat solide (S) soit sous forme non protonée. Il est des compétences de l'homme du métier d'adapter les conditions de l'étape (E) à cet effet. Typiquement, l'étape (E) peut être conduite dans un milieu solvant non protique ou bien dans un solvant protique dans des conditions de pH adaptées.

Les conditions spécifiques de mise en œuvre l'étape (E) du procédé de l'invention conduisent à de multiples avantages dans le cadre de la transformation des polymères (P) en les polymères modifiés (P').

En particulier, il est à souligner que, dans l'étape (E), les fonctions amines qui réagissent avec les groupes dithiocarbonylés des polymères (P) sont, de façon caractéristique, portées par un substrat de nature solide. En pratique, le plus souvent, les fonctions amines libres portées par le substrat solide (S) sont liées de façon covalente audit substrat solide (S). Par conséquent, à l'issue de l'étape (E) les sous-produits de la réaction des fonctions dithiocarbonylées avec les fonctions amines restent eux aussi immobilisés (le plus souvent liés de façon covalente) sur ledit substrat

solide (S). Ainsi, la réaction de modification des polymères (P) mise en œuvre selon la présente invention ne conduit pas à des espèces de faible masse moléculaire au sein du milieu réactionnel, contrairement à ce qui est observé avec les procédés connus jusqu'à présent.

5 Par exemple, dans le cas de polymères (P) initialement porteurs de fonctions xanthate et d'un substrat solide (S) porteur de fonctions amines primaires liées de façon covalente, la réaction qui a typiquement lieu dans l'étape (E) peut s'écrire schématiquement comme suit :



10 Ainsi, dans le procédé de l'invention, contrairement à ce qui est observé avec les procédés actuels, il ne se forme pas de sous-produits de réaction de faible poids moléculaire susceptibles de polluer de façon plus ou moins irréversible les polymères modifiés (P') synthétisés.

Le procédé de l'invention permet de ce fait d'obtenir de façon efficace et directe
15 des polymères modifiés qui ne sont pas pollués par des espèces de faible poids moléculaire, ce qui permet de s'affranchir d'étapes de purification fastidieuses et coûteuses.

En outre, dans le procédé de l'invention, les sous-produits issus de la réaction de modification des polymères se retrouvent schématiquement "piégés" par le substrat
20 solide. En fait, compte tenu de la réaction spécifique mise en œuvre dans l'étape (E) où les fonctions amines sont portées par le substrat solide, les sous-produits formés restent solidaires du substrat solide. Cette immobilisation des sous-produits de la réaction les rend très aisément séparables des polymères modifiés (P') obtenus à l'issue de l'étape (E).

25 En pratique, dans le procédé de l'invention, l'étape (E) de modification des polymères (P) est le plus souvent suivie par une récupération des polymères modifiés (P') obtenus.

A cet effet, l'étape (E) peut typiquement être suivie d'une étape (E1) où on sépare les polymères (P') dont la fonctionnalité a été modifiée dans l'étape (E) et le
30 substrat solide (S), qui est porteur des sous-produits de la réaction de l'étape (E). Dans ce cadre, il est avantageux que l'étape (E) mette en œuvre les polymères (P) à l'état

solubilisé dans un milieu (M) et que le substrat solide (S) soit séparable de ce milieu (M), ce qui permet de conduire très aisément l'étape (E1), à savoir par une simple séparation solide/liquide. Cette séparation solide/liquide de l'étape (E1) peut être conduite selon tout moyen adapté au substrat solide employé, et elle peut par exemple
5 comprendre une filtration, décantation et/ou centrifugation du substrat solide (S). Cette possibilité de séparation aisée des polymères modifiés obtenus rend le procédé de la présente invention particulièrement bien adapté à une exploitation à l'échelle industrielle.

A l'issue de l'étape (E1) précitée, on obtient en général les polymères modifiés
10 au sein d'un milieu solvant, typiquement le milieu solvant (M) qui est avantageusement mis en œuvre dans l'étape (E1). Si on le souhaite, les polymères modifiés peuvent être extraits de ce milieu solvant selon tout moyen connu en soi, notamment par distillation du solvant ou bien encore par précipitation.

Par ailleurs, dans le procédé de la présente invention, le substrat solide (S)
15 employé présente le plus souvent l'avantage d'être réactivable à l'issue de l'étape (E). Plus précisément, à l'issue de l'étape (E), on obtient en général un substrat solide (S) modifié, où tout ou partie des fonctions amines libres initialement présentes sont converties en des groupes thioazotés suite à la réaction avec les groupements dithiocarbonylés initialement portés par les polymères (P), ces groupement thioazotés
20 étant typiquement des groupes porteurs d'une fonction divalente -NH-(C=S)- ou NR-(C=S)- où R est une chaîne hydrocarbonée telle qu'un groupe alkyle. Dans le cas le plus général, ces groupes thioazotés formés sur le substrat solide (S) peuvent être à nouveau convertis en des fonctions amines libres, typiquement par un simple traitement acide du substrat solide tel qu'obtenu à l'issue de l'étape (E). Ainsi, selon un mode de
25 réalisation particulièrement intéressant, le procédé de l'invention peut avantageusement comprendre, suite à l'étape (E), une étape (E2) de traitement acide du substrat solide (S) porteur des sous-produits de la réaction de l'étape (E), cette étape conduisant à une régénération de tout ou partie des fonctions amines libres dudit substrat (S), et où le substrat solide régénéré obtenu à l'issue de l'étape (E2) est employé à nouveau dans
30 l'étape (E) pour modifier des polymères (P) porteurs de groupements dithiocarbonylés. Cette possibilité de régénération du support solide (S) permet d'utiliser ce substrat solide sous forme cyclique dans le procédé de l'invention, ce qui se révèle

particulièrement avantageux en lors de la mise en œuvre du procédé à l'échelle industrielle, le recyclage limitant la quantité de support à employer et évitant la gestion de déchets solides, ce qui se traduit notamment en termes de réduction des coûts du procédé. Lorsqu'on met en œuvre l'étape (E2) précitée, il est en général préférable d'employer un substrat solide (S) stable en milieu acide, par exemple un substrat solide (S) à base d'une résine polymère.

De façon plus générale, le substrat solide (S) mis en œuvre dans le cadre de l'étape (E) du procédé de l'invention peut varier en une très large mesure. De façon générale, ce substrat solide (S) peut être choisi parmi tout composé organique et/ou minéral qui se présente à l'état solide dans les conditions de l'étape (E). Notamment pour permettre une séparation efficace des polymères modifiés (P') dans l'étape (E1), le substrat solide (S) comprend de préférence des objets solides (particules, agrégats de particules, billes, fibres ou matériaux poreux plus volumineux, par exemple) ayant des dimensions supérieures ou égales à 50 nm, plus préférentiellement supérieures ou égales à 100 nm, voire à 1micron, par exemple des dimensions supérieures ou égales à 10 microns, notamment supérieures ou égales à 100 microns, Selon un mode de réalisation particulier, le substrat solide (S) employé dans l'étape (E) peut comprendre des objets de taille beaucoup plus importante, par exemple supérieure ou égale à 1 millimètre, voire supérieure ou égale à 1 centimètre. Lorsqu'un milieu solvant (M) est employé dans l'étape (E) du procédé de l'invention, le substrat solide (S) est avantageusement choisi de telle sorte qu'il soit aisément séparable de ce milieu solvant, par exemple par filtration, décantation et/ou centrifugation.

Par ailleurs, le substrat solide (S) employé dans l'étape (E) présente avantageusement une surface spécifique la plus élevée possible, la quantité de fonctions amines libres susceptibles d'être portées par le substrat pouvant augmenter avec cette surface spécifique.

Selon un premier mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, le substrat solide (S) employé dans l'étape (E) est un substrat (S1) qui comprend des particules minérales (p) sur la surface desquelles sont immobilisées des fonctions amines, de préférence des fonctions amines primaires ou secondaires.

Les particules minérales (p) mises en œuvre selon ce premier mode de réalisation de l'invention comprennent, au moins en surface, un matériau minéral susceptible de se fixer à un composé porteur d'une fonction amine, de préférence primaire ou secondaire.

5 De préférence, ces particules minérales (p) sont à base d'au moins un oxyde minéral, choisi(s) avantageusement parmi la silice, l'alumine, l'oxyde de titane et/ou l'oxyde de zirconium, et elles sont typiquement constituées pour au moins 50% en masse, et le plus souvent pour au moins 70% en masse (généralement pour au moins 80% en masse) d'oxyde minéral. Selon une variante particulière les particules
10 minérales (p) sont essentiellement constituées d'un ou plusieurs de ces oxydes (à savoir pour au moins 90%, voire pour au moins 95% en masse, par exemple pour au moins 99% en masse).

En particulier, les particules minérales (p) peuvent être des particules de silice SiO_2 , et notamment des particules de silice de précipitation.

15 Alternativement, les particules (p) peuvent être des particules d'alumine Al_2O_3 , d'aluminosilicate, d'oxyde de titane TiO_2 , ou d'oxyde de zirconium ZrO_2 .

On peut également employer des particules minérales comprenant (ou constituées par) d'autres composés minéraux, comme par exemple des oxydes de terres rares tels que l'oxyde de cérium CeO_2 .

20 Indépendamment de leur composition chimique exacte, les particules (p) constitutives du substrat solide (S1) sont en général employées dans l'étape (E) sous la forme d'objets dispersés (particules ou agrégats de particules, typiquement) ayant des dimensions typiquement comprises entre 50 nm et 500 microns. La taille des particules (p) a en général assez peu d'influence sur l'efficacité de la réaction de l'étape (E).
25 Néanmoins, la séparation des polymères modifiés (P') et du substrat solide (S1) à l'issue de l'étape (E) est en général d'autant plus aisée que la granulométrie des particules (p) est élevée. De ce fait, on préfère le plus souvent que la taille des particules soit supérieure ou égale à 1 micron, par exemple entre 10 microns et 500 microns.

30 Par ailleurs, quelle que soit leur nature exacte, les particules (p) employées dans le substrat solide (S1) ont de préférence une surface spécifique la plus élevée

possible. Typiquement, il est intéressant d'utiliser des particules (p) ayant, en l'absence des fonctions amines, une surface spécifique BET supérieure ou égale à 50 m²/g, par exemple entre 100 et 700 m²/g. Par "surface spécifique BET", on entend ici la surface spécifique des particules (p), telle que déterminée selon la méthode
 5 BRUNAUER EMMET TELLER décrite dans *The Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, page 309, février 1938, et correspondant à la norme NF T 45007.

Dans le substrat solide (S1) utile dans le procédé de l'invention, les fonctions amines immobilisées sur les particules (p) sont de préférence liées auxdites particules (p) par une liaison covalente.

10 Selon une variante intéressante, on peut notamment utiliser, à titre de substrat (S1), un substrat solide comprenant des particules minérales (p) de surface modifiée par greffage d'un composé répondant à la formule (I) ci-dessous :

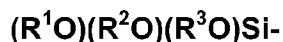


dans laquelle :

- 15
- [Sil] désigne un groupement silane susceptible de réagir avec la surface des particules (p) pour former une liaison covalente ;
 - A désigne un radical hydrocarboné divalent, de préférence une chaîne alkylène, alcénylène ou alcynylène ; et
 - R^N désigne un atome d'hydrogène, ou bien, alternativement, une chaîne
 20 hydrocarbonée contenant éventuellement un hétéroatome, cette chaîne hydrocarbonée étant avantageusement un groupe alkyle, aryle, aralkyle ou alkylaryle.

Le groupe [Sil] qui est présent sur les composés de formule (I) est un groupe silane susceptible de réagir avec la surface des particules pour former une liaison
 25 covalente. A cet effet, le groupement [Sil] est avantageusement un groupement lié au groupement A par une liaison ≡Si-A et où le silicium est avantageusement porteur d'un groupement alcoxysilane, et de préférence de deux groupements alcoxysilanes.

Avantageusement, dans la formule (I), le radical [Sil] répond à la formule suivante :



où chacun des groupes R^1 , R^2 et R^3 (identiques ou différents, et le plus souvent identiques) désigne un groupe alkyle, comprenant de préférence entre 1 et 4 atomes de carbone, chacun de OR^1 , OR^2 et OR^3 représentant typiquement un groupe éthoxy (CH₃O-) ou méthoxy (C₂H₅O-).

Avantageusement, le groupement R^N présent dans les composés (I) est un atome d'hydrogène. Selon un autre mode intéressant, il peut s'agir d'une chaîne hydrocarbonée comprenant de préférence de 1 à 8 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 4 atomes de carbone, par exemple un groupe alkyle, notamment un groupe méthyle ou éthyle, typiquement un groupe éthyle. Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, les composés de formule (I) précités répondent à l'une des formules (Ia) ou (Ib) suivantes :



où le groupe -Alk désigne un groupe alkyle en C₁-C₈, de préférence un alkyle en C₁-C₄, typiquement un radical éthyle (-C₂H₅) ou méthyle (-CH₃).

Lorsqu'on utilise le substrat solide (S1) selon le premier mode de réalisation de l'invention, la séparation des polymères modifiés (P') obtenus à l'issue de l'étape (E) et du substrat (S1) peut typiquement effectuée par une simple filtration, ou bien encore par une décantation (optionnellement suivie d'une filtration, généralement non requise), ou bien par centrifugation.

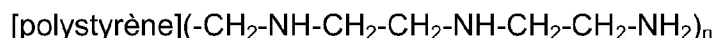
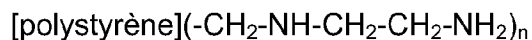
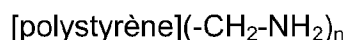
Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le substrat solide (S) employé dans l'étape (E) est un substrat (S2) qui comprend une résine polymère (R), généralement réticulée, porteuse de fonctions amines, de préférence primaires ou secondaires.

La nature chimique exacte de la résine aminée (R) employée selon ce second mode de réalisation de l'invention peut varier en une assez large mesure, la seule condition étant que la résine (R) porteuses de fonctions amines se présente sous forme

solide (insoluble) dans les conditions de l'étape (E). De préférence, on utilise une résine (R) facilement séparable des polymères modifiés (P') synthétisés dans l'étape (E).

5 A titre de substrat solide (S2) utile pour la mise en œuvre du deuxième mode de réalisation de la présente invention, on peut notamment utiliser les résines aminées décrites dans Chemfiles, vol. 4 N°2, "*Polymer-supported scavengers and reagents for solution-phase synthesis*", Sigma-Aldrich.

Des résines aminées particulièrement bien adaptées à titre de substrat solide (S2) sont les résines polystyrène aminoéthylées ou liées à des molécules d'éthylène
10 diamine ou de diéthylène triamine, répondant de préférence à l'une des formules schématiques suivantes :



15 où n désigne le nombre moyen de segments portant des fonctions amines, portés par les chaînes polymères de la résine polymère.

Quelle que soit la nature exacte de la résine polymère (R), on préfère en générale que le substrat solide (S2) comprenne de l'ordre de 0,1 à 50 mmole de fonctions amines par gramme de résine (R), avantageusement entre 0,5 et 10 mmol/g,
20 typiquement entre 1 et 5 mmol/g.

Lorsqu'on utilise le substrat solide (S2) selon le deuxième mode de réalisation de l'invention, la séparation des polymères modifiés (P') obtenus à l'issue de l'étape (E) et de la résine (R) peut être effectué sensiblement de la même façon que dans le cadre de la présente variante utilisant le substrat (S1). Ainsi, la séparation des polymères
25 modifiés (P') et du substrat (S2) peut typiquement être effectuée par filtration et/ou décantation, ou bien, alternativement, par centrifugation. En général, une simple filtration suffit pour effectuer la séparation recherchée.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention, le substrat solide (S) employé dans l'étape (E) est un substrat (S3) se présentant sous la forme d'un

matériau poreux macroscopique, comprenant des fonctions amines au sein de ses pores.

Avantageusement, le substrat solide (S3) est un matériau monolithique poreux au sein duquel on peut faire circuler une solution des polymères (P). On peut
5 notamment utiliser à cet effet des matériaux du type de ceux employés en chromatographie et ayant une surface interne greffée par des groupes porteurs de fonctions amines libres.

En particulier, selon ce troisième mode de réalisation, on peut employer des substrats solides monolithiques du type de ceux décrits par exemple dans le *Journal of*
10 *Separation Science*, vol. 27, n°10-11, 747-766.

Lorsqu'on utilise le substrat solide poreux (S3) selon le troisième mode de réalisation de l'invention, l'étape (E) est le plus souvent conduite en faisant circuler les polymères (P) en solution dans un milieu solvant (M) au sein des pores du substrat solide. Dans ces conditions, la séparation des polymères modifiés (P') obtenus à l'issue
15 de l'étape (E) et du substrat (S3) se fait d'elle-même sans avoir à mettre en œuvre une étape de séparation spécifique : On obtient *in fine* les polymères modifiés (P') en sortie du substrat solide poreux, les sous-produits de réaction restant immobilisés au sein des pores du substrat solide poreux (S3).

Quelle que soit la nature exacte du substrat solide employé dans l'étape (E), le
20 procédé de l'invention permet de traiter efficacement tout polymère (P) initialement porteur de groupements dithiocarbonylés.

Néanmoins, pour améliorer encore l'efficacité du procédé de l'invention, on mettra avantageusement en œuvre l'une ou plusieurs des caractéristiques préférentielles exposées ci-après dans l'étape (E).

Il est tout d'abord à noter que l'efficacité du traitement de l'étape (E) est
25 généralement d'autant plus élevée que la masse moléculaire du polymère (P) traité est faible. Dans ce cadre, le procédé de l'invention se révèle le plus souvent bien adapté pour le traitement de polymères (P) initialement porteur de groupements dithiocarbonylés ayant une masse moléculaire moyenne en nombre initiale M_n
30 comprise entre 250 et 20 000 g/mol, plus particulièrement entre 500 et 10 000 g/mol, par exemple entre 1 000 et 5 000 g/mol. Le procédé de l'invention permet par exemple

de traiter des polyacrylate de butyle porteurs de fonctions terminales xanthate ayant une Mn de 1000 à 20000 g/mol avec un taux de déxanthatation (correspondant au nombre de fonctions xanthate converties en thiol rapportées au nombre initial de fonctions xanthate) supérieur à 85%, ce taux de déxanthatation étant supérieur à 90%,
5 voire à 95% pour les masses moléculaires les plus faibles (on peut notamment obtenir des taux de déxanthatation supérieurs à 99% pour des polymères de Mn de l'ordre de 1000 g/mol).

Par ailleurs, pour optimiser la réaction de modification des polymères (P) mise en œuvre selon l'invention, il est préférable que dans l'étape (E), le rapport molaire de
10 la quantité de fonctions amines libres initialement portées par le substrat (S) rapportée à la quantité de groupement dithiocarbonylés initialement portés par les polymères (P) soit supérieure ou égale à 1 : 1, ce rapport étant plus préférentiellement d'au moins 1,5 : 1, voire d'au moins 2 : 1.

Enfin, l'utilisation d'un milieu solvant (M) solubilisant les polymères (P) à l'état
15 solubilisé dans un milieu solvant (M) se révèle généralement avantageuse dans l'étape (E). dans ce cadre, la nature du milieu solvant (M) peut varier en une assez large mesure en fonction des polymères (P) employés.

La concentration en polymères (P) dans le milieu solvant (M) peut varier en une assez large mesure, en fonction notamment de la solubilité du polymère dans le
20 solvant. Dans le cas le plus général, notamment de façon à limiter la viscosité du milieu réactionnel de l'étape (E), il est le plus souvent préférable que la concentration en polymères (P) dans le milieu solvant (M) reste inférieure à 500 g/L, cette concentration allant typiquement de 10 à 500 g/L, et restant typiquement inférieure à 200 g/L, voire inférieure à 100 g/L.

Par ailleurs, la teneur totale en solides est également à adapter lorsqu'on met
25 en œuvre les substrats solides (S1) et (S2) des premier et deuxième modes de réalisation de l'invention qui ont été définis plus haut. Typiquement, on préfère dans ce cadre que la concentration totale en polymère (P) et en substrat solide (S1) ou (S2) soit typiquement entre 20 et 500 g/L, cette concentration étant de préférence inférieure à
30 300 g/L, notamment de façon à optimiser l'efficacité de l'agitation du milieu réactionnel dans l'étape (E). Typiquement, la concentration totale en solide est avantageusement

de 50 à 200 g/L lorsqu'on utilise un substrat solide (S1) à base de particules (p) de silice.

Selon une variante intéressante de l'invention, les polymères (P) employés dans le procédé de l'invention sont des polymères hydrosolubles, qui sont mis en œuvre en solution dans l'eau dans l'étape (E). selon cette variante particulière, le procédé de l'invention se révèle tout particulièrement intéressant dans la mesure où il n'engendre aucun effluent difficile à gérer (les effluents liquides sont aqueux et les sous produits soufrés sont, comme dans le cas le plus général de l'invention, immobilisés sur le substrat solide (S)).

De façon générale, quelle que soit la nature physico-chimique exacte des polymères (P) mis en œuvre dans l'étape (E), les groupements dithiocarbonylés peuvent être des groupements xanthates, dithioesters, trithiocarbonates, dithiocarbamates, ou dithiocarbazates, ou des groupements du type $-S-(C=S)-X$ où X est un halogène ou un atome Si substitué de manière à compléter sa valence. Selon des modes particuliers, quelle que soit la nature physico-chimique exacte des polymères (P) mis en œuvre dans l'étape (E), les groupements dithiocarbonylés portés par ces polymères (P) répondent avantageusement à la formule (II) suivante :



dans laquelle le groupement R est choisi dans le groupe consistant en :

(i) un groupement alkyle, halogénoalkyle, perfluoroalkyle, alcényle ou alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle carboné ou un hétérocycle, ou bien encore une chaîne polymère ;

(ii) un radical $-OR^a$ ou $-SR^a$, dans lequel R^a désigne un groupement choisi parmi :

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, perfluoroalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou bien un cycle carboné ou un hétérocycle, ou bien une chaîne polymère ;

- un groupement $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$, dans lequel :

- R^b et R^c représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement perfluoroalkyle, un cycle carboné ou un hétérocycle, ou bien encore

un groupement $-\text{NO}_2$, $-\text{NCO}$, $-\text{CN}$, ou un groupement choisi parmi les groupements de type $-\text{R}^f$, $-\text{SO}_3\text{R}^f$, $-\text{OR}^f$, $-\text{SR}^f$, $-\text{NR}^f\text{R}^g$, $-\text{OOCR}^f$, $-\text{CONR}^f\text{R}^g$, ou $-\text{SO}_3\text{R}^f$, dans lesquels R^f et R^g désignent chacun, de façon indépendante, un groupement alkyle, alcényle, alcynyle, aryle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, ou arylalcynyle ;

ou bien R^b et R^c forment ensemble avec le carbone auquel il sont rattachés, un groupement $\text{C}=\text{O}$ ou $\text{C}=\text{S}$, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; et

- R^d et R^e représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

ou bien R^d et R^e forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atome de carbone, éventuellement interrompue par un groupement $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, ou $-\text{NR}^h-$, où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

(iii) un groupement $-\text{NR}^i\text{R}^j$, où :

- R^i et R^j représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou un cycle carboné ; ou

- R^i et R^j forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atome de carbone, éventuellement interrompue par un groupement $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, ou $-\text{NR}^h-$, où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f , ladite chaîne hydrocarbonée formant avantageusement un cycle à 5 chaînons avec l'azote auquel sont rattachés R^i et R^j ,

les radicaux R^i et R^j , induisant de préférence un effet électroattracteur ou un effet de délocalisation vis à vis de la densité électronique de l'atome d'azote auquel ils sont liés.

Selon un mode de réalisation particulier, les groupements dithiocarbonylés portés par les polymères (P) mis en œuvre dans l'étape (E) comprennent des groupes xanthate $-\text{S}-(\text{C}=\text{S})-\text{OR}^a$ et/ou des groupes dithioester $-\text{S}-(\text{C}=\text{S})-\text{R}$, et/ou des groupes trithiocarbonate $-\text{S}-(\text{C}=\text{S})-\text{S}-\text{R}^a$, où R est un groupement alkyle, halogénoalkyle,

perfluoroalkyle, alcényle ou alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, un cycle carboné, un hétérocycle, ou une chaîne polymère et R^a a la définition précitée.

Au sens de la présente description, le terme de groupement "*alkyle*" s'entend
5 d'un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, pouvant éventuellement inclure un ou plusieurs cycle(s) aliphatique(s) saturé(s). Au sens de l'invention, les groupes alkyles peuvent présenter jusqu'à 25 atomes de carbone, et ils contiennent de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, et avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone. De façon particulière, un groupe alkyle peut également désigner, au sens de l'invention, un
10 groupe cycloalkyle, c'est-à-dire un radical hydrocarboné saturé cyclique, présentant de préférence de 3 à 10 atomes de carbone.

Un groupement "*alcoxy*" désigne quant à lui, au sens de l'invention, un radical -OAlk, où Alk désigne un groupement alkyle tel que défini ci-dessus.

Par groupement "*halogénoalkyle*" au sens de la présente description, on entend
15 un radical alkyle tel que défini précédemment et substitué par au moins un atome d'halogène, où le terme "atome d'halogène" désigne ici, comme dans l'ensemble de la description, un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, de préférence un atome de fluor ou de chlore, et avantageusement un atome de fluor. Les groupements "*halogénoalkyle*" de l'invention peuvent ainsi être par exemple des groupements
20 perfluoroalkyle, répondant de préférence à la formule -CH₂C_nF_{2n+1}, où n représente un entier allant de 1 à 20.

Par ailleurs, un groupement "*alcényle*", au sens où il est employé dans la présente description, désigne un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, présentant au moins une double liaison C=C. Les groupes alcényles de l'invention
25 peuvent présenter jusqu'à 25 atomes de carbone et comprennent de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, et avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.

De même, on entend par groupe "*alcynyle*" un radical hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié et présentant au moins une triple liaison C≡C. Les groupes alcynyles de l'invention présentent généralement de 2 à 25 atomes de carbone, et ils
30 comprennent de préférence de 2 à 15 atomes de carbone, et avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.

Un groupement "*acyle*" désigne quant à lui, au sens de l'invention, un groupement de formule $-C(=O)-B$, où B désigne une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, et comportant de 1 à 25 atomes de carbone, et qui peut notamment être un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle tels que définis ci-dessus.

5 Par groupement "*ester*" au sens de l'invention, on entend un groupement $-C(=O)-OB$, où B désigne une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, et comportant de 1 à 25 atomes de carbone, et qui peut notamment être un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle tels que définis ci-dessus.

10 Au sens de l'invention, un radical de type "*cycle carboné*" désigne un groupement cyclique saturé, insaturé ou aromatique, notamment de type cycloalkyle, cycloalcényle ou cycloalcynyle, éventuellement substitué, et comportant de 3 à 20 atomes de carbone. Un radical de type "*hétérocycle*" désigne quant à lui un tel cycle carboné interrompu par au moins un hétéroatome choisi par exemple parmi N, O ou S.

15 Un groupement "*aryle*" désigne quant à lui, au sens de l'invention, un groupe aromatique mono- ou polycyclique possédant généralement de 5 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 10 atomes de carbone. Ainsi, il peut par exemple s'agir d'un groupe phényle, ou encore 1- ou 2- naphthyle. Selon une variante particulière un groupe "*aryle*" au sens de l'invention peut intégrer un ou plusieurs hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, ou l'azote. Dans ce cas particulier, le groupe "*aryle*" au sens
20 de l'invention désigne un groupement hétéroaromatique mono- ou polycyclique.

Les groupes "*arylalkyles*" (ou "*aralkyle*"), "*aralcényles*" et "*aralcynyles*" au sens de l'invention sont respectivement des chaînes alkyles, alcényles et alcynyles substituées par un groupement aryle tel que défini ci-dessus. En d'autres termes, les groupes "*arylalkyles*", "*aralcényles*" et "*aralcynyles*" au sens de l'invention sont
25 respectivement des groupements de type $Ar-Ra-$, dans lesquels $Ar-$ représente un groupement aryle et où les groupes de type $-Ra-$ représentent respectivement une chaîne alkylène, alcénylène, ou alcynylène.

Les différents radicaux peuvent éventuellement être interrompus par un ou plusieurs hétéroatomes choisis notamment parmi O, S, et N, Si, ou par des groupes
30 $-(C=O)-$, $-(C=S)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, ou amines secondaires ou tertiaires, et ils peuvent être substitués par tout type de groupements non susceptible d'interférer avec la réaction de polymérisation ou de mener à des réactions parasites entre les composés en présence,

et notamment par un ou plusieurs groupements identiques ou différents choisis parmi un atome d'halogène, un groupement silylé, un groupement -OH, alcoxy, -SH, thioalcoxy, -NH₂, mono- ou di-alkylamino, -CN, -COOH, ester, amine, ou perfluoroalkyle, lesdits substituants pouvant éventuellement être interrompus par des
5 hétéroatomes. Il est des compétences de l'homme du métier de choisir la nature des différents groupements et substituants présents dans les composés mis en œuvre pour éviter toute réaction secondaire indésirable.

Le procédé de l'invention se révèle notamment utile pour désactiver les extrémités dithiocarbonylés (xanthate, dithioester, dithiocarbamate, dithiocarbazate ou
10 trithiocarbonate, par exemple) des chaînes polymères à architecture contrôlée obtenues selon les procédés de polymérisation radicalaire vivante mettant en œuvre des agents de transfert réversible dithiocarbonylés. De façon beaucoup plus intéressante qu'avec les procédés de désactivation proposés jusqu'à présent, le procédé de l'invention permet à la fois de piéger très efficacement les sous-produits soufrés issus du
15 traitement (qui se retrouvent solidarisés sur le substrat solide) et de séparer très aisément les polymères désactivés de ces sous-produits soufrés (par une simple séparation liquide/solide).

En particulier, le procédé de l'invention se révèle particulièrement bien adapté pour traiter des polymères vivants issus d'un procédé de copolymérisation choisi par
20 exemple parmi les procédés décrits dans les demandes de brevets WO 98/01478 et WO 99/35178, qui mettent en œuvre des agents de transfert réversible de type dithioesters ou dithiocarbamates, ou parmi les procédés des demandes de brevets WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/042312 mettant en œuvre des agents de transfert réversible de type xanthate. Il peut également s'agir de polymères issus obtenus selon
25 un des procédés décrits dans les demandes de brevets WO 99/35177 ou WO 99/31144, qui utilisent des agents de transfert réversible de type dithiocarbamate.

Les polymères (P) sont de préférence des polymères issus de polymérisation radicalaire de monomère éthyléniquement insaturés, avantageusement de polymère alpha-éthyléniquement insaturés.

Des polymères (P) bien adaptés à être traités selon le procédé de l'invention sont les polymères à architecture contrôlées à base d'unité monomères acrylate d'alkyle, styrène, ester vinyliques, acrylamido, vinyl lactames, et/ou vinyl phosphonate.

5 Les polymères modifiés selon l'invention peuvent notamment trouver des applications dans des domaines tels que la cosmétique, le dermatologie, la pharmacie, les matériaux pour prothèses chirurgicales ou dentaires, les adhésifs, des revêtements, notamment des les peintures, les matériaux élastomériques, les matériaux photosensibles, des supports d'information.

10 Différents aspects et avantages de l'invention ressortiront encore davantage des exemples illustratifs et non limitatifs donnés ci-après.

EXEMPLES

Exemple 1.

Synthèse d'un poly(acrylate de butyle) de Mn théorique égale à 1000

Dans un réacteur verré de 1 litre muni d'une double enveloppe, d'une agitation
5 mécanique et maintenu sous argon, on a introduit 270,18 g d'éthanol, 46,87 g de O-
éthyl-S-(1-méthoxycarbonyl)éthyl)xanthate répondant à la formule
(CH₃CHCO₂CH₃)S(C=S)OEt et 225 g d'acrylate de butyle.

Le milieu a été mis en température à 70°C, puis on a ajouté au mélange
réactionnel une solution de 3,375 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dans 5,06 g
10 d'éthanol. Le milieu réactionnel été maintenu pendant trois heures à 70°C.

Une analyse RMN¹H confirme que le monomère acrylate a été totalement
polymérisé. La masse molaire du polymère est mesurée par chromatographie
d'exclusion stérique. Mn=1020 g/mol, Mw/Mn=1,45.

Exemple 2.

15 **Traitement chimique des fonctions xanthate du polymère de l'exemple 1 par une
résine polymère aminée.**

Dans 10 ml d'éthanol, on a solubilisé 1 g de poly(acrylate de butyle) de
l'exemple 1. On a ensuite dispersé dans cette solution 1g de résine de polystyrène
fonctionnalisée par de l'éthylènediamine (2,5-3 mmol d'amine / g de résine, Aldrich, ref.
20 47,209-3). La quantité de résine polymère introduite correspond à 2 équivalents molaire
de fonctions amine par rapport aux fonctions xanthate portées par le polymère.

Le mélange obtenu a été chauffé à 75°C sous forte agitation pendant 24
heures. En fin de réaction, l'agitation a été arrêtée, ce qui a induit la sédimentation de la
résine polymère. Le polymère traité a été récupéré par simple décantation.

25 En se basant sur une analyse en chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S)
munie d'un détecteur UV (λ =290 nm, caractéristique de l'extrémité xanthate), on a
estimé le taux de transformation des bouts de chaîne à 91% (valeur obtenue en
comparant l'aire sous la courbe du chromatogramme obtenu pour le produit final, à

l'aire du polymère analysé avant traitement du bout de chaîne, pour une même concentration d'échantillon injectée).

Exemple 3.

Traitement chimique des fonctions xanthate du polymère de l'exemple 1 par une 5 résine polymère aminée.

Dans 10 ml d'éthanol, on a solubilisé 1 g de poly(acrylate de butyle) de l'exemple 1. On a ensuite dispersé dans cette solution 1,25 g de résine de polystyrène fonctionnalisée aminométhyle (4 mmol d'amine / g de résine, Aldrich, ref. 47,367-7) sont dispersés. La quantité de résine polymère correspond à 2 équivalents molaires de
10 fonctions amine par rapport aux fonctions xanthate portées par le polymère.

Sous forte agitation, on a chauffé le mélange à 75°C pendant 24 heures. En fin de réaction, l'agitation a été arrêtée, ce qui a provoqué la sédimentation de la résine polymère. Le polymère traité a été récupéré par simple décantation.

En se basant sur une analyse en chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S)
15 munie d'un détecteur UV ($\lambda=290$ nm, caractéristique de l'extrémité xanthate), le taux de transformation des bouts de chaîne est estimé à 91%.

Exemple 4. Procédure de traitement chimique du xanthate terminal par une résine polymère aminée.

Dans 10 ml d'éthanol, on a solubilisé 1 g de poly(acrylate de butyle) de
20 l'exemple 1. On a ensuite dispersé dans cette solution 1,25 g de résine de polystyrène fonctionnalisée diéthylène triamine (4-5 mmol d'amine / g de résine, Aldrich, ref. 49,438-0). La quantité de résine polymère introduite correspond à 2 équivalents molaires de fonctions amine par rapport aux fonctions xanthate portées par le polymère.

Sous forte agitation, on a chauffé le mélange à 75°C pendant 24 heures. En fin
25 de réaction, l'agitation a été arrêtée, ce qui a provoqué la sédimentation de la résine polymère. Le polymère traité a été récupéré par simple décantation.

En se basant sur une analyse en chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S) munie d'un détecteur UV ($\lambda=290$ nm, caractéristique de l'extrémité xanthate), le taux de transformation des bouts de chaîne est estimé à 98%.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de modification de polymères (P) initialement porteurs de groupements dithiocarbonylés, comprenant une étape (E) dans laquelle on met en contact :
 - 5 - lesdits polymère (P), initialement porteurs de groupements dithiocarbonylés ; et
 - un substrat solide (S) porteur de fonctions amines libres.
2. Procédé selon la revendication 1, où les polymères (P) porteurs de groupements dithiocarbonylés sont solubilisés dans un milieu solvant (M).
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, où les fonctions amines libres portées par
10 le substrat solide (S) comprennent des fonctions amines primaires et/ou des fonctions amines secondaire.
4. Procédé selon la revendication 3, où les fonctions amines libres portées par le substrat solide (S) sont majoritairement des fonctions amines primaires -NH₂.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, où l'étape (E) est suivie d'une
15 étape (E1) où on sépare les polymères dont la fonctionnalité a été modifiée dans l'étape (E) et le substrat solide (S), qui porteur des sous-produits de la réaction de l'étape (E).
6. Procédé selon la revendication 5, où, dans l'étape (E), les polymères (P) sont mis en œuvre à l'état solubilisé dans un milieu (M) et où le substrat solide (S) est séparable de ce milieu (M), et où l'étape (E1) est conduite par filtration, décantation
20 et/ou centrifugation du substrat solide (S) ou par une autre séparation solide/liquide.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, comprenant, suite à l'étape (E), une étape (E2) de traitement acide du substrat solide (S) porteur des sous-produits de la réaction de l'étape (E), cette étape conduisant à une régénération de tout ou partie des fonctions amines libres dudit substrat (S), et où le substrat solide ainsi régénéré
25 obtenu à l'issue de l'étape (E2) est employé à nouveau dans l'étape (E) pour modifier des polymères (P) porteurs de groupements dithiocarbonylés.
8. Procédé selon l'une des revendication 1 à 7, où le substrat solide (S) mis en œuvre dans l'étape (E) comprend des objets solides de dimensions supérieures ou égales à 50 nm.

9. Procédé selon l'une des revendication 1 à 7, où le substrat solide (S) mis en œuvre dans l'étape (E) comprend des particules minérales (p) sur la surface desquelles sont immobilisées des fonctions amines.

10. Procédé selon la revendication 9, où les particules minérales (p) sont à base d'un oxyde métallique, choisi avantageusement parmi la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zirconium.

11. Procédé selon la revendication 10, où les particules minérales (p) sont des particules de silice SiO₂.

12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, où les particules minérales (p) employées ont une surface spécifique BET supérieure ou égale à 50 m²/g en l'absence des fonctions amines.

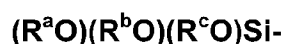
13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, où le substrat solide (S) comprend des particules minérales (p) de surface modifiée par greffage d'un composé répondant à la formule (I) ci-dessous :



dans laquelle :

- [Sil] désigne un groupement silane susceptible de réagir avec la surface des particules (p) pour former une liaison covalente ;
- A désigne un radical hydrocarboné divalent, de préférence une chaîne alkylène, alcénylène ou alcynylène ; et
- R^N désigne un atome d'hydrogène, ou une chaîne hydrocarbonée contenant éventuellement un hétéroatome, cette chaîne hydrocarbonée étant de préférence un groupe alkyle, aryle, aralkyle ou alkylaryle.

14. Procédé selon la revendication 13 où dans la formule (I), le radical [Sil] répond à la formule suivante :



où chacun des groupes R^a, R^b et R^c, identiques ou différents, désigne un groupe alkyle.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, où les composés de formule (I) précités répondent à l'une des formules (Ia) ou (Ib) suivantes :



5 où Alk désigne un groupe alkyle en C₁-C₈.

16. Procédé selon l'une des revendication 1 à 7, où le substrat solide (S) mis en œuvre dans l'étape (E) comprend une résine polymère (R) porteuse de fonctions amines.

10 17. Procédé selon la revendication 16, où la résine (R) est une résine polystyrène aminoéthylée ou liée à des molécules d'éthylène diamine ou d'éthylène triamine.

18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, où le substrat solide comprend de 0,1 à 50 mmole de fonctions amines par gramme de résine (R).

15 19. Procédé selon l'une des revendication 1 à 7, où le substrat solide (S) employé dans l'étape (E) se présente sous la forme d'un matériau poreux macroscopique, comprenant des fonctions amines au sein de ses pores.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, où les polymères (P) mis en œuvre dans l'étape (E) ont une masse moléculaire moyenne en nombre initiale Mn comprise entre 250 et 20 000 g/mol.

20 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, où, dans l'étape (E), le rapport molaire de la quantité de fonctions amines libres initialement portées par le substrat (S) rapportée à la quantité de groupement dithiocarbonylés initialement portés par les polymères (P) est supérieure ou égale à 1 : 1.

25 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, où les polymères (P) sont des polymères hydrosolubles, mis en œuvre en solution dans l'eau dans l'étape (E).

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, où les polymères (P) sont porteurs de groupements dithiocarbonylés répondant à la formule (II) suivante :

-S-(C=S)-R (formule II)

dans laquelle le groupement R est choisi dans le groupe consistant en :

(i) un groupement alkyle, halogénoalkyle, perfluoroalkyle, alcényle ou alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou un cycle carboné, un hétérocycle, ou une chaîne polymère ;

(ii) un radical $-OR^a$ ou $-SR^a$, dans lequel R^a désigne un groupement choisi parmi :

- un groupement alkyle, halogénoalkyle, perfluoroalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, un cycle carboné, un hétérocycle, ou une chaîne polymère ;

- un groupement $-CR^bR^cPO(OR^d)(OR^e)$, dans lequel :

- R^b et R^c représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupement perfluoroalkyle, un cycle carboné ou un hétérocycle, ou bien encore un groupement $-NO_2$, $-NCO$, $-CN$, ou un groupement choisi parmi les groupements de type $-R^f$, $-SO_3R^f$, $-OR^f$, $-SR^f$, $-NR^fR^g$, $-OOCR^f$, $-CONR^fR^g$, ou $-SO_3R^f$, dans lesquels R^f et R^g désignent chacun, de façon indépendante, un groupement alkyle, alcényle, alcynyle, aryle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, ou arylalcynyle ;

ou bien R^b et R^c forment ensemble avec le carbone auquel il sont rattachés, un groupement $C=O$ ou $C=S$, ou bien un cycle hydrocarboné ou un hétérocycle ; et

- R^d et R^e représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical répondant à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

ou bien R^d et R^e forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atome de carbone, éventuellement interrompue par un groupement $-O-$, $-S-$, ou $-NR^h-$, où R^h répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R^f ;

(iii) un groupement $-NR^iR^j$, où :

- R^i et R^j représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical choisi parmi un groupement alkyle, halogénoalkyle, alcényle, alcynyle, acyle, ester, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, ou un cycle carboné; ou
- R_i et R_j forment ensemble une chaîne hydrocarbonée comportant de 2 à 4 atome de carbone, éventuellement interrompue par un groupement -O-, -S-, ou -NRH-, où RH répond à l'une des définitions données ci-dessus pour le groupement R_f , ladite chaîne hydrocarbonée formant avantageusement un cycle à 5 chaînons avec l'azote auquel sont rattachés R_i et R_j .

24. Procédé selon la revendication 23, où les polymères (P) sont porteurs de groupements xanthate $-S-(C=S)-OR^a$, et/ou des groupes dithioester $-S-(C=S)-R$ et/ou et/ou des groupes trithiocarbonate $-S-(C=S)-S-R^a$, où R est un groupement alkyle, halogénoalkyle, perfluoroalkyle, alcényle ou alcynyle, acyle, aryle, arylalkyle, arylalcényle, arylalcynyle, un cycle carboné, un hétérocycle, ou une chaîne polymère, et R^a a la définition donnée dans la revendication 23.