

(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
09 janvier 2020 (09.01.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/007768 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 13/18 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
B01J 13/22 (2006.01)

GRENOBLE 17 rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR). **LIRAUT, Gérard** ; 7 rue de Brienne, 92500 RUEIL-MALMAISON (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2019/067532

(74) Mandataire : **LE COUPANEC, Pascale** ; CABINET NO-
NY, 11, rue Saint-Georges, 75009 PARIS (FR).

(22) Date de dépôt international :
01 juillet 2019 (01.07.2019)

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1856114 03 juillet 2018 (03.07.2018) FR

(71) Déposants : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR] ; 25 rue Leblanc Bâtiment Le Ponant D, 75015 PARIS (FR). **RENAULT S.A.S.** [FR/FR] ; 13-15 Quai Alphonse Le Gallo, 92100 BOULOGNE BILLANCOURT (FR).

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

(72) Inventeurs : **PONCELET, Olivier** ; CEA GRENOBLE 17 rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR). **BABLET, Jacqueline** ; CEA GRENOBLE 17 rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR). **CHARIERE, Romain** ; CEA GRENOBLE 17 rue des Martyrs, 38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR). **GETTO, Daniel** ; CEA

(54) Title: METHOD FOR SURFACE MODIFICATION OF INORGANIC MICROPARTICLES IN A SUPERCRITICAL CO₂ MEDIUM

(54) Titre : PROCÉDÉ DE MODIFICATION EN SURFACE DE MICROPARTICULES INORGANIQUES EN MILIEU CO₂ SUPERCRITIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the surface modification of inorganic particles, carried out in a supercritical CO₂ medium, implementing at least the steps consisting of: (i) providing inorganic microparticles having reactive hydroxyl functions on the surface thereof; (ii) functionalising said microparticles on the surface thereof by covalent grafting, carried out in the supercritical CO₂, of a coupling agent which is soluble in the supercritical CO₂ and carrier of at least one function that can interact with a hydroxyl function in order to form a covalent bond, and at least one radically polymerisable mono- or polyethylenically unsaturated group; (iii) bringing together, in the supercritical CO₂ medium, said surface-functionalised microparticles and at least one radically polymerisable mono- or polyethylenically unsaturated monomer which is soluble in the supercritical CO₂, in conditions that are favourable for the radical polymerisation of said monomer on the surface of said microparticles; and (iv) collecting the inorganic microparticles obtained in step (iii). The invention also relates to microparticles that are coated on the surface thereof with a polymer layer, such as those produced by such a method, and to the use thereof for preparing a composite material.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé pour modifier en surface des microparticules inorganiques, opéré en milieu CO₂ supercritique, mettant en œuvre au moins les étapes consistant en : (i) disposer de microparticules inorganiques présentant en surface des fonctions hydroxyles réactives; (ii) fonctionnaliser en surface lesdites microparticules par greffage covalent, opéré dans le CO₂ supercritique, d'un agent de couplage, soluble dans le CO₂ supercritique, porteur d'au moins une fonction apte à interagir avec une fonction hydroxyle pour former une liaison covalente, et d'au moins un groupement à insaturation(s) éthylénique(s), polymérisable par voie radicalaire; (iii) mettre en présence, en milieu CO₂ supercritique, lesdites microparticules fonctionnalisées en surface avec au moins un monomère à insaturation(s) éthylénique(s), soluble dans le CO₂ supercritique et polymérisable par voie radicalaire, dans des conditions propices à la polymérisation radicalaire dudit monomère en surface desdites microparticules; et (iv) récupérer les microparticules inorganiques obtenues à l'issue de l'étape (iii). Elle vise encore des microparticules revêtues en surface d'une couche polymérique, telles qu'obtenues par un tel procédé, ainsi que leur utilisation pour la préparation d'un matériau composite.

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

Procédé de modification en surface de microparticules inorganiques en milieu CO₂ supercritique

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé pour modifier en surface des charges microparticulaires inorganiques, telles que des microbilles de silice, en milieu
5 dioxyde de carbone supercritique.

Les charges inorganiques, par exemple les charges minérales en verre, sont couramment mises en œuvre à titre de charges de renfort dans la fabrication de matériaux composites, en raison de leurs propriétés particulièrement intéressantes en termes de faible densité, de dureté élevée et de faible conductivité électrique et thermique.

10 Les matériaux composites trouvent des applications dans de nombreux domaines techniques, en particulier dans les domaines de l'aéronautique, de l'aérospatial, de l'automobile, du ferroviaire, de la marine, etc..

Les matériaux composites comprennent typiquement une matrice polymérique dans laquelle sont dispersées des charges inorganiques destinées à améliorer leurs
15 performances mécaniques. Comme matrice polymérique, les polyoléfines, comme le polyéthylène (PE) et/ou le polypropylène (PP), font partie des polymères les plus utilisés en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de la facilité de leur mise en œuvre. Leurs performances en termes de résistance mécanique et de conductivité thermique peuvent être avantageusement améliorées en leur incorporant des charges telles que des microsphères
20 creuses de silice.

La nature de la surface des charges microparticulaires inorganiques conditionne les interactions interfaciales entre ces microparticules et la matrice organique dans laquelle elles sont incorporées et, par conséquent, est susceptible d'impacter sur les propriétés du matériau composite obtenu.

25 De fait, le contrôle de l'affinité chimique de la charge minérale avec la matrice polymérique dans laquelle elle est dispersée, *via* la mise en œuvre de traitements de surface de la charge minérale, permet d'optimiser les performances mécaniques des matériaux composites. Une telle optimisation autorise avantageusement l'utilisation de quantités réduites en matières à isoperformance mécanique, d'où un gain de poids et, *in fine*, des coûts
30 plus faibles, ce qui représente un avantage industriel majeur.

Classiquement, le traitement de surface, encore appelé « ensimage », des charges minérales, telles que des charges de silice, est obtenu par silanisation par voie solvant. La

silanisation des particules est plus particulièrement réalisée par couplage ou ancrage d'agents dits agents de couplage, silaniques.

Ces agents de couplage silaniques portent généralement une fonction organique non hydrolysable et une, deux ou, plus couramment, trois fonctions hydrolysables : RSiX_3 , R_2SiX_2 ou R_3SiX , avec R une fonction organique. La ou les fonction(s) hydrolysable(s), X, par exemple de type alcoxyde, acétate ou chlore, sont aptes à réagir avec les fonctions hydroxyles à la surface de la charge pour former un dérivé siloxy lié de manière covalente. La plupart des organosilanes possède trois substituants hydrolysables, ce qui permet de conduire à un réseau siloxane réticulé par condensation des silanetriols adsorbés. La nature de la ou des fonction(s) organique(s) R de l'agent de couplage silanique est choisie au regard de la nature de la matrice polymérique dans laquelle la charge est destinée à être incorporée pour former le matériau composite souhaité. Les fonctions organiques R des composés silaniques possèdent généralement un ou plusieurs groupes alkyles ou aryles non-hydrolysables pour assurer leur compatibilité avec les matrices polymériques organiques.

La chimie des réactions de silanisation est bien connue et couramment utilisée, par exemple des entreprises comme Degussa Evonik, Dow Chemical ou Wacker Chemie. Le document de Barry Arkles (Gelest) [1] montre la richesse de cette chimie, et son utilisation dans le monde industriel.

Toutefois, cette méthode de traitement de surface par silanisation ne s'avère pas totalement satisfaisante. Ainsi, l'« ensimage » des charges minérales, par exemple de la silice, requiert généralement l'usage de solvant(s), d'une part, pour vectoriser les agents de couplage et, d'autre part, pour éliminer les sous-produits de réaction, typiquement des alcools, des acides organiques et minéraux (HCl), ainsi que des sous-produits issus de l'auto-condensation des agents de couplage silaniques. Par ailleurs, la formation d'une coquille de silice organique nécessite généralement un traitement thermique, typiquement à une température supérieure à 150 °C, de façon à obtenir un bon taux de recouvrement et consolider le greffage covalent de la coquille de silice organique avec la charge minérale.

La présente invention a précisément pour objet de proposer une nouvelle voie pour modifier en surface des charges minérales, permettant de s'affranchir des inconvénients précités.

Plus précisément, la présente invention vise à proposer une nouvelle méthode pour modifier en surface des particules inorganiques micrométriques, telles que des microbilles de silice, en greffant de manière covalente sur cette surface une couche organique polymérique, formée par synthèse par polymérisation radicalaire, opérée dans le
5 dioxyde de carbone supercritique (également noté « CO₂ supercritique » ou « sCO₂ »), en surface des microparticules inorganiques.

