



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1994/12/08

(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1995/06/15

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/07/17

(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1995/08/07

(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1994/001432

(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1995/015991

(30) Priorité/Priority: 1993/12/09 (FR93/14775)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08G 65/322* (2006.01),
C08G 65/14 (2006.01), *C08G 65/16* (2006.01),
C08G 65/22 (2006.01), *C08G 65/334* (2006.01),
H01B 1/12 (2006.01), *H01M 10/40* (2006.01),
H01M 6/18 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
SANCHEZ, JEAN-YVES, FR;
ALLOIN, FANNIE, FR;
MASSON, JACQUELINE, FR

(73) Propriétaires/Owners:
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, FR;
HYDRO-QUEBEC, CA

(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L., S.R.L.

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN TERPOLYMER DU TYPE POLY(OXYALKYLENE) PAR
HYDROGENATION

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BY HYDROGENATION A TERPOLYMER OF THE POLY(OXYALKYLENE)
TYPE

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de préparation de copolymères ou de polycondensats ayant des propriétés solvatantes. Le procédé pour la préparation d'un copolymère ou d'un polycondensat constitué essentiellement par des unités solvatantes susceptibles d'induire un caractère cristallin, des unités permettant de diminuer la cristallinité du copolymère ou du polycondensat, et éventuellement des unités réticulables, toutes ces unités étant du type oxyalkylène ou du type oxyalkénylène, est caractérisé en ce que au cours d'une première étape, on prépare un copolymère ou un polycondensat comprenant des unités solvatantes susceptibles d'induire un caractère cristallin et des unités qui ont une insaturation carbone/carbone, dans des conditions qui n'affectent pas ladite insaturation et au cours d'une deuxième étape, on procède à l'hydrogénation d'au moins une partie des insaturations. Application à la préparation de copolymères utiles pour l'élaboration de matériaux à conduction ionique.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ :C08G 65/14, 65/32, 65/16, 65/04, H01M
6/18, 10/40

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 95/15991

(43) Date de publication internationale:

15 juin 1995 (15.06.95)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01432

(22) Date de dépôt international: 8 décembre 1994 (08.12.94)

(30) Données relatives à la priorité:

93/14775

9 décembre 1993 (09.12.93)

FR

(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2155567

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). HYDRO-QUEBEC [CA/CA]; 75, boulevard René-Lévesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SANCHEZ, Jean-Yves [FR/FR]; Le Chaboud, 781, chemin de Chartreuse, F-38330 Saint-Ismier (FR). ALLOIN, Fannie [FR/FR]; 77c, avenue Jeanne-d'Arc, F-38100 Grenoble (FR). MASSON, Jacqueline [FR/FR]; 34, rue des Pellets, F-38320 Eybens (FR).

(74) Mandataires: SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 78, rue Carnot, F-95240 Corneilles-en-Parisis (FR).

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BY HYDROGENATION A TERPOLYMER OF THE POLY(OXYALKYLENE) TYPE

(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'UN TERPOLYMER DU TYPE POLY(OXYALKYLENE) PAR HYDROGENATION

(57) Abstract

The invention relates to a process for the preparation of copolymers or polycondensates having solvating properties. The process for the preparation of a copolymer or a polycondensate comprised essentially of solvating units susceptible of inducing crystallinity, units reducing the crystallinity of the copolymer or of the polycondensate, and optionally cross-linkable units, all said units being of the oxyalkylene type or of the oxyalkenylene type, is characterized in that during a first step, a copolymer or a polycondensate is prepared, said copolymer or polycondensate comprising solvating units susceptible of inducing crystallinity and units which have a carbon/carbon insaturation in conditions which do not affect said insaturation and in that during a second step, at least a portion of the insaturations is subjected to hydrogenation. Application to the preparation of copolymers useful for producing ionic conduction materials.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de préparation de copolymères ou de polycondensats ayant des propriétés solvatantes. Le procédé pour la préparation d'un copolymère ou d'un polycondensat constitué essentiellement par des unités solvatantes susceptibles d'induire un caractère cristallin, des unités permettant de diminuer la cristallinité du copolymère ou du polycondensat, et éventuellement des unités réticulables, toutes ces unités étant du type oxyalkylène ou du type oxyalkénylène, est caractérisé en ce que au cours d'une première étape, on prépare un copolymère ou un polycondensat comprenant des unités solvatantes susceptibles d'induire un caractère cristallin et des unités qui ont une insaturation carbone/carbone, dans des conditions qui n'affectent pas ladite insaturation et au cours d'une deuxième étape, on procède à l'hydrogénation d'au moins une partie des insaturations. Application à la préparation de copolymères utiles pour l'élaboration de matériaux à conduction ionique.

Procédé de préparation d'un terpolymère du type
poly(oxyalkylène) par hydrogénation

La présente invention concerne un procédé de préparation de copolymères présentant des propriétés solvatantes, utiles
5 pour l'élaboration de matériaux à conduction ionique.

Il est connu d'utiliser des polymères solvatants pour l'élaboration de matériaux à conduction ionique. Les polymères d'oxyde d'éthylène ou de dioxolanne sont des polymères solvatants vis à vis des cations, en particulier des cations
10 alcalins tels que par exemple l'ion Li^+ présent dans les générateurs électrochimiques rechargeables du type batterie au lithium à électrolyte polymère. Cependant, ces polymères sont semi-cristallins, le taux de cristallinité évoluant en fonction de la masse molaire du polymère. Ce caractère semi-
15 cristallin des polymères a pour conséquence de diminuer la conductivité des matériaux qui le contiennent.

Pour l'élaboration de matériaux à conduction ionique, on a également utilisé des polymères solvatants qui sont amorphes dans tout l'intervalle de températures d'utilisation,
20 par exemple le poly(oxyde de propylène) (PPO). La conductivité ionique à température ambiante des complexes PPO/LiClO_4 ou $\text{PPO/CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ est nettement supérieure à celle de leurs homologues de polyoxyde d'éthylène (POE) ; toutefois, à des températures plus élevées, des précipitations de sel apparaissent dans les complexes PPO/LiClO_4 ou $\text{PPO/CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, ce qui
25 rend leur conductivité inférieure à celle des complexes POE/LiClO_4 ou $\text{POE/CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, à ces températures élevées.

On a alors trouvé que l'on pouvait diminuer la cristallinité des polymères semi-cristallins, sans affecter leurs
30 propriétés solvatantes et leur stabilité électrochimique, en introduisant des irrégularités dans la chaîne macromoléculaire à intervalle si possible régulier. A titre d'exemple, on peut citer les copolymères obtenus à partir d'un oxiranne substitué et d'un éther cyclique ayant plus de 3 atomes de
35 carbone US-A-4 758 483 (M. Armand, D. Muller et al.) ou les copolymères d'oxiranne et de dioxolanne (demande de brevet français publiée sous le n°2,693,731, G. Goulart, et al.).

2155567

2

Toutefois, on a constaté que l'introduction dans un polymère semi-cristallin tel que par exemple un POE de haute masse, d'unités créant des irrégularités, c'est-à-dire le remplacement du polymère semi-cristallin par un copolymère ou un polycondensat, s'accompagnait fréquemment d'une diminution des propriétés mécaniques, notamment à haute température. On a cherché à remédier à cet inconvénient en introduisant dans le polymère des motifs qui permettent la formation de réseaux tridimensionnels par une réticulation du copolymère, avant ou après sa mise en forme. En raison des contraintes imposées par les exigences de stabilité électrochimique, les motifs permettant la réticulation particulièrement préférés sont choisis parmi les insaturations carbone/carbone, telles que les fonctions allyliques ou vinyliques. Il est alors apparu que lorsque l'on introduisait dans le polymère une quantité de motifs suffisamment élevée pour réduire la cristallinité au degré souhaité, le copolymère comportait un très grand nombre de noeuds de réticulation. L'électrolyte qui comportait un tel copolymère avait alors une température de transition vitreuse très élevée, ce qui diminuait sa conductivité ionique, son caractère élastomère et l'adhésion entre l'électrolyte et les électrodes. En revanche, lorsque la quantité de monomère réticulable était maintenue à un niveau suffisamment faible pour que les propriétés élastomères soient conservées, les enchaînements d'unités solvatantes étaient longs et, de ce fait, la cristallinité était maintenue à un niveau élevé.

Pour pallier ces inconvénients, on a alors utilisé des copolymères comportant simultanément des unités solvatantes, des unités capables de diminuer la cristallinité ne comportant pas d'insaturations carbone/carbone, et des unités capables de diminuer la cristallinité et comportant des insaturations carbone/carbone. Divers procédés de préparation ont été développés dans ce but. Toutefois, la copolymérisation ou la condensation de trois monomères différents est en général plus compliquée et plus onéreuse que la copolymérisation ou la condensation de deux monomères seulement. Il en est ainsi de la préparation d'un terpolymère oxyde d'éthylène / allyl

glycidyl éther / méthyl glycidyl éther, par comparaison avec la préparation d'un copolymère oxyde d'éthylène / allyl glycidyl éther, en raison du coût élevé du méthyl glycidyl éther.

5 La présente invention a pour but de proposer un procédé plus simple et économiquement plus intéressant que les procédés de l'art antérieur pour la préparation d'un copolymère présentant des propriétés solvatantes, une bonne tenue mécanique et un caractère élastomère.

10 Le procédé de la présente invention est un procédé pour la préparation d'un copolymère ou d'un polycondensat dont la chaîne macromoléculaire est constituée essentiellement par des unités solvatantes permettant d'induire un caractère cristallin, des unités permettant de diminuer la
15 cristallinité du copolymère ou du polycondensat, et éventuellement des unités réticulables, toutes ces unités étant du type oxyalkylène ou du type oxyalkénylène indépendamment les unes des autres, caractérisé en ce que :

- au cours d'une première étape, on fait réagir des
20 monomères capables d'introduire dans le copolymère ou le polycondensat, des unités solvatantes permettant d'induire un caractère cristallin, et des monomères qui ont une insaturation carbone / carbone, dans des conditions qui n'affectent pas ladite insaturation, pour produire un
25 copolymère ou un polycondensat comprenant :

i) des unités solvatantes permettant d'induire un caractère cristallin et

ii) des unités qui ont une insaturation carbone / carbone, lesdites unités insaturées étant choisies parmi :

30 a) les unités oxyalkylènes dans lesquelles le groupement alkylène porte un substituant comprenant une insaturation carbone / carbone polymérisable par voie radicalaire et inerte dans les conditions de réaction des monomères, et

b) les unités oxyalkénylènes dont la double liaison
35 carbone / carbone est polymérisable par voie radicalaire la préparation du copolymère ou du polycondensat étant effectuée dans des conditions qui n'affectent pas ladite insaturation ;
et

3a

- au cours d'une deuxième étape, on procède à l'hydrogénéation d'au moins une partie des insaturations.

Dans la suite du texte, l'expression "unité solvatante" désignera une unité solvatante susceptible d'induire un caractère cristallin, l'expression "unité insaturée" désignera une unité qui comprend une insaturation carbone / carbone, l'expression "unité diminuant la cristallinité" désignera une unité permettant de diminuer la cristallinité du copolymère ou du polycondensat.

Dans le copolymère obtenu à la fin de la première étape, les unités solvatantes sont des unités oxyalkylènes dans lesquelles le groupement alkylène porte éventuellement un substituant méthyle.

Les unités insaturées peuvent être des unités oxyalkylènes dans lesquelles le groupement alkylène porte un substi-

tuant comprenant une insaturation carbone / carbone polymérisable par voie radicalaire et inerte dans les conditions de copolymérisation de la première étape du procédé ou des unités oxyalkénylènes dont la double liaison carbone / carbone
5 peut être polymérisée par voie radicalaire.

L'hydrogénation du copolymère ou du polycondensat obtenu à la fin de la première étape du procédé peut être effectuée sous pression d'hydrogène en présence d'un catalyseur qui peut être choisi parmi les catalyseurs utilisés dans l'art
10 antérieur pour l'hydrogénation des insaturations carbone/carbone, et notamment le nickel de Raney, un catalyseur du type coordiné comprenant un métal de transition, par exemple Co ou Ni, un agent réducteur du type trialkylaluminium et un hydrocarbure insaturé tel que le cyclohexène, un complexe
15 cobalt-pyridine, un chélate de nickel et de phénol ou un borate du type $\text{BH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. L'hydrogénation peut également être effectuée au moyen d'un agent d'hydrogénation telle que la p-toluènesulfonylhydrazide.

Lorsque l'hydrogénation du copolymère obtenu dans la
20 première étape du procédé de la présente invention est effectuée en présence de nickel de Raney, on dissout le copolymère dans le méthanol et l'on ajoute le nickel de Raney. La concentration pondérale en copolymère de la solution est choisie en fonction de la composition du copolymère, c'est-à-dire de
25 la proportion d'unités monomères insaturées dans sa chaîne macromoléculaire, ainsi que de la proportion d'unités insaturées que l'on veut hydrogéner. Généralement, on choisit une quantité de copolymère telle que la concentration molaire en doubles liaisons soit comprise entre 10^{-2} et $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l. La
30 réaction est effectuée sous une pression d'hydrogène comprise entre 8×10^5 Pa et 5×10^6 Pa. La température du milieu réactionnel est maintenue entre 18°C et 100°C suivant le taux d'unités insaturées que l'on veut hydrogéner. La quantité de Ni de Raney introduit dépend de la teneur en doubles liaisons
35 et varie entre 1 et 10 g/l, les concentrations élevées en catalyseur correspondant aux taux d'hydrogénation les plus forts.

Lorsque l'hydrogénation du copolymère est effectuée au moyen de p-toluènesulfonylhydrazide, on dissout le copolymère dans un solvant choisi parmi le xylène, la diméthylformamide et le diglyme, et l'on ajoute la p-toluènesulfonylhydrazide en une quantité telle que le rapport du nombre de doubles liaisons au nombre de moles de catalyseur soit compris entre 0,5 et 1.

Lorsqu'une partie seulement des unités insaturées sont hydrogénées, le procédé de l'invention permet d'obtenir un copolymère comprenant trois types différents d'unités, à savoir des unités solvatantes, des unités diminuant la cristallinité et des unités insaturées, à partir de deux types de monomères. On dispose ainsi d'un procédé de préparation de terpolymères plus simple et plus économique que les procédés de l'art antérieur dans lesquels on copolymérise trois types différents de monomères.

Le procédé de l'invention présente également un intérêt lorsque la deuxième étape consiste en une hydrogénation de toutes les unités insaturées. Il permet alors d'introduire des unités saturées dans la chaîne d'un polymère à partir d'un monomère insaturé. Cette possibilité est utile lorsque l'utilisation d'un monomère insaturé est plus avantageuse que l'utilisation du monomère saturé correspondant, par exemple pour des raisons de difficulté de préparation ou de polymérisation, ou pour des raisons économiques.

La première étape du procédé de la présente invention peut être mise en oeuvre selon différentes variantes et avec des monomères ou des prépolymères de nature différente, suivant la nature du copolymère final recherché.

Suivant un mode de mise en oeuvre, la première étape du procédé de la présente invention peut consister en une copolymérisation par voie cationique d'au moins un monomère du type oxyde d'alkylène cyclique ou du type acétal cyclique ayant au moins trois chaînons, non substitué ou portant un substituant méthyle, et d'au moins un monomère du type oxyde d'alkylène cyclique ou du type acétal cyclique ayant au moins trois chaînons, portant un substituant qui comprend une double liaison carbone - carbone. Parmi ces monomères, on peut

citer par exemple les oxirannes, les oxétanes, les dioxolan-
 nes, etc. Dans ce cas, les unités solvatantes peuvent être
 fournies par exemple par l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de pro-
 pylène, l'oxétane ou le dioxolanne portant éventuellement un
 5 substituant méthyle, et les unités insaturées peuvent être
 fournies par exemple par le monoxyde de butadiène, l'époxy-
 1,2 hexène-5, l'époxy-1,2 octène-7, l'allyl glycidyl éther et
 le furfuryl glycidyl éther. A titre d'exemple on peut citer
 la copolymérisation cationique de dioxolanne
 10 $\text{CH}_2\text{-O-CHR-CH}_2\text{-O}$, qui fournit les motifs solvatants, et d'un
 oxiranne $\text{CH}_2\text{-CHR'-O}$ qui porte un substituant insaturé R', le
 substituant R représentant un atome d'hydrogène ou un radical
 méthyle ; le substituant R' pouvant être choisi parmi les
 radicaux qui comportent une insaturation éthylénique, tels
 15 que par exemple les radicaux alkényles $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_q\text{-}$ dans
 lesquels $1 \leq q \leq 6$ et les radicaux $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_y\text{-CH=CH}-(\text{CH}_2)_x\text{-}$
 dans lesquels $0 \leq x+y \leq 5$ et $0 \leq x$ (par exemple un radical
 butène) ou parmi les radicaux allyloxyalkylènes ayant de 4 à
 8 atomes de carbone (par exemple $\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$). La poly-
 20 mérisation cationique de l'oxiranne et du dioxolanne appro-
 priés est effectuée avantageusement en présence d'un amorceur
 choisi parmi $\text{BF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}^1$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}^1$ dans lesquels X^1
 représente SbF_6 , PF_6 , AsF_6 , BF_4 , ClO_4 ou CF_3SO_3 , SbF_6 étant
 particulièrement préféré, ou $\text{pCl-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Y}^1$, Y^1 représentant PF_6
 25 ou BF_4 .

Dans un autre mode de mise en oeuvre, les copolymères de
 la première étape du procédé de la présente invention peuvent
 être obtenus par une réaction de polycondensation en présence
 d'une base B', d'au moins un composé A' (OH)_i avec au moins un
 30 composé $\text{Z(CH}_2\text{X)}_j$, les proportions relatives des différents
 A' (OH)_i étant telles que le rapport du nombre de fonctions OH
 au nombre de segments A' soit au moins égal à 2, les
 proportions relatives des différents $\text{Z(CH}_2\text{X)}_j$ étant telles
 que le rapport du nombre de radicaux X au nombre de segments
 35 Z soit au moins égal à 2. Dans les formules ci-dessus, A'
 désigne un segment solvatant non réticulable par voie radica-
 laire ayant une valence i telle que $1 \leq i \leq 6$; Z représente
 un radical organique ayant une valence j telle que $1 \leq j \leq 6$,

et possédant en outre au moins une insaturation carbone / carbone ; X représente un groupe partant. De préférence, Z peut être un radical alcényle et X un groupe partant, par exemple un dihalogénoalcène. Le composé $A'(OH)_i$ est choisi
 5 parmi les polyoxyéthylèneglycols, les polyoxypropylèneglycols, les copolyoxyéthylène-oxypropylèneglycols, les glycols de copolymères d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène avec un comonomère polymérisable par formation de liaisons éthers, ledit comonomère polymérisable pouvant être
 10 l'oxyméthylène, l'oxétane, le tétrahydrofurane et le dioxolanne. Parmi les radicaux appropriés pour Z, on peut citer les radicaux dérivés de dihalogénoalcènes, par exemple les radicaux dérivés d'un dihalogéno-cis butène-2, d'un dihalogéno-trans butène-2, d'un dihalogéno-méthyl-2 propène
 15 ou d'un dihalogéno-cis hexadiène-2,4. Le groupe partant X peut être un halogénure, plus particulièrement un chlorure, un bromure ou un iodure, ou bien un sulfate $R'OSO_3$ ou un sulfonate $R'SO_3$ dans lesquels R' représente un groupe organique ayant moins de 20 atomes de carbone, de préférence un groupe
 20 alkyle, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, ces groupes pouvant être éventuellement halogénés. Les dihalogénoalkylènes, par exemple le chloro-3 chlorométhyl-2 propène-1 sont particulièrement préférés.

La base B' est choisie parmi les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les hydroxydes d'ammoniums quaternaires, en particulier les résines échangeuses d'anions contenant des groupements benzyltrialkylammoniums sous forme d'hydroxyde, les hydrures, les amidures ou les alkoxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les bases organiques non
 30 nucléophiles et difficilement quaternisables telles que le 1,8-bis(diméthylamino)naphtalène et la pentaméthyl-1,2,2,6,6 pipéridine.

Suivant un autre mode de réalisation, les copolymères de la première étape du procédé de la présente invention peuvent
 35 être préparés par un procédé dans lequel on effectue une copolymérisation en présence d'un catalyseur de Vandenberg, d'un oxiranne répondant à la formule CH_2-CHR^1-O et d'un oxiranne répondant à la formule CH_2-CHR^2-O . Dans le monomère

$\text{CH}_2 - \text{CHR}^1 - \text{O}$, R^1 représente un radical comportant une insaturation carbone/carbone, choisi par exemple parmi les radicaux alkényles $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_q -$ dans lesquels $1 \leq q \leq 6$ et les radicaux alkényles $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_y - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_x -$ dans lesquels $0 \leq x + y \leq 5$ et $0 \leq x$,
 5 par exemple le radical $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$. R^1 peut également être choisi parmi les radicaux allyloxyalkylènes ayant de 4 à 8 atomes de carbone, par exemple, le radical $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$. R^1 peut en outre être choisi parmi les radicaux $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 -$, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 -$ et $\text{CH}_2 = \text{CH} - \Phi - \text{O} - (\text{CH}_2)_n -$. Dans le monomère
 10 $\text{CH}_2 - \text{CHR}^2 - \text{O}$, R^2 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

Le catalyseur de Vandenberg comprend un amorceur et un coamorceur. L'amorceur est choisi parmi les composés organo-métalliques tels que les composés du type trialkyl aluminium,
 15 en particulier le triéthyl aluminium ou le tributyl aluminium, les composés du type dialkyl zinc ou diaryl zinc, en particulier le diéthyl zinc ou le diphényl zinc. Le coamorceur est généralement l'eau, et le milieu peut contenir en outre de l'éther diéthylique comme diluant.

20 Dans un autre mode de réalisation, le copolymère de la première étape peut être obtenu par une copolymérisation anionique d'au moins un monomère solvatant et d'au moins un monomère comportant une insaturation carbone/carbone, en présence d'un catalyseur choisi parmi les alcoolates de métal
 25 alcalin. Dans ce mode de réalisation, le monomère solvatant peut être choisi parmi les oxirannes répondant à la formule $\text{CH}_2 - \text{CHR}^3 - \text{O}$ dans laquelle R^3 représente H ou un radical méthyle. Le monomère comportant une insaturation carbone/carbone peut être choisi parmi les oxirannes répondant à la
 30 formule $\text{CH}_2 - \text{CHR}^4 - \text{O}$ dans laquelle R^4 représente un radical comportant une liaison insaturée ne réagissant pas dans les conditions d'une polymérisation anionique, choisi par exemple parmi les radicaux ayant la formule $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_q - (\text{O} - \text{CH}_2)_p$ avec $1 \leq q \leq 6$ et $p = 0$ ou 1, ou la formule $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_y - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_x - (\text{OCH}_2)_p$,
 35 avec $0 \leq x + y \leq 5$ et $p = 0$ ou 1.

Selon encore un autre mode de mise en oeuvre, la première étape du procédé de la présente invention consiste à préparer un copolymère bloc comportant au moins un segment A solvatant constitué par des unités oxyalkylènes dans lesquel-

8a

les le groupement alkylène porte éventuellement un substituant méthyle et au moins un segment B constitué par des

unités oxyalkylènes dans lesquelles le groupement alkylène porte un substituant comprenant une insaturation carbone / carbone polymérisable par voie radicalaire et inerte dans les conditions de copolymérisation de la première étape du procédé et/ou des unités oxyalkénylènes dont la double liaison carbone / carbone peut être polymérisée par voie radicalaire. Un copolymère du type AB ou du type BAB peut être obtenu en fixant un ou deux segments B sur un polymère précurseur du segment A.

- 10 Le polymère précurseur du segment A peut être préparé à partir du (des) monomère(s) appropriés, par une polymérisation anionique ou cationique ou par polycondensation, suivant la nature des fonctions réactives portées par les monomères. Il est également possible d'utiliser pour le segment A, des
15 polymères du commerce tels que par exemple des poly(oxyde d'éthylène) glycols.

Deux modes de fixation du segment B peuvent être mis en oeuvre. Soit on prépare d'abord le segment B par polymérisation du (des) monomère(s) choisi(s), puis l'on greffe le segment B
20 sur le précurseur du segment A par l'intermédiaire de fonctions réactives appropriées présentes aux extrémités de A. Soit le précurseur du segment A est mis en contact avec le(s) monomère(s) précurseur(s) du segment B, et l'on amorce une polymérisation par un procédé qui n'affecte pas les insatura-
25 tions carbone / carbone existant dans les monomères précurseurs du segment B.

Lorsque les fonctions terminales réactives du polymère précurseur du segment A sont des radicaux hydroxyl -OH ou des groupes amine -NHR, elles amorcent une polymérisation anionique des réactifs constituant B, après traitement par une base
30 déprotonante telle NaH, KH, KOC(CH₃)₃, KOH, Na⁺[naphtalène].

Les copolymères du type AB ou ABA peuvent être préparés d'une manière analogue aux copolymères BA ou BAB. Dans ce cas, l'on prépare d'abord le segment B par polymérisation du
35 (des) monomère(s) approprié(s). Ensuite l'on greffe le(s) segment(s) A soit sous forme d'un segment préconstitué, soit en mettant le segment B en présence de monomères précurseurs de A dans les conditions de polymérisation appropriées.

2155567

10

Bien entendu, le procédé de la présente invention n'est pas limité aux modes de mise en oeuvre indiqués ci-dessus pour la première étape du procédé, qui ne sont donnés qu'à titre d'exemple, mais elle englobe tous les procédés permettant d'obtenir un copolymère comportant des unités solvantes et des unités insaturées qui sont du type oxyalkylène ou du type oxyalkénylène, les deux types pouvant coexister dans une même macromolécule.

Les copolymères obtenus par le procédé de la présente invention sont utiles pour l'élaboration de matériaux à conduction ionique. Ceux qui ne comportent plus d'unités insaturées peuvent en outre être utilisés pour l'élaboration d'électrodes.

Pour la préparation d'un matériau à conduction ionique destiné à être utilisé comme électrolyte, il est préférable d'utiliser un copolymère dans lequel il reste des unités comportant des insaturations qui permettent une réticulation en vue d'améliorer les propriétés mécaniques. Dans un mode de mise en oeuvre particulier, un matériau à conduction ionique comprend essentiellement un composé ionique facilement dissociable en solution dans un copolymère selon la présente invention. Le composé ionique introduit dans le copolymère est choisi parmi les composés ioniques utilisés habituellement pour les matériaux du type polymère solide à conduction ionique. A titre d'exemple, on peut citer les composés ioniques $(1/mM)^+Y'^-$, dans lesquels M^{m+} représente un proton, un cation métallique, un cation organique du type ammonium, amidinium ou guanidinium, m étant la valence du cation M^{m+} ; Y'^- représente un anion à charge électronique délocalisée, par exemple Br^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $RfSO_3^-$, $(RfSO_2)_2N^-$, $(RfSO_2)_3C^-$, $C_6H_{(6-x)}(CO(CF_3SO_2)_2C^-)_x$ ou $C_6H_{(6-x)}(SO_2(CF_3SO_2)_2C^-)_x$, Rf représentant un groupement perfluoroalkyle ou perfluoroaryle, avec $1 \leq x \leq 4$. Les composés ioniques préférés sont les sels de lithium, et plus particulièrement $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$, $CF_3SO_3^-Li^+$, les composés $C_6H_{(6-x)}-[CO(CF_3SO_2)_2C^-Li^+]_x$ dans lesquels x est compris entre 1 et 4, de préférence avec $x = 1$ ou 2, les composés $C_6H_{(6-x)}-[SO_2(CF_3SO_2)_2C^-Li^+]_x$ dans lesquels x est compris entre 1 et 4, de préférence avec $x = 1$ ou 2. Des mélanges de ces sels

entre eux ou avec d'autres sels peuvent être utilisés. A titre d'exemple de mélanges de sels on peut citer : $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-\text{Li}^+$ et $\text{CF}_3\text{SO}_3^-\text{Li}^+$ ou $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-\text{Li}^+$ et $\text{C}_6\text{H}_4-[\text{CO}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{C}^-\text{Li}^+]_2$ dans des proportions variées, mais comprenant de préférence de 20 à 40% en poids de $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-\text{Li}^+$.

Dans un autre mode de réalisation, on peut utiliser un copolymère selon l'invention qui comprend des unités insaturées sur lesquelles on greffe des composés ioniques qui comprennent une double liaison carbone-carbone réticulable.

10 Bien entendu, un matériau à conduction ionique comprenant essentiellement un copolymère obtenu par le procédé de la présente invention peut contenir en outre les ingrédients classiquement présents dans les matériaux à conduction ionique du type polymère organique, et notamment des plastifiants
15 tels que le N,N,N',N'-tétraéthylsulfonamide ou le carbonate de propylène par exemple, qui ont pour effet d'augmenter la conductivité ionique des matériaux.

Les matériaux à conduction ionique de la présente invention sont particulièrement utiles pour les générateurs électrochimiques rechargeables ou non. Dans un tel générateur qui comprend une électrode négative et une électrode positive séparée par un électrolyte solide polymère, l'électrolyte et/ou au moins l'une des électrodes si elle est composite, sont constitués essentiellement par un matériau à conduction
20 ionique comprenant un copolymère obtenu par le procédé de la présente invention.

Les copolymères sont également utiles dans d'autres systèmes électrochimiques tels que les systèmes électrochromes, les systèmes de modulation de lumière, pour l'élaboration de
30 membranes sélectives ou de membranes de référence dans les capteurs à membrane.

La présente invention est décrite plus en détail à l'aide des exemples suivants, qui sont donnés pour illustrer l'invention mais qui n'ont pas de caractère limitatif.

35

Exemple 1

a) Préparation d'un copolymère

Dans un ballon bicol muni d'un palier d'agitation mécanique, on a introduit 4 g de poly(oxyéthylène) diol de masse

400 (POE 400) (commercialisé par Aldrich sous la référence 20,239-8), 10 g de poly(oxyéthylène) diol de masse 1000 (POE 1000) (commercialisé par Aldrich sous la référence 20,242-8), et 2,48 g de chloro-3 chlorométhyl-2 propène-1. Le mélange a
5 été porté à 40°C sous forte agitation mécanique, puis on a ajouté 6 g d'hydroxyde de potassium finement broyé. Après 10 heures de réaction, on a obtenu un produit de masse $M_p = 72000$ et $M_n = 34000$, en équivalent polystyrène. Le produit a été dissous dans le THF pour éliminer le KOH restant
10 et le KCl formé. Après évaporation du THF, le produit a été solubilisé dans l'eau, et le KOH restant a été neutralisé par ajout d'une résine acide Amberlite IR118[®], commercialisée par Rohm & Haas. Ensuite le mélange a été filtré pour éliminer la résine, l'eau a été distillée et le séchage a été achevé dans
15 un dessiccateur sous vide à 50°C pendant 48 heures.

Le copolymère obtenu avait une température de fusion $T_f = 12,7^\circ\text{C}$, intermédiaire entre la température de fusion du POE 1000 et celle du POE 400.

b) Hydrogénation du polycondensat

20 A 10 g du polycondensat obtenu en a), on a ajouté 237 mg de Ni Raney dans 120 ml de méthanol. La réaction a été effectuée dans un réacteur maintenu à 18°C sous une pression de 8×10^5 Pa d'hydrogène pendant 30 minutes. Le polycondensat a ensuite été récupéré et le catalyseur a été éliminé à l'aide
25 d'un aimant. Le méthanol a été éliminé par évaporation.

Une analyse par RMN du proton du copolymère final obtenu a permis de constater que 50% des doubles liaisons ont été hydrogénées. Ce copolymère comportait des unités solvatantes $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, des unités saturées $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$, et des uni-
30 tés insaturées $-\text{CH}_2-\text{CH}(=\text{CH}_2)-\text{O}-$.

c) Préparation d'une membrane à conduction ionique

Le copolymère obtenu en b) a été dissous dans l'acétonitrile en présence de peroxyde de benzoyle, le rapport en poids du peroxyde au copolymère étant de 4%. La solution
35 obtenue a été coulée sur une plaque de verre, ensuite l'acétonitrile a été évaporé et le film obtenu a été porté à 80°C et maintenu à cette température pendant 3 heures sous atmo-

sphère d'argon. On a ainsi obtenu une membrane élastique réticulée.

Cette membrane a été immergée dans une solution 1 M du sel de lithium du bis(trifluorométhanesulfonimide) dans l'acétonitrile, le volume de la solution étant tel que le rapport O/Li de la membrane imprégnée soit égal à 14. La conductivité de la membrane ainsi traitée, mesurée à 25°C, était de $2 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, ce qui représente le double de la conductivité d'une membrane traitée de manière similaire, mais obtenue à partir du copolymère de l'étape a) non hydrogéné.

Exemple 2

a) Préparation du copolymère

Un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'allylglycidyléther a été préparé par une polymérisation coordonnée de Vandenberg. La réaction a été effectuée dans un réacteur sous pression d'argon en utilisant comme amorceur un mélange de triéthylaluminiuméther / acétone. Le copolymère obtenu comprend en moyenne 1 motif allylglycidyléther pour 20 motifs oxyde d'éthylène.

b) Hydrogénation du copolymère

10 g du copolymère obtenu en a) ont été introduits dans un réacteur et on y a ajouté 400 mg de nickel de Raney dans 120 ml de méthanol sous une pression de $8 \times 10^5 \text{ Pa}$ d'hydrogène. Le mélange a ensuite été porté à 40°C et maintenu à cette température pendant 4 heures.

Le polymère a ensuite été récupéré et le catalyseur a été éliminé à l'aide d'un aimant. Le méthanol a été éliminé par évaporation.

Le nombre de doubles liaisons hydrogénées, déterminé par RMN ^1H , est de 75%.

Le copolymère obtenu comprenait des motifs oxyde d'éthylène solvatants, des motifs insaturés allyl glycidyl éther et des motifs saturés propylglycidyléther.

c) Préparation d'une membrane

Une membrane a été préparée par co-dissolution dans l'acétonitrile du copolymère obtenu en b) et du sel $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-\text{Li}^+$, dans des proportions telles que le rapport O/Li

2155567 14

du complexe obtenu soit de 14, la solution contenant en outre 3% en poids de peroxyde de benzoyle. On a obtenu un film ayant une épaisseur de 100 μm , de la même manière que dans l'exemple 1. Ce film a ensuite été chauffé pendant 3 heures à 70°C. Le matériau ainsi réticulé présentait de bonnes propriétés mécaniques. Sa conductivité était supérieure à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ dès 20°C, ce qui représente le double de celle d'un film préparé à partir d'un copolymère obtenu en a) ci-dessus.

Le film présentait une bonne tenue mécanique, un allongement relatif supérieur à 1000% a pu être obtenu.

Il présentait en outre une bonne stabilité électrochimique. L'examen d'un voltammogramme du complexe ci-dessus, réalisé sur une microélectrode de platine à 80°C n'a pas fait apparaître de pic d'oxydation imputable à la dégradation du sel ou du copolymère dans la gamme de potentiel observée (0 V - 4 V vs lithium).

Exemple 3

a) Préparation du copolymère

Un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'allyl glycidyl éther a été préparé par polymérisation anionique dans un réacteur haute pression en utilisant comme amorceur du tertio-butylate de potassium. Le rapport des motifs allyl glycidyl éther aux motifs oxyde d'éthylène, déterminé par RMN du proton, est de 1/30.

b) Hydrogénation du copolymère

On a dissous 1 g du copolymère obtenu en a) ci-dessus dans 50 ml de xylène et on a ajouté 0,13 g de p-toluènesulfonylhydrazide, le rapport du nombre de doubles liaisons au nombre de moles de p-toluènesulfonylhydrazide étant ainsi de 1. Le mélange a été porté au reflux du xylène. La cinétique de la réaction a été suivie par analyse RMN H^1 de prélèvements. L'hydrogénation était totale au bout de 15 minutes.

Exemple 4

a) Préparation du copolymère

A 70 g de poly(éthylène glycol) commercial de masse 1000 (commercialisé par Aldrich sous la référence 20,242-8) on a ajouté 5 ml de 2,2-diméthoxypropane. Ensuite, le mélange a été séché dans un évaporateur rotatif à 60°C pour éliminer

l'eau résiduelle du polymère. Le polyéthylène glycol ainsi déshydraté a été mis en solution dans le THF. A la solution obtenue, on a ajouté 3 g d'hydruure de potassium, puis 25 ml d'allyl glycidyl éther. Le mélange a été maintenu à 50°C pendant 2 heures, puis le polymère a été précipité dans l'éther et purifié par dissolution dans l'acétone et précipitation dans l'éther à trois reprises.

Le copolymère obtenu comprenait un bloc central poly(éthylène oxyde) de masse 2000 et deux blocs latéraux comprenant chacun 30 motifs allyl glycidyl éther.

b) Hydrogénation du copolymère

1 g du copolymère bloc obtenu en a) ci-dessus a été ajouté à 1,13 g de p-toluènesulfonylhydrazide dans 30 ml de xylène, le rapport du nombre de doubles liaisons au nombre de moles de p-toluènesulfonylhydrazide étant ainsi de 0,9. La solution a ensuite été portée à 130°C et maintenue à cette température pendant 2 heures. L'étude RMN H^1 a montré que 70% des doubles liaisons avaient été hydrogénées.

c) Préparation d'une membrane

Le copolymère obtenu en b) a été dissous dans l'acétonitrile en présence de peroxyde de benzoyle, le rapport en poids du peroxyde au copolymère étant de 3%. La solution obtenue a été coulée sur une plaque de verre, ensuite l'acétonitrile a été évaporé et le film obtenu a été porté à 80°C et maintenu à cette température pendant 2 heures sous atmosphère d'argon. On a ainsi obtenu une membrane élastique réticulée présentant de bonnes propriétés mécaniques.

Cette membrane a été immergée dans une solution 1 M de $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$ dans l'acétonitrile, le volume de la solution étant tel que le rapport O/Li de la membrane imprégnée soit égal à 14. Après évaporation de l'acétonitrile, la conductivité de la membrane ainsi traitée, mesurée à 25°C, était de $3 \times 10^{-5} S.cm^{-1}$ et de $10^{-3} S.cm^{-1}$ à 65°C, ce qui représente un gain d'un facteur 2 à 25°C et d'un facteur 4 à 65°C par rapport à une membrane traitée de manière similaire, mais obtenue à partir du copolymère de l'étape a) non hydrogéné.

2155567

Exemple 5a) Préparation d'un copolymère

Un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'allyl glycidyl éther analogue à celui de l'exemple 3 a) a été préparé.

5 b) Hydrogénation d'un copolymère

10 g du copolymère ci-dessus ont été dissous dans 120 ml de méthanol, on a ajouté 300 mg de Ni de Raney à 20°C et on a maintenu le mélange réactionnel à cette température pendant 1 heure.

10 Le nombre de doubles liaisons hydrogénées déterminé par RMN H^1 était de 50%.

c) Préparation d'une membrane

Le copolymère obtenu en b) a été complexé par le sel de lithium $(CF_3SO_2)_2N^-Li^+$. Le rapport O/Li du complexe obtenu
15 était de 9. Le complexe a ensuite été introduit dans l'acéto-
nitrile en présence de 3% en poids de peroxyde de benzoyle. A
l'aide de la solution obtenue, on a préparé un film ayant une
épaisseur de 200 μm , de la même manière que dans l'exemple 1,
ensuite le film a été chauffé pendant 2 heures à 70°C sous
20 flux d'argon. La membrane obtenue présentait de bonnes pro-
priétés mécaniques. Sa conductivité était de $10^{-5} S.cm^{-1}$ dès
20°C.

Exemple 6

En mettant en oeuvre le mode opératoire de l'exemple 1,
25 on a préparé un polycondensat à partir de poly(oxyéthylène)
diol de masse 1000 (POE 1000) (commercialisé par Aldrich sous
la référence 20,242-8), et de chloro-3 chlorométhyl-2 pro-
pène-1. On a ensuite hydrogéné 10 g du polycondensat obtenu
dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. L'analyse RMN
30 H^1 a montré que 50% des doubles liaisons ont été hydrogénées.

On a préparé une membrane réticulée en dissolvant le
polymère et 4% en poids de peroxyde de benzoyle dans l'acéto-
nitrile. Après évaporation du solvant, on a chauffé le film
obtenu à 80°C pendant 3 heures sous atmosphère d'argon. On a
35 ainsi obtenu une membrane élastique réticulée.

A la membrane réticulée, on a ajouté 20% en poids de
N,N,N',N'-tétraéthylsulfonamide (TESA). Une conductivité de
 $2 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$ à 20°C a été obtenue pour une concentration en

sel $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-\text{Li}^+$ correspondant à un rapport O/Li du complexe polymère-sel de 16.

Exemple 7

A 10 g de copolymère obtenu dans l'exemple 3a, on a
5 ajouté 300 mg de Ni de Raney dans 120 ml de méthanol et on a
maintenu le mélange réactionnel à 20°C pendant 1 heure.
L'analyse par RMN H^1 a montré que 50% des doubles liaisons
ont été hydrogénées. On a mis en solution dans l'acétonitrile
le copolymère ainsi obtenu, le sel $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-\text{Li}^+$ et 3% en
10 poids de peroxyde de benzoyle. Le rapport O/Li du complexe
polymère était de 14. Après évaporation, on a obtenu un film
ayant une épaisseur de 200 μm , que l'on a réticulé par chauff-
fage à 70°C pendant 2 heures sous atmosphère d'argon. On a
ainsi obtenu une membrane présentant de bonnes propriétés
15 mécaniques à laquelle on a ajouté 50% en poids de carbonate
de propylène. Une conductivité de $8 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a été obtenue
à 25°C pour une concentration en sel correspondant à un
rapport O/Li de 14.

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué sont définies comme suit:

5

1. Procédé pour la préparation d'un copolymère ou d'un polycondensat dont la chaîne macromoléculaire est constituée essentiellement par des unités solvatantes permettant d'induire un caractère cristallin, des unités permettant de diminuer la cristallinité du copolymère ou du polycondensat, et éventuellement des unités réticulables, toutes ces unités étant du type oxyalkylène ou du type oxyalkénylène indépendamment les unes des autres, caractérisé en ce que :

- au cours d'une première étape, on fait réagir des monomères capables d'introduire dans le copolymère ou le polycondensat, des unités solvatantes permettant d'induire un caractère cristallin, et des monomères qui ont une insaturation carbone / carbone, dans des conditions qui n'affectent pas ladite insaturation, pour produire un copolymère ou un polycondensat comprenant :

i) des unités solvatantes permettant d'induire un caractère cristallin et

ii) des unités qui ont une insaturation carbone / carbone, lesdites unités insaturées étant choisies parmi :

25 a) les unités oxyalkylènes dans lesquelles le groupement alkylène porte un substituant comprenant une insaturation carbone / carbone polymérisable par voie radicalaire et inerte dans les conditions de réaction des monomères, et

b) les unités oxyalkénylènes dont la double liaison carbone / carbone est polymérisable par voie radicalaire la préparation du copolymère ou du polycondensat étant effectuée dans des conditions qui n'affectent pas ladite insaturation ; et

- au cours d'une deuxième étape, on procède à l'hydrogénéation d'au moins une partie des insaturations.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrogénéation du copolymère ou du polycondensat obtenu

à la fin de la première étape du procédé est effectuée sous pression d'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrogénation.

5 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le catalyseur d'hydrogénation est choisi parmi le nickel de Raney, un catalyseur du type coordiné comprenant un métal de transition, un agent réducteur du type trialkylaluminium et un hydrocarbure insaturé, un complexe cobalt-pyridine, un
10 chélate de nickel et de phénol et un borate du type $\text{BH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'hydrogénation est effectuée au moyen d'un agent d'hy-
15 drogénéation.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent d'hydrogénation est la p-toluènesulfonylhydrazide.

20

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première étape consiste à copolymériser par voie cationique au moins un monomère du type oxyde d'alkylène cyclique ou du type acétal cyclique ayant au moins trois
25 chaînons non substitué ou portant un substituant méthyle, et au moins un monomère du type oxyde d'alkylène cyclique ou du type acétal cyclique ayant au moins trois chaînons portant un substituant qui comprend une double liaison carbone - carbone.

30

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'au moins un monomère du type oxyde d'alkylène cyclique ou du type acétal cyclique ayant au moins trois chaînons est choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxétane et le dioxolanne portant éventuellement un substituant
35 méthyle, et au moins un monomère du type oxyde d'alkylène cyclique ou du type acétal cyclique ayant au moins trois chaînons est un oxiranne $\text{CH}_2 - \text{CHR}' - \text{O}$ dans lequel le substi-

tuant R' est choisi parmi les radicaux qui comportent une insaturation éthylénique.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le substituant R' est choisi parmi les radicaux alkényles $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_q-$ dans lesquels $1 \leq q \leq 6$ et les radicaux $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_y-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_x-$ dans lesquels $0 \leq x+y \leq 5$ et $0 \leq x$, ou parmi les radicaux allyloxyalkylène ayant de 4 à 8 atomes de carbone.

10

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, au cours de la première étape, on effectue une réaction de polycondensation en présence d'une base, d'au moins un composé $\text{A}'(\text{OH})_i$ avec au moins un composé $\text{Z}(\text{CH}_2\text{X})_j$, les proportions relatives des différents $\text{A}'(\text{OH})_i$ étant telles que le rapport du nombre de fonctions OH au nombre de segments A' soit au moins égal à 2, les proportions relatives des différents $\text{Z}(\text{CH}_2\text{X})_j$ étant telles que le rapport du nombre de radicaux X au nombre de segments Z soit au moins égal à 2 ; A' désignant un segment solvatant non réticulable par voie radicalaire ayant une valence i telle que $1 \leq i \leq 6$ choisi parmi les polyoxyéthylènes, les polyoxypropylènes, les copolyoxyéthylène-oxypropylène, les copolymères d'oxyde d'éthylène avec un comonomère polymérisable par formation de liaisons éthers, et les copolymères d'oxyde de propylène avec un comonomère polymérisable par formation de liaisons éthers ; Z représentant un radical organique ayant une valence j telle que $1 \leq j \leq 6$, et possédant en outre au moins une insaturation carbone / carbone ; X représentant un groupe partant.

30

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que A' désigne un segment solvatant non réticulable par voie radicalaire ayant une valence i telle que $1 \leq i \leq 6$ choisi parmi les polyoxyéthylènes, les polyoxypropylènes, les copolyoxyéthylène-oxypropylène, les copolymères d'oxyde d'éthylène avec un comonomère polymérisable par formation de liaisons éthers, et les copolymères d'oxyde de propylène avec un comonomère polymérisable par formation de liaisons éthers,

ledit comonomère polymérisable étant choisi parmi l'oxyméthylène, l'oxétane, le tétrahydrofurane et le dioxolanne.

5 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le composé $Z(CH_2X)_j$ est choisi parmi les composés dans lesquels Z est un radical alcényle et X est un groupe partant.

10 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le composé $Z(CH_2X)_j$ est un dihalogénoalcène.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que au cours de la première étape, on effectue une copolymé-
15 risation en présence d'un catalyseur de Vandenberg, d'un oxiranne répondant à la formule CH_2-CHR^1-O et d'un oxiranne répondant à la formule CH_2-CHR^2-O , R^1 représentant un radical comportant une insaturation carbone / carbone, R^2 représentant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

20

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que R^1 représente un radical comportant une insaturation éthylenique choisi parmi les radicaux alkényles $CH_2=CH-(CH_2)_q-$ dans lesquels $1 \leq q \leq 6$, les radicaux $CH_3-(CH_2)_y-CH=CH-$
25 $(CH_2)_x-$ dans lesquels $0 \leq x+y \leq 5$ et $0 \leq x$, les radicaux allyloxy-alkylène ayant de 4 à 8 atomes de carbone et parmi les radicaux $CH_2=CH-CO-O-CH_2-$ et $CH_2=C(CH_3)-CO-O-CH_2-$.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en
30 ce que R^1 représentant un radical $CH_2=CH-\Phi-O-(CH_2)_n-$.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, au cours de la première étape, on effectue une copolymé-
risation anionique d'au moins un monomère solvatant choisi
35 parmi les oxirannes répondant à la formule CH_2-CHR^3-O dans laquelle R^3 représente H ou un radical méthyle, et d'au moins un monomère comportant une insaturation carbone / carbone, en

présence d'un catalyseur choisi parmi les alcoolates de métal alcalin.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en
5 ce que le monomère comportant une insaturation carbone-carbone est choisi parmi les oxirannes répondant à la formule $\text{CH}_2\text{-CHR}^4\text{-O}$ dans laquelle R^4 est choisi parmi les radicaux ayant la formule $\text{CH}_2\text{=CH-(CH}_2\text{)}_q\text{-(O-CH}_2\text{)}_p$ avec $1 \leq q \leq 6$ et $p=0$ ou 1, ou parmi les radicaux ayant la formule $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_y\text{-CH=CH-}$
10 $\text{(CH}_2\text{)}_x\text{-(OCH}_2\text{)}_p$, avec $0 \leq x+y \leq 5$ et $p=0$ ou 1.

18. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première étape consiste à préparer un copolymère bloc comportant au moins un segment A solvatant constitué par des
15 unités oxyalkylènes dans lesquelles le groupement alkylène porte éventuellement un substituant méthyle et au moins un segment B constitué par des unités oxyalkénylènes dont la double liaison carbone / carbone peut être polymérisée par voie radicalaire.