Ainsi, l'invention concerne, selon un premier de ses aspects, un procédé pour modifier en surface des microparticules inorganiques, opéré en milieu CO₂ supercritique, mettant en œuvre au moins les étapes consistant en :

10 (i) disposer de microparticules inorganiques présentant en surface des fonctions hydroxyles réactives ;

(ii) fonctionnaliser en surface lesdites microparticules par greffage covalent, opéré dans le CO₂ supercritique, d'un composé, dit agent de couplage, soluble dans le CO₂ supercritique, porteur d'au moins une fonction apte à interagir avec une fonction hydroxyle
15 pour former une liaison covalente, et d'au moins un groupement à insaturation(s) éthylénique(s), polymérisable par voie radicalaire ;

(iii) mettre en présence, dans le CO₂ supercritique, lesdites microparticules fonctionnalisées en surface, obtenues à l'issue de l'étape (ii), avec au moins un monomère à insaturation(s) éthylénique(s), soluble dans le CO₂ supercritique et polymérisable par voie
20 radicalaire, dans des conditions propices à la polymérisation radicalaire dudit monomère en surface desdites microparticules ; et

(iv) récupérer les microparticules inorganiques recouvertes en surface de la couche polymérique obtenue à l'issue de l'étape (iii).

De préférence, les microparticules inorganiques considérées selon l'invention
25 sont des microparticules de silice, en particulier des microsphères de silice creuses.

De manière avantageuse, l'ensemble des étapes du procédé de l'invention peuvent être opérées au sein d'un même réacteur (autoclave), adapté pour travailler dans du CO₂ supercritique. Ainsi, dans la suite du texte, on parlera de « réacteur » pour désigner le réacteur ou autoclave dans lequel sont opérées les étapes du procédé selon l'invention.

30 Il s'agit plus particulièrement d'un réacteur fonctionnant en mode discontinu (« batch reactor »).

Plus particulièrement, les étapes (i) à (iii) peuvent être avantageusement réalisées successivement au sein d'un même réacteur, sans ôter les microparticules inorganiques du réacteur. Autrement dit, les microparticules inorganiques à modifier en surface sont introduites en étape (i) au sein du réacteur, et n'en sont retirées qu'à l'issue de l'étape (iii).

Par « CO₂ supercritique », on entend au sens de l'invention le CO₂ utilisé à une température et une pression supérieure à leur valeur critique. Plus précisément, il correspond à un fluide obtenu en soumettant le dioxyde de carbone à une température d'au moins 31°C et une pression d'au moins 74 bar. Il est particulièrement avantageux eu égard à son coût, sa facilité de mise en œuvre, son ininflammabilité, sa non-toxicité et à ses propriétés de solvant.

En outre, et contrairement aux solvants organiques, le CO₂ supercritique ne nécessite pas d'étape de recyclage ou de traitement à l'issue de son utilisation. De fait, le dioxyde de carbone peut être libéré sous forme de gaz à l'issue du traitement. Dans le cadre d'un réacteur industriel, le CO₂ peut également être recyclé.

Ainsi, de manière avantageuse, le procédé de l'invention permet de s'affranchir de l'utilisation de solvants, en particulier de solvants organiques inflammables et/ou toxiques.

Egalement, il ne requiert pas d'étapes de lavage et/ou de purification pour récupérer, à l'issue de la formation de la couche polymérique, la charge minérale modifiée en surface, dans la mesure où le CO₂ supercritique permet d'éliminer aisément l'ensemble des sous-produits formés au cours du procédé de l'invention, comme par exemple les petits oligomères issus de réactions parasites de polymérisation, ou les produits non consommés.

Le CO₂ supercritique a déjà été proposé en remplacement du solvant dans des méthodes de fonctionnalisation en surface de particules inorganiques.

Ainsi, Loste *et al.* [2] décrivent une méthode de silanisation de nanoparticules inorganiques en opérant dans le dioxyde de carbone supercritique.

Egalement, comme rapporté dans la publication de Haldorai *et al.* [3], il a déjà été proposé de former des nanocomposites SiO₂/PMMA ou PS en milieu CO₂ supercritique, en procédant à la polymérisation, dans le CO₂ supercritique, respectivement du MMA ou du styrène, en surface de particules nanométriques de silice préalablement traitées avec du MPS

(3-(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate). Cette publication n'a toutefois pas trait à la modification de surface d'objets micrométriques.

On peut encore citer la publication de Wang *et al.* [4] qui décrit l'utilisation du CO₂ supercritique comme anti-solvant dans une méthode d'encapsulation de nanoparticules de silice par une matrice polymérique, en faisant précipiter le polymère à la surface des particules de silice.

Toutefois, à la connaissance des inventeurs, il n'a encore jamais été proposé de modifier la surface de charges minérales micrométriques par croissance directe par polymérisation radicalaire, dans le CO₂ supercritique, d'une couche polymérique réticulée.

En particulier, le procédé de l'invention ne fait intervenir aucune réaction de silanisation, autrement dit la couche polymérique formée ne comprend pas de liaison de type -O-Si-O-.

A l'issue du procédé de l'invention, les microparticules inorganiques, en particulier les microparticules de silice, présentent en surface une couche polymérique formée de chaînes polymériques issues de la polymérisation radicalaire, et greffées de manière covalente, par l'intermédiaire de l'agent de couplage, en surface des microparticules.

Les microparticules inorganiques ainsi modifiées en surface selon le procédé de l'invention s'avèrent particulièrement avantageuses pour leur mise en œuvre à titre de charges de renfort dans une matrice polymérique pour la préparation de matériaux composites. En particulier, elles permettent d'accéder à un matériau composite présentant des performances mécaniques améliorées, en particulier en termes de propriétés d'élongation à la rupture et/ou de contrainte à la rupture élevées.

L'invention concerne ainsi, selon un autre de ses aspects, des microparticules inorganiques modifiées en surface, susceptibles d'être obtenues selon le procédé défini précédemment, et leur utilisation à titre de charges pour la préparation d'un matériau composite.

Ainsi, selon un de ses aspects, la présente invention concerne une microparticule inorganique, revêtue en surface d'une couche polymérique, ladite microparticule étant obtenue selon le procédé défini précédemment.

Une microparticule inorganique selon l'invention peut plus particulièrement présenter une taille moyenne supérieure ou égale à 1 µm.

L'invention concerne encore une microparticule inorganique revêtue en surface d'une couche polymérique, ladite couche polymérique étant formée de chaînes polymériques greffées de manière covalente à la surface des microparticules par l'intermédiaire d'une liaison de type uréthane ou ester.

5 De manière avantageuse, comme détaillé dans la suite du texte, la nature des monomères mis en œuvre pour former, par polymérisation radicalaire, la couche polymérique en surface des microparticules inorganiques, est choisie de manière adéquate pour présenter une affinité chimique avec la matrice polymérique, par exemple de type polyoléfine, dans laquelle la charge inorganique est destinée à être mise en œuvre pour
10 former un matériau composite.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, les monomères mis en œuvre dans le procédé de l'invention présentent une chaîne polyalkoxylée, en particulier une chaîne polyéthoxylée.

Comme illustré dans les exemples qui suivent, la charge microparticulaire, en
15 particulier de silice, modifiée en surface selon le procédé de l'invention, présentant une couche à base de chaînes polyalkoxylées, de préférence polyéthoxylées, permet de procurer au matériau composite dans laquelle elle est mise en œuvre, en particulier de type polyoléfine, par exemple PE et/ou PP, des performances significativement améliorées, notamment en termes d'élongation à la rupture.

20

D'autres caractéristiques, variantes et avantages du procédé, et des microparticules inorganiques modifiées en surface obtenues selon l'invention, ressortiront mieux à la lecture de la description et des exemples qui suivent, donnés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

25 Dans la suite du texte, les expressions « compris entre ... et ... », « allant de ... à ... » et « variant de ... à ... » sont équivalentes et entendent signifier que les bornes sont incluses, sauf mention contraire.

Sauf indication contraire, l'expression « comprenant un(e) » doit être comprise comme « comportant au moins un(e) ».

30

TRAITEMENT DE SURFACE DES MICROPARTICULES INORGANIQUES DANS LE CO₂ SUPERCRITIQUE

(i) Microparticules inorganiques

Comme mentionné ci-dessus, le procédé de l'invention vise à modifier en
5 surface des microparticules inorganiques, encore désignées par la suite sous l'appellation
« charge inorganique ».

Les microparticules inorganiques mises en œuvre selon l'invention peuvent être
de diverses natures, pour autant qu'elles soient susceptibles, éventuellement à l'issue d'une
étape de traitement préalable décrit ci-dessous, de présenter des fonctions hydroxyles pour
10 le greffage des agents de couplage en étape (ii) du procédé de l'invention.

Elles peuvent être notamment choisies parmi des microparticules de silice,
titane, hydroxyapatite, CaCO₃, Al₂O₃, hydroxyde de magnésium, talc, trihydroxyde
d'aluminium, argile phyllosilicate, smectite, laponite, cloisite, hectorite, halloysite,
imogolite, allophane, gibbsite, sepiolite, etc..

15 Selon un mode de réalisation particulier, les microparticules inorganiques mises
en œuvre selon l'invention sont des microparticules de silice.

Les microparticules selon l'invention peuvent être de formes diverses. Elles
peuvent ainsi être de forme régulière ou irrégulière, de forme sphérique ou non, par exemple,
de forme sphéroïde ou de type plaquette.

20 Les microparticules inorganiques mises en œuvre selon l'invention peuvent
présenter une taille moyenne supérieure ou égale à 1 µm. En particulier, elles peuvent
présenter une taille moyenne comprise entre 1 µm et 100 µm, en particulier entre 5 µm et
50 µm et plus particulièrement entre 10 µm et 30 µm.

La taille peut être par exemple déterminée par microscopie électronique à
25 transmission et/ou par granulométrie laser.

Les microparticules inorganiques selon l'invention peuvent être
avantageusement de forme sphérique. Par « particule sphérique », on entend désigner des
particules ayant la forme ou sensiblement la forme d'une sphère. Ces particules peuvent être
plus couramment désignées sous les dénominations « microbilles » ou « microsphères ».

30 En particulier, elles peuvent présenter un diamètre moyen supérieur ou égal à 1
µm, notamment compris entre 1 µm et 100 µm, en particulier entre 5 µm et 50 µm et plus
particulièrement entre 10 µm et 30 µm.

Par ailleurs, la charge inorganique mise en œuvre selon l'invention peut présenter avantageusement une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, comprise entre 1 et 10 m²/g.

La charge inorganique à traiter en surface selon l'invention est choisie de manière adéquate par l'homme du métier au regard de l'application envisagée, notamment au regard du taux de charge souhaité dans le matériau composite à former. Plus particulièrement, une charge microparticulaire de plus faible dimension, et donc de surface spécifique plus élevée, conduit à un mélange à l'état fondu (« melt ») de la matrice polymérique et de ladite charge, de plus forte viscosité, ce qui limite par conséquent le taux de charge maximal en microparticules inorganiques pouvant être mis en œuvre, de manière à pouvoir mettre en forme le matériau composite (par extrusion, injection, etc.). Par conséquent, dans le cadre de la préparation d'un matériau composite à taux de charge élevé en microparticules inorganiques, en particulier jusqu'à 55 % massique, on privilégiera la mise en œuvre de charges présentant une faible surface spécifique.

Les microparticules inorganiques considérées selon l'invention peuvent être plus particulièrement des microparticules poreuses, en particulier microporeuses et/ou mésoporeuses.

Par microporosité, on entend une dimension moyenne de pores inférieure à 2 nanomètres, en particulier inférieure au nanomètre. Par mésoporosité, on entend une dimension moyenne de pores de 2 à 100 nm, en particulier de 2 à 50 nm. La porosité peut être évaluée par ellipsométrie porosimétrique environnementale et microscopie électronique à balayage.

Selon un mode de réalisation particulier, les microparticules inorganiques mises en œuvre selon l'invention peuvent être des microsphères ou microbilles de silice, en particulier des microsphères de silice creuses.

A titre d'exemple de telles microsphères creuses de silice, on peut citer les particules commercialisées sous le grade « IM30k » ou « IM16K » par la Société 3M.

Les microparticules, en particulier les microsphères de silice, peuvent présenter une densité comprise entre 0,3 et 3 g/cm³. De telles microparticules à faible densité sont particulièrement avantageuses dans le cas où l'on vise à obtenir un matériau composite allégé.

Enfin, les microparticules inorganiques mises en œuvre présentent avantageusement une tenue mécanique élevée, en vue de résister aux opérations (extrusion, injection, etc.) requises pour la préparation du matériau composite.

5 Comme indiqué précédemment, les microparticules inorganiques, mises en œuvre en étape (i) du procédé de l'invention, présentent en surface des fonctions hydroxyles réactives, nécessaires au greffage en étape (ii) de l'agent de couplage.

 Les fonctions hydroxyles réactives en surface des microparticules inorganiques selon l'invention (motifs silanols Si-OH dans le cas de microparticules de silice) peuvent
10 être obtenues par un traitement de déshydratation de surface préalable des microparticules.

 De manière avantageuse, ce traitement peut être opéré en milieu CO₂ supercritique.

 La température et pression dans le réacteur peuvent ainsi être ajustées par l'homme du métier pour se placer dans le domaine où le dioxyde de carbone se trouve à
15 l'état supercritique.

 De préférence, la température du traitement de déshydratation peut être comprise entre 50 °C et 170 °C, en particulier entre 50 °C et 100 °C.

 La pression lors du traitement de déshydratation peut être comprise entre 80 bar et 400 bar, en particulier entre 200 et 300 bar.

20 Plus particulièrement, l'eau d'hydratation de la surface des microparticules inorganiques peut être éliminée en faisant circuler du CO₂ supercritique à la surface de la charge inorganique, par exemple en faisant circuler du CO₂ supercritique dans le réacteur préalablement chargé en microparticules inorganiques.

 L'eau peut être récupérée par exemple au niveau d'un séparateur.

25 L'ajustement des conditions de mise en œuvre du traitement de déshydratation au contact du CO₂ supercritique relève des compétences de l'homme du métier.

 Plus précisément, les microparticules inorganiques présentant des fonctions hydroxyles réactives peuvent être obtenues *via* les étapes suivantes :

 - placer la charge inorganique, par exemple les microsphères de silice, dans le
30 réacteur (autoclave) ;

- charger le réacteur en dioxyde de carbone liquide, puis générer du dioxyde de carbone supercritique, par exemple en portant le réacteur à une température à 80°C et à une pression de 300 bar ;

5 - dépressuriser l'autoclave, en une ou plusieurs fois, tout en restant dans le domaine du CO₂ supercritique, par exemple en abaissant la pression du réacteur à une valeur de 200 bar.

Alternativement, dans le cas d'un réacteur industriel autorisant une mise en contact directe de la charge inorganique à traiter avec du CO₂ à l'état supercritique, le traitement peut consister en un simple balayage de CO₂ à l'état supercritique (par exemple, 10 dans les conditions 80°C, 200 bar) au contact de la charge inorganique. L'eau véhiculée par le CO₂ supercritique à la sortie du réacteur peut être éventuellement récupérée, par exemple en faisant passer le CO₂ à l'état subcritique (par exemple, 40°C, 50 bar) au niveau d'un séparateur.

De manière avantageuse, le traitement de déshydratation de surface des 15 microparticules, et les étapes ultérieures (ii) et (iii) telles que détaillées dans la suite du texte, peuvent être réalisées successivement au sein d'un même réacteur, sans ôter les microparticules du réacteur.

Autrement dit, les étapes (ii) et (iii) sont opérées à la suite du traitement des microparticules inorganiques, opéré comme décrit précédemment dans le réacteur, sans 20 retirer les microparticules dudit réacteur.

(ii) Greffage covalent d'un agent de couplage polymérisable

Selon une étape (ii) du procédé de l'invention, les microparticules inorganiques, présentant en surface des fonctions hydroxyles libres, par exemple les microsphères de silice, 25 sont fonctionnalisées en surface par greffage covalent, opéré dans le CO₂ supercritique, d'un composé, dit par la suite « agent de couplage », porteur d'au moins une fonction apte à créer une liaison covalente après réaction avec une fonction hydroxyle, et d'au moins un groupement à insaturation(s) éthylénique(s) polymérisable par voie radicalaire.

L'agent de couplage mis en œuvre pour fonctionnaliser en surface les 30 microparticules inorganiques est soluble dans le CO₂ supercritique.

Par « soluble » dans le CO₂ supercritique, on entend signifier qu'il est possible de dissoudre, dans les conditions de mise en œuvre, ledit agent de couplage à raison d'au

moins 5 g d'agent de couplage pour 100 g de CO₂ supercritique. L'homme du métier est à même d'ajuster les conditions opératoires de mise en œuvre permettant d'introduire la quantité souhaitée d'agent de couplage pour opérer le greffage. Notamment, il est possible, en ajustant la pression au sein du réacteur, d'augmenter la concentration en agent de couplage pouvant être mise en œuvre.

Le greffage de l'agent de couplage en surface des microparticules inorganiques, en particulier des microsphères de silice, peut être plus particulièrement réalisé *via* l'établissement d'une liaison covalente de type uréthane ou ester.

De préférence, le greffage de l'agent de couplage en surface des microparticules inorganiques est réalisé *via* l'établissement d'une liaison covalente de type uréthane.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le greffage de l'agent de couplage en surface des microparticules inorganiques est établi par formation d'une liaison covalente de type uréthane résultant de la réaction d'une fonction de type hydroxyle réactive en surface des microparticules inorganiques et d'une fonction isocyanate portée par l'agent de couplage.

Un tel mode de mise en œuvre est particulièrement avantageux dans le cadre de la mise en œuvre du procédé selon l'invention dans un réacteur en inox. Il permet avantageusement de s'affranchir de la formation de composé(s), co-produit(s) de la réaction, susceptible(s) de réagir avec l'inox du réacteur, des séparateurs et/ou des vannes du dispositif de mise en œuvre.

La fonctionnalisation en surface des microparticules par l'agent de couplage n'est toutefois pas limitée à ce mode de réalisation. Elle peut encore être opérée par réaction avec un agent de couplage de type chlorure d'acide (ou chlorure d'acyle), porteur d'au moins un groupement à insaturation(s) éthylénique(s) polymérisable par voie radicalaire.

Dans le cadre d'un greffage par réaction de couplage avec un composé de type chlorure d'acyle, il conviendra de choisir de manière adéquate le dispositif dans lequel le procédé est mis en œuvre pour s'affranchir de l'impact des co-produits de réaction, notamment de la corrosivité des chlorures, par exemple en opérant avec un équipement résistant à la corrosion, comme par exemple un équipement en Inconel®.

En particulier, l'agent de couplage mis en œuvre dans le procédé de l'invention est distinct d'un composé alcoxysilane. Autrement dit, l'immobilisation de l'agent de couplage en surface de la charge inorganique ne met en œuvre aucune réaction de

silanisation, c'est-à-dire ne fait pas intervenir l'établissement de liaisons covalentes -Si-O-Si-.

L'agent de couplage est porteur, en sus d'une ou plusieurs fonction(s) réactive(s) avec une fonction hydroxyle, d'un ou plusieurs groupements à insaturation(s) éthylénique(s), aptes à être polymérisés par voie radicalaire. Il est entendu que le ou lesdits groupements à insaturation(s) éthylénique(s), à l'issue du greffage covalent de l'agent de couplage en surface des microparticules, sont accessibles pour une polymérisation par voie radicalaire, telle qu'opérée en étape (iii).

On entend par « groupement à insaturation(s) éthylénique(s) », un radical contenant au moins une fonction insaturée éthylénique polymérisable.

Il peut être plus particulièrement choisi parmi les groupements acrylate, méthacrylate, allylique et vinylique ; en particulier choisi parmi les groupements (méth)acrylate (autrement dit, acrylate ou méthacrylate) et allylique.

Les agents de couplage considérés dans le cadre de l'invention sont plus particulièrement des composés organiques. Ainsi, selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'agent de couplage peut être de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- F est une fonction apte à réagir avec une fonction hydroxyle présente en surface de la charge inorganique, pour former une liaison covalente, par exemple F est une fonction isocyanate (-N=C=O) ;

- G est un groupement à insaturation(s) éthylénique(s), par exemple un groupement (méth)acrylate ou allylique ; et

- E₁ est un groupe espaceur organique.

Le groupe espaceur organique E₁ peut être plus particulièrement une liaison simple ou un groupe hydrocarboné, en particulier comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, et comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs groupes aromatiques et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.

De manière avantageuse, le groupe espaceur organique E₁ est de faible encombrement stérique. Un faible encombrement stérique des agents de couplage permet d'accroître leur réactivité avec les fonctions hydroxyles en surface des microparticules

inorganiques, et ainsi de réduire la durée de l'étape (ii) de fonctionnalisation en surface des microparticules.

En particulier, E₁ représente une liaison simple ou un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 3 atomes de carbones, de préférence de 1 à 2 atomes de carbone. De
5 préférence, E représente une liaison simple ou un groupe éthylène.

A titre d'exemples, l'agent de couplage peut être le 2-isocyanateéthyl méthacrylate ou l'isocyanate d'allyle.

Il appartient à l'homme du métier d'ajuster la quantité d'agent(s) de couplage mis en œuvre, notamment au regard de la quantité en charge inorganique micrométrique à
10 fonctionnaliser.

Typiquement, la quantité en agent(s) de couplage peut être comprise entre 2 et 12 % en poids, en particulier entre 5 et 10 % en poids, par rapport à la masse totale de charge inorganique mise en œuvre.

La mise en œuvre du ou des agent(s) de couplage en excès par rapport à la charge
15 inorganique permet avantageusement de réduire la durée du traitement de couplage. Les molécules d'agent de couplage n'ayant pas réagi peuvent être récupérées, par exemple dans un séparateur et, le cas échéant, recyclées pour le traitement d'un autre charge de microparticules inorganiques.

L'homme du métier est à même d'ajuster les conditions opératoires pour la mise
20 en œuvre de la réaction de couplage covalent de l'agent de couplage avec les microparticules inorganiques.

En particulier, la réaction de couplage peut être opérée en présence d'un ou plusieurs composés annexes, catalyseurs de la réaction entre une fonction hydroxyle libre et la fonction réactive portée par l'agent de couplage pour former une liaison covalente.

A titre d'exemple, dans le cas où la fonctionnalisation des microparticules procède par l'établissement d'une fonction uréthane par réaction entre une fonction hydroxyle et une fonction isocyanate, l'ajout de l'agent covalent au sein du réacteur peut s'accompagner de l'ajout d'un catalyseur basique de la réaction de couplage entre hydroxyle et isocyanate, tel que le 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO).
25

Egalement, l'agent de couplage peut être introduit au sein du réacteur, chargé en microparticules inorganiques, telles qu'obtenues à l'issue du traitement de déshydratation
30

dans le CO₂ supercritique, sous une forme solubilisée dans un ou plusieurs solvant(s) organique(s), par exemple dans l'acétone.

Le greffage covalent de l'agent de couplage en surface des microparticules inorganiques, en particulier des microsphères de silice, est opéré dans le CO₂ supercritique.

5 Avantageusement, le greffage est opéré à une température comprise entre 32 °C et 100 °C, en particulier entre 50 °C et 85 °C.

La pression lors du greffage peut être comprise entre 80 et 350 bar, en particulier comprise entre 200 et 300 bar.

10 La durée du traitement de fonctionnalisation des microparticules par l'agent de couplage peut être comprise entre 30 minutes et 4 heures, en particulier entre 45 minutes et et 1h30 et plus particulièrement être d'environ 1 heure.

15 Selon un mode de réalisation particulier, le traitement de fonctionnalisation des microparticules par l'agent de couplage est opéré en maintenant le réacteur à une température comprise entre 80 et 100 °C, à une pression comprise entre 200 et 300 bar, et ce pendant environ 1 heure.

20 De manière avantageuse, la mise en œuvre du traitement de greffage dans des conditions de pression élevée, en particulier supérieure ou égale à 300 bar, et par conséquent avec une densité élevée du CO₂ à l'état supercritique, permet d'augmenter le flux de molécules d'agent de couplage à greffer, et ainsi de réduire la durée du traitement de greffage. Elle autorise ainsi la mise en œuvre de l'agent de couplage en excès, et permet avantageusement de s'affranchir de la mise en œuvre d'un co-solvant tel que l'acétone ou le THF.

25 Les molécules n'ayant pas réagi (molécules d'agent de couplage en excès, solvant(s), catalyseurs(s) de la réaction de couplage) peuvent être récupérées, et le cas échéant séparées pour être recyclées, par exemple dans le traitement d'une autre charge de microparticules inorganiques.

30 A l'issue de l'étape (ii), les microparticules inorganiques, par exemple les microsphères de silice, sont pourvues en surface de groupements à insaturation(s) éthylénique(s), greffés de manière covalente aux microparticules et accessibles pour une polymérisation par voie radicalaire.

Typiquement, de 5 à 25 %, en particulier de 6 à 20 % des groupements silanols, présents en surface des microbilles de silice peuvent être greffés par l'agent de couplage. Au

voisinage d'un silanol greffé, l'encombrement stérique lié à l'agent de couplage greffé empêche le greffage d'autres molécules et, par conséquent, d'atteindre des taux de greffage plus élevés.

5 **(iii) Polymérisation radicalaire en surface des microparticules fonctionnalisées**

Le procédé de l'invention comprend une étape (iii) de polymérisation par voie radicalaire, en milieu CO₂ supercritique, en surface des microparticules inorganiques fonctionnalisées à l'issue de l'étape (ii), à partir de monomères à insaturation(s)
10 éthylénique(s).

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

Les monomères mis en œuvre en étape (iii) présentent plus particulièrement une
15 bonne solubilité dans le CO₂ supercritique.

Par « soluble » dans le CO₂ supercritique, on entend signifier qu'il est possible de dissoudre ledit monomère à raison d'au moins 0,2 g de monomère pour 1 g de CO₂ supercritique. De préférence, les monomères sont solubles dans le CO₂ supercritique pour des conditions de température allant de 50 à 100°C, et de pression comprise entre 200 et 350
20 bar.

Les monomères polymérisables par voie radicalaire mis en œuvre en étape (iii) présentent au moins un groupement à insaturation(s) éthylénique(s), de préférence au moins deux groupements à insaturation(s) éthylénique(s) et plus préférentiellement deux groupements à insaturation(s) éthylénique(s).

25 Les groupements à insaturation(s) éthylénique(s) peuvent être tels que décrits précédemment pour l'agent de coulage, et en particulier des groupements (méth)acrylates.

De préférence, les monomères polymérisables par voie radicalaire sont des monomères dits réticulants. Ces monomères comportent au moins deux insaturations éthyléniques. Ils sont choisis de préférence parmi les composés di(méth)acrylates.

30 Les monomères mis en œuvre pour la polymérisation radicalaire en étape (iii) du procédé de l'invention sont plus particulièrement des monomères inorganiques, en particulier non siliconés.

La nature du ou des monomères est avantageusement choisie au regard de l'application envisagée pour les microparticules inorganiques, et en particulier au regard de la nature de la matrice polymérique au sein de laquelle les microparticules sont destinées à être mises en œuvre pour former un matériau composite.

5 Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, les monomères mis en œuvre en étape (iii) présentent une bonne affinité chimique avec la matrice polymérique, par exemple une matrice en polyoléfine (par exemple, de type polyéthylène (PE) ou polypropylène (PP)), au sein de laquelle les microparticules inorganiques modifiées en surface selon l'invention sont destinées à être incorporées.

10 L'« affinité chimique » entre la charge inorganique microparticulaire et la matrice polymérique s'apprécie plus particulièrement, au sens de l'invention, par l'aptitude de la charge inorganique à être incorporée/dispersée au sein de la matrice polymérique. Elle renvoie notamment aux propriétés d'adhésion interfaciale et de mouillabilité entre les microparticules et la matrice polymérique.

15 Cette affinité peut être appréciée par observation au microscope électronique à balayage (MEB) du composite obtenu par incorporation des microparticules inorganiques dans la matrice polymérique à l'état fondu, par exemple par l'estimation de la distance entre les particules inorganiques et la matrice organique polymérique. Une charge présentant une affinité chimique plus grande pour la matrice dans laquelle elle est dispersée impacte, à taux
20 de charge non modifiée équivalent, la viscosité du mélange à l'état fondu de la matrice polymérique et des charges. Elle permet en revanche une meilleure mouillabilité de la matrice fondue pour la surface de la charge, conséquence directe d'une meilleure affinité chimique, ce qui permet une meilleure dispersion de la charge dans la matrice polymérique.

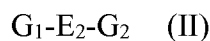
 Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, en particulier dans le cadre de la
25 mise en œuvre de la charge inorganique pour un composite à base de polyoléfine (PE et/ou PP par exemple), les monomères polymérisables par voie radicalaire mis en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent présenter une chaîne organique, en particulier une chaîne aliphatique saturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatome(s).

30 De préférence, les monomères mis en œuvre selon l'invention présentent une chaîne polyalkoxylée, et plus particulièrement une chaîne polyéthoxylée.

Une chaîne polyalkoxylée est une chaîne constituée d'unités alkoxyées, en particulier choisies parmi les unités éthoxylées, propoxylées et/ou butoxylées.

Par « unités propoxylées » et « unités butoxylées », on entend des unités éthoxylées porteuses sur l'un ou l'autre de leurs carbones, d'un radical méthyle ou éthyle respectivement. Une unité éthoxylée, notée EO, est une unité $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$.

Selon un mode de réalisation particulier, les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) mis en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent être de formule :



dans laquelle :

- G_1 et G_2 représentent des groupements à insaturation(s) éthylénique(s), en particulier choisis parmi des groupements (méth)acrylates, notamment des groupements méthacrylates ;

- E_2 représente un groupe organique, dont la nature est plus particulièrement choisie pour sa compatibilité avec la matrice polymérique dans laquelle les microparticules sont destinées à être incorporées.

De préférence, E_2 représente une chaîne aliphatique saturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatome(s), en particulier une chaîne polyalkoxylée, et plus particulièrement une chaîne polyéthoxylée.

De préférence, la chaîne polyéthoxylée est de type oligomère d'éthylène glycol, en particulier présentant une masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 6000 g.mol^{-1} , en particulier comprise entre 200 et 6000 g.mol^{-1} , de manière à permettre une bonne dissolution des monomères dans le CO_2 supercritique.

En particulier, le monomère à insaturation(s) éthylénique(s) peut répondre à la formule (III) suivante :



dans laquelle :

R_1 et R_2 représentent, indifféremment l'un de l'autre, H ou CH_3 ; et

n , représentant le nombre de motifs d'oxyde d'éthylène, est compris entre 2 et 35000, de préférence entre 2 et 10000.

Les monomères de formule (II), en particulier de formule (III), permettent de conduire à une couche polymérique en surface des microparticules inorganiques, formée essentiellement de motifs oxyde d'éthylène (éthylène glycol). Une telle couche présente

avantageusement une bonne affinité chimique avec des matrices polymériques aliphatiques, notamment de type PE et/ou PP.

De préférence, les monomères polymérisables mis en œuvre dans le procédé de l'invention sont choisis parmi les poly(éthylène glycol) di(méth)acrylate, en particulier les
5 oligo(éthylène glycol) di(méth)acrylate (MA(EO)_nMA), notamment comprenant de 2 à 10000 motifs éthylène glycol.

Il peut s'agir de préférence d'un mélange d'au moins deux monomères différents, tel qu'un mélange de diéthylène glycol di(méth)acrylate et d'oligo(éthylène glycol) di(méth)acrylate, par exemple un mélange de diéthylène glycol diméthacrylate et
10 d'oligo(éthylène glycol) diméthacrylate de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 6000 g.mol⁻¹, de préférence comprise entre 200 et 6000 g.mol⁻¹.

La quantité en monomère(s) mise en œuvre en étape (iii) est ajustée au regard de la longueur des chaînes polymériques souhaitées, autrement dit de l'épaisseur de la couche polymérique organique souhaitée en surface des microparticules inorganiques.

15 Typiquement, les monomères peuvent être mis en œuvre à raison de 0,1 à 5 % en poids, en particulier de 2 à 3 % en poids, par rapport à la masse totale des microparticules inorganiques.

L'homme du métier est à même d'ajuster les conditions opératoires pour opérer la polymérisation radicalaire en milieu CO₂ supercritique.

20 La polymérisation radicalaire dans le CO₂ supercritique peut être activée par la génération de radicaux libres. Ces radicaux libres peuvent être générés par décomposition thermique d'au moins un amorceur, encore appelé initiateur, de radicaux libres, soluble dans le CO₂ supercritique dans les conditions de température et pression de mise en œuvre.

Ainsi, la polymérisation radicalaire en étape (iii) dans le CO₂ supercritique est
25 initiée en présence d'un initiateur de radicaux libres.

Les amorceurs de radicaux libres, solubles dans le CO₂ supercritique, peuvent être plus particulièrement choisis parmi les initiateurs de type azo, les initiateurs de type peroxy et leurs mélanges.

A titre d'exemples d'initiateurs de type azo, on peut citer notamment l'azo-bis-
30 diméthylvaléronitrile, l'azo-bis-isobutyronitrile, l'azo-bis-méthylbutyronitrile et leurs mélanges.

Quant aux initiateurs de type peroxy, ils peuvent être choisis parmi le peroxyde de di-t-butyle, le peroxyde de t-butylcumyle, le peroxydipivalate de t-butyle, le peroxyde de lauryle, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxodicarbonate d'éthylhexyle, le peroxodicarbonate de diisopropyle, le 4-(t-butylperoxyperoxycarbonyl)-3-hexyl-6-7-(t-butylperoxycarbonyl)heptylcyclohexène, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxyneodécanoate de t-butyle, l'hydroperoxyde de t-butyle, le peroxyde de benzoyle et leurs mélanges.

Il peut s'agir par exemple de l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

De préférence, le ou lesdits initiateurs de radicaux libres sont mis en œuvre en une quantité comprise entre 0,5 et 1 % en poids, de préférence entre 5 et 10 % en poids, par rapport à la masse totale de monomères à insaturation(s) éthylénique(s).

De manière avantageuse, le ou lesdits initiateurs de radicaux libres sont mis en œuvre en excès, permettant ainsi de favoriser l'initiation de la polymérisation au niveau des agents de couplages greffés en surface des microparticules inorganiques, plutôt que la propagation des chaînes polymériques.

De tels amorceurs sont aptes à générer, en particulier par décomposition thermique, des radicaux primaires, permettant d'amorcer la réaction de polymérisation radicalaire.

Il convient, notamment dans le cadre de la mise en œuvre d'un initiateur thermo-activable, par exemple de type azo, de choisir la nature de l'amorceur de radicaux libres, au regard des conditions choisies de température du domaine CO₂ supercritique, de manière à contrôler le déclenchement de la polymérisation.

Ainsi, le milieu CO₂ supercritique du réacteur doit être porté à une température supérieure ou égale à la température de décomposition thermique de l'amorceur de radicaux libres, afin de permettre d'initier la réaction de polymérisation radicalaire.

A titre d'exemple, l'AIBN a une température de décomposition en radicaux de 70°C. Le domaine de CO₂ supercritique, dans lequel a lieu la réaction de polymérisation radicalaire, sera choisi en conséquence à une température au-delà de 70°C, pour assurer la décomposition thermique de l'AIBN et le déclenchement de la réaction de polymérisation radicalaire.

Le procédé de l'invention peut comprendre plus particulièrement, à l'issue de l'étape (ii) de fonctionnalisation des microparticules par l'agent de couplage, les étapes suivantes :

- abaisser la température du réacteur à une température strictement inférieure à la température de décomposition thermique de l'amorceur à radicaux libres ;
 - introduire le ou lesdits monomères à insaturation(s) éthylénique(s), le cas échéant véhiculé(s) dans un ou plusieurs solvant(s) organique(s), par exemple l'acétone, et ledit amorceur de radicaux libres ;
 - augmenter la température du réacteur, pour atteindre une valeur supérieure ou égale à la température de décomposition dudit amorceur en radicaux libres, pour initier la polymérisation radicalaire des monomères en surface desdits microparticules inorganiques ; et
 - maintenir le réacteur dans des conditions de température et de pression propices à la polymérisation radicalaire pendant une durée suffisante pour atteindre la longueur des chaînes polymériques souhaitée,
- le réacteur étant maintenu au cours de ces étapes dans des conditions de pression et de température dans le domaine supercritique du dioxyde de carbone.

En variante, il est possible d'ajouter les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) en mode semi-continu, l'ajout des monomères pouvant être réalisé sur une durée pouvant aller de plusieurs minutes à une heure.

De préférence, la réaction de polymérisation radicalaire est opérée dans des conditions de température comprise entre 70 et 85 °C, en particulier entre 75 et 82 °C, et plus particulièrement à environ 80°C.

La pression lors de la polymérisation radicalaire est maintenue de préférence à une valeur comprise entre 200 et 300 bar, en particulier d'environ 300 bar.

La durée de polymérisation dépend de l'épaisseur de la couche polymérique souhaitée en surface des microparticules inorganiques. Elle peut être typiquement comprise entre 15 min et 4 heures, en particulier d'environ 1 heure.

La polymérisation radicalaire peut être réalisée en présence d'au moins un agent de transfert de chaînes, permettant de réguler la masse moléculaire des chaînes produites lors de la polymérisation.

Comme agents de transfert de chaîne, on peut citer par exemple les composés mercaptans comprenant au moins quatre atomes de carbone, tels que le butylmercaptan, le n-octylmercaptan, le n-dodécylmercaptan, le tert-dodécylmercaptan.

Les produits non consommés et les sous-produits de la réaction de polymérisation peuvent, là encore, être avantageusement éliminés dans le CO₂ supercritique, et éventuellement recyclés.

Comme évoqué précédemment, l'étape (iii) de polymérisation radicalaire peut être avantageusement opérée à la suite de l'étape (ii) de fonctionnalisation par l'agent de couplage, sans retirer les microparticules traitées du réacteur.

(iv) Microparticules inorganiques modifiées en surface

Les microparticules inorganiques, modifiées en surface par la couche polymérique obtenue à l'issue de l'étape (iii) de polymérisation radicalaire, peuvent être purifiées par simple lavage dans du CO₂ supercritique propre, par exemple en faisant circuler du CO₂ supercritique dans le réacteur. Les microparticules inorganiques peuvent ainsi être récupérées en étape (iv) après une ou plusieurs étape(s) de lavage dans le CO₂ supercritique, puis dépressurisation du réacteur.

Là encore, la ou les étapes de lavage peuvent être avantageusement opérées à la suite des étapes (ii) et (iii), au sein du même réacteur.

Les microparticules inorganiques modifiées en surface peuvent être récupérées, sous forme sèche, par simple dépressurisation du réacteur. De fait, le procédé de l'invention ne requiert pas d'étapes de lavage et/ou de séchage annexes.

L'étape qui consiste à dépressuriser le réacteur consiste plus précisément à dépressuriser jusqu'à la pression atmosphérique et à évacuer le dioxyde de carbone, de préférence sous forme de gaz. Elle est avantageusement réalisée à une température qui permet d'assurer la transition de phase CO₂ supercritique vers CO₂ gaz, en évitant la phase liquide du CO₂. Cette étape est donc avantageusement réalisée à une température comprise entre 45 et 85 °C.

A l'issue de la réaction de polymérisation radicalaire, les microparticules inorganiques, par exemple les microsphères de silice, présentent en surface des chaînes

polymériques greffées de manière covalente, par l'intermédiaire de l'agent de couplage, aux microparticules.

Comme évoqué précédemment, à la différence des méthodes de fonctionnalisation des charges inorganiques par silanisation, la couche polymérique formée en surface des microparticules selon l'invention ne comporte aucune liaison -O-Si-O-.

On désigne plus particulièrement sous l'appellation « couche polymérique », l'ensemble des chaînes polymériques greffées de manière covalente à la surface de la charge microparticulaire par l'intermédiaire de l'agent de couplage.

Les microparticules modifiées en surface obtenues à l'issue du procédé de l'invention se présentent plus particulièrement sous une forme cœur/coquille, le cœur étant formé de la microparticule inorganique, notamment de la microsphère de silice, telle que mise en œuvre en étape (i) du procédé de l'invention, et la coquille formée de la couche polymérique externe formée en surface de la microparticule, obtenue à l'issue des étapes de traitement (ii) et (iii) du procédé de l'invention.

En particulier, la couche polymérique se présente sous la forme d'un réseau tridimensionnel, en particulier un réseau dense. La couche polymérique peut être réticulée.

De manière avantageuse, la couche polymérique formée en surface des microparticules présente une bonne homogénéité. L'homogénéité de la couche formée selon l'invention peut être vérifiée *via* l'analyse des microparticules obtenues après traitement avec une molécule métallifère. Plus particulièrement, les microparticules modifiées en surface selon l'invention peuvent être mises en présence, dans le CO₂ supercritique, avec une molécule métallifère soluble dans le CO₂ supercritique tel que, par exemple, une molécule de type β -dicétonate de cuivre. Cette molécule se déposera sur la couche polymérique greffée en surface des microparticules inorganiques. Une analyse élémentaire du cuivre, par exemple à l'aide d'une sonde de Castaing, permet de vérifier l'homogénéité du greffage.

L'épaisseur de la couche externe polymérique formée en surface des microparticules selon l'invention peut varier de 10 nm à 100 nm, en particulier de 20 à 80 nm.

Selon une variante de réalisation particulièrement préférée, comme évoqué précédemment, la couche polymérique en surface des microparticules inorganiques, en particulier des microsphères de silice, est à base de chaînes polyalkoxylées, de préférence de

chaînes de type oligo(éthylène glycol) présentant plus particulièrement une masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 7000 g.mol^{-1} , en particulier comprise entre 500 et 7000 g.mol^{-1} .

L'invention concerne ainsi, selon un autre de ses aspects, une microparticule
5 inorganique, en particulier de silice, et plus particulièrement une microsphère de silice creuse, revêtue en surface d'une couche polymérique à base de chaînes polyalkoxylées, de préférence polyéthoxylées, présentant plus particulièrement une masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 7000 g.mol^{-1} , en particulier comprise entre 500 et 7000 g.mol^{-1} , lesdites chaînes étant greffées de manière covalente à la surface de la
10 microparticule.

La couche polymérique en surface des microparticules inorganiques peut être plus particulièrement formée à plus de 10 % massique, en particulier à plus de 20 % massique d'unités éthoxylées.

Il peut s'agir en particulier d'une couche polymérique réticulée.
15

APPLICATION

Comme évoqué précédemment, les charges inorganiques modifiées en surface selon le procédé de l'invention se révèlent particulièrement avantageuses à titre de charges de renfort pour la préparation de matériaux composites.

20 Les matériaux, dits matériaux composites, comprennent, d'une manière générale, une matrice polymérique, dans laquelle sont dispersées des charges sous forme de particules de nature, forme et taille variées.

La présente invention se rapporte ainsi, selon un autre de ses aspects, à l'utilisation de microparticules inorganiques modifiées en surface telles qu'obtenues par le
25 procédé de l'invention ou telles que décrites précédemment, à titre de charges dans un matériau composite.

Elle concerne encore un matériau composite comprenant une matrice polymérique dans laquelle sont dispersées les microparticules inorganiques modifiées en surface selon l'invention.

30 Comme indiqué précédemment, les microparticules inorganiques mises en œuvre sont de préférence des microparticules de silice, et plus préférentiellement des microsphères de silice creuses.

La matrice polymérique du matériau composite peut être plus particulièrement de type polyoléfine, et notamment en PE et/ou PP.

Les matériaux composites selon l'invention peuvent être préparés par toute technique connue de l'homme du métier, par exemple par mélange de la charge à l'état de poudre dans une composition comprenant un ou plusieurs polymère(s) à l'état fondu. Les matériaux composites peuvent ensuite être mis en forme par extrusion, par moulage, par injection et/ou pultrusion, par thermoformage.

Le taux de charge du matériau composite en microparticules inorganiques modifiées en surface selon l'invention, peut être typiquement compris entre 5 et 60 % volumique, en particulier entre 30 et 50 % volumique.

Comme évoqué précédemment, la nature de la couche polymérique formée en surface des microparticules inorganiques de l'invention est préférentiellement choisie de manière à présenter une affinité chimique avec la matrice polymérique au sein de laquelle la charge est dispersée pour former le matériau composite.

Le traitement de modification de surface de la charge micrométrique permet avantageusement d'améliorer les propriétés d'interface entre les microparticules et la matrice polymérique, et impacte directement sur les performances mécaniques du matériau composite, telles que les performances d'élongation à la rupture du matériau.

De manière avantageuse, les charges inorganiques micrométriques, en particulier de silice, modifiées en surface selon l'invention par une couche organique à base de chaînes polyalkoxylées, de préférence polyéthoxylées, peuvent être mises en œuvre à titre de charges pour un matériau composite dont la matrice polymérique est de type polyoléfine(s), en particulier de type PE et/ou PP.

Le traitement de modification de surface selon l'invention de la charge inorganique micrométrique, par exemple de silice creuse, s'avère particulièrement avantageux pour accroître les performances du matériau composite.

Comme illustré dans les exemples qui suivent, la mise en œuvre des charges micrométriques modifiées en surface selon l'invention permet d'accroître significativement les performances mécaniques du matériau composite, notamment en termes de performances d'élongation à la rupture.

Les matériaux composites obtenus selon l'invention ont de multiples applications. Les structures composites peuvent ainsi être employées dans de nombreux domaines, par exemple pour l'automobile.

5 L'invention va maintenant être décrite au moyen des exemples suivants, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

10

EXEMPLE 1

1.1. Préparation des microbilles de silice fonctionnalisées par un agent de couplage

15 Déshydratation de surface

100 g de billes micrométriques de silice creuse, commercialisées sous le grade « IM30k » par la Société 3M, sont déposées dans le panier en inox d'un réacteur approprié pour travailler avec du CO₂ à l'état supercritique, de volume 1 litre.

20 La charge de silice présente une distribution granulométrique log normale, obtenue par granulométrie laser, d(0.1)=10.5 µm ; d(0.5)=15,9 µm, d(0.96)=24.0 µm.

Le réacteur est fermé, chargé avec du CO₂ liquide, puis chauffé à 80 °C pour passer dans le domaine supercritique du CO₂ (80°C ; 300 bar). La vanne du réacteur est ouverte cinq fois pour décompresser, tout en restant dans le domaine supercritique (80°C ; 200 bar) (dépressurisation). Cette action permet de « sécher » la surface des microbilles de silice.

25

En remarque, dans le cas d'un réacteur industriel chargé directement par du CO₂ à l'état supercritique, un simple balayage de CO₂, par exemple à 80°C, 200 bars, suffit. Le CO₂ supercritique chargé en eau peut ensuite être véhiculé jusqu'à un séparateur, où le CO₂ passe à l'état subcritique, par exemple dans les conditions 40°C, 50 bar, l'eau étant ainsi récupérée.

30

Greffage covalent d'un agent de couplage

Un mélange de 1,5 g de 2-isocyanateéthyle de méthacrylate et de 0,5 g de diazabicyclooctane (DABCO) dans 5 grammes d'acétone, est introduit dans le réacteur.

Les conditions de température et de pression du réacteur sont 80°C, 300 bar. La
5 durée du traitement est d'une heure.

Pour remarque, il est possible de réduire la durée de cette étape, par exemple à une durée de 15 minutes voire même inférieure à 15 minutes.

Egalement, il est possible de diminuer les conditions de pression jusqu'à 100
10 bar. Une pression plus élevée permet avantageusement d'accroître la densité du CO₂ à l'état supercritique afin d'augmenter le flux de molécules à greffer, et ainsi réduire la durée du traitement de greffage.

Dans un réacteur industriel, les molécules n'ayant pas réagi (isocyanate en excès, DABCO et acétone) peuvent être transportées dans le CO₂ supercritique, et éventuellement
15 récupérées, par exemple au niveau d'un séparateur, et recyclées, par exemple pour leur mise en œuvre au niveau d'un autre réacteur.

Alternativement, le 2-isocyanateéthyle de méthacrylate peut être remplacé l'isocyanate d'allyle.

A l'issue de ce traitement, les billes de silice présentent en surface des
20 groupements à insaturation éthylénique, greffés de manière covalente à la surface des billes de silice par l'intermédiaire de fonctions uréthane formées par réaction entre les hydroxyles de surface des microbilles de silice et la fonction isocyanate de l'agent de couplage.

De l'ordre de 10 à 20 % des fonctions silanols sont ainsi fonctionnalisées par l'agent de couplage.

25

1.2. Polymérisation radicalaire en surface des microbilles de silice

On fait ensuite passer dans le réacteur du CO₂ supercritique propre ; la température du réacteur est réduite à 65°C, sa pression est de 300 bar.

Est ensuite introduit, dans le réacteur, un mélange composé de 1,5 g de
30 poly(éthylène)glycol ($M_w=550 \text{ g.mol}^{-1}$) diméthylacrylate, de 0,6 g de di(éthylène glycol) diméthacrylate, de 0,5 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et 1 g d'acétone.

La température du réacteur est ensuite augmentée jusqu'à 80 °C. Le réacteur est maintenu dans les conditions de 80°C et 300 bar pendant une heure.

1.3. Récupération des microbilles de silice modifiées en surface

5 On fait ensuite passer 3 litres de CO₂ supercritique propre dans le réacteur. On dépressurise et on récupère les microbilles sèches et propres.

10

EXEMPLE 2

Mise en œuvre des microbilles de silice modifiées en surface dans une matrice polymérique

15 2.1. Influence du traitement de surface des microbilles de silice sur l'élongation à la rupture d'un matériau PE

Les microbilles de silice présentant en surface une couche polymérique à base de chaînes polyéthoxylées (PEG), préparées selon l'exemple 1, sont introduites dans une masse de polyéthylène PE basse densité (AlfaAesarTM A10239) à raison de 30% volumique.

20 Dans un premier temps, les microsphères modifiées et le PE sous forme de poudre de 500 µm sont mélangés en voie sèche pendant une heure dans un agitateur Turbula[®]. Le mélange est ensuite introduit dans une micro-extrudeuse bi-vis chauffée à 140°C ; une vitesse de rotation de 120 tours/minute est appliquée aux vis. Des extrudats de diamètre 2 mm sont alors formés. Ils sont découpés en granulés de longueur 1 cm puis

25 réintroduits une seconde fois dans l'extrudeuse pour garantir une bonne homogénéité du matériau composite (compound) Les granulés homogènes du composite PE/microsphères sont alors placés dans un moule cylindrique (diamètre de 100 mm) en aluminium. Le moule est placé dans une presse à plateaux chauffants (type presse CarverTM). La température est montée à 140°C, une fois le PE complètement fondu ; le moule est refermé et une pression

30 de 6 tonnes est appliquée sur le moule. La pression est alors maintenue jusqu'à ce que le moule retourne à température ambiante. Des éprouvettes du type Haltère 1A (e=4mm, l=10mm, L₀=50mm) sont alors extraites à l'emporte-pièce de la plaque cylindrique.

Les essais de traction sont réalisés sur les éprouvettes à une vitesse de déformation de 2 %/s.

A titre de comparaison, des essais sont réalisés sur des éprouvettes en PE non chargé et sur des éprouvettes en PE chargé en microbilles de silice n'ayant pas subi de traitement de surface.

Les essais de traction sont réalisés sur une machine à tester universelle INSTRON®. La déformation est mesurée à partir du suivi du déplacement de la traverse de la machine de traction.

Le module d'élasticité en traction est exprimé en MPa ; il est mesuré en calculant le coefficient directeur de la partie linéaire de la courbe contrainte/déformation. La contrainte est calculée grâce à la formule suivante :

$$\sigma = F/S_0$$

avec F la force mesurée et S_0 la surface initiale de l'éprouvette.

La contrainte maximale est directement lue sur la courbe contrainte/déformation.

Les résultats obtenus en termes de module d'élasticité (E) et d'élongation à la rupture, sont rassemblés dans le tableau 1 suivant.

Echantillons testés	PE	PE + microbilles de silice	PE + microbilles de silice modifiées en surface selon l'exemple 1
Module élastique E (MPa)	210	365	370
Contrainte maximale (MPa)	12,8	12,7	15,2

TABLEAU 1

20

Ainsi, il est possible, en chargeant le polyéthylène avec des microbilles de silice modifiées en surface selon l'invention par une couche polymérique à base de chaînes polyéthoxylées, d'accroître la contrainte maximale atteignable par le matériau composite d'environ 20%, comparativement à la mise en œuvre de microbilles de silice non modifiées en surface.

25

2.2. Influence du traitement de surface des microbilles de silice sur l'élongation à la rupture d'un matériau PP

Dans cet exemple, les éprouvettes sont fabriquées en matériau composite en polypropylène (PP) (DaplenTM EG066AI), chargé à 30% volumique avec des microbilles de silice modifiées en surface selon l'invention, préparées en exemple 1. Un compoundage homogène du composite est réalisé dans une extrudeuse bi-vis à 175°C. Les extrudats sont alors découpés en granulés dans un granulateur à lame. Les éprouvettes de type 1A sont alors fabriquées par injection dans une presse à injection de la société Billion (190°C).

A titre de comparaison, des essais sont réalisés sur des éprouvettes en PP non chargé et sur des éprouvettes en PP chargé en microbilles de silice n'ayant pas subi de traitement de surface.

Les résultats en termes de module élastique et de contrainte maximale, obtenus comme décrit en exemple 2.1. précité, sont rassemblés dans le tableau 2 suivant.

Echantillons testés	PP	PP + microbilles de silice	PP + microbilles de silice modifiées en surface PEG selon l'exemple 1
Module élastique E (MPa)	1130	1920	1900
Contrainte maximale (MPa)	16,7	9.0	14.0

TABLEAU 2

De même, les performances de contrainte maximales du matériau composite selon l'invention, incorporant des microbilles de silice modifiées en surface selon l'invention, sont plus élevées que dans le cadre de la mise en œuvre de microbilles de silice non modifiées en surface.

EXEMPLE 3

Les performances en termes d'amélioration des propriétés de contrainte maximale obtenues avec le matériau composite selon l'invention préparé selon l'exemple 2 précédent, référencé dans le tableau 3 ci-dessous "PP/μS-PEG", sont comparées à celles obtenues avec divers matériaux composites décrits dans la littérature.

La composition des matériaux composites testés à titre de comparatifs sont les suivants :

- matériau composite "PP-POEgMAH / μ S-APS" préparé selon Liu *et al.* [5] :

- Matrice : PP
- Charges : microsphères de verre creuses (μ S) (S60HS – 3M, diamètre moyen de 30 μ m)
- Modification de la surface des microsphères : aminopropylthiéthoxysilane (APS)
- Taux de charge : 30% vol.

- matériau composite "PP / μ S-TMSM" préparé selon Çelebi *et al.* [6]:

- Matrice : PP
- Charges : microsphères de verre creuses (μ S) (iM16K – 3M)
- Modification de la surface des microsphères : 3-(triméthoxysilylpropyl méthacrylate silane (TMSM)
- Taux de charge : 20% wt (~30% vol)

- matériau composite "PP / μ S-Fusabond" préparé selon BĚHÁLEK *et al.* [7] :

- Matrice : PP
- Charges : microsphères de verre creuses (μ S) (iM30K – 3M)
- Modification de la surface des microsphères : Fusabond P353
- Taux de charge : 20% wt (~30% vol)

Les résultats en termes d'amélioration de la limite d'élasticité (σ_y) et du module d'élasticité (module de Young, E), liée à l'incorporation des charges de silice modifiées, sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous.

Echantillons testés	$\sigma_{y,composite}/\sigma_{y,brut}$	$E_{composite}/E_{brut}$
PP-POEgMAH / μS-APS	0,64	1
PP / μS-TMSM	0,61	1,46
PP / μS-Fusabond	0,65	1,44
PP / μS-PEG	0,82	1,68

TABLEAU 3

$\sigma_{y,composite}$: limite d'élasticité du matériau composite ; $\sigma_{y,brut}$: limite d'élasticité de la matrice polymérique PP ;

$E_{\text{composite}}$: module d'élasticité du matériau composite ; E_{brut} : module d'élasticité de la matrice polymérique PP

Ces résultats montrent que l'incorporation des charges de silice microporeuses modifiées en surface selon l'invention permet d'accéder à un matériau composite présentant des performances en termes de contrainte maximale admissible significativement améliorée.

Références

[1] Gelest, « Silanes and surfaces : hydrophobicity, hydrophilicity and coupling agents » ;

[2] Eva Loste *et al.*, Adv. Mater. 2004, 16, No. 8, 739-744 ;

[3] Haldorai *et al.*, J. of Supercritical Fluids 71 (2012) 45-63) ;

[4] Wang *et al.*, J. of Supercritical Fluids 28 (2004) 85-99 ;

[5] Liu *et al.*, J. of Macromolecular Science, part B, 51(7), 1449-1462 ;

[6] Çelebi *et al.*, Anadolu Üniversitesi Bilim Ve Tecknoloji Dergisi A-Uygulamali Bilimler ve Mühendislik, 18(3), 746-753 ;

[7] BĚHÁLEK *et al.*, Key Engineering Materials, Vol. 669 (2016) pp 3-10.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour modifier en surface des microparticules inorganiques, opéré en milieu CO₂ supercritique, mettant en œuvre au moins les étapes consistant en :

5 (i) disposer de microparticules inorganiques présentant en surface des fonctions hydroxyles réactives ;

(ii) fonctionnaliser en surface lesdites microparticules par greffage covalent, opéré dans le CO₂ supercritique, d'un composé, dit agent de couplage, soluble dans le CO₂ supercritique, porteur d'au moins une fonction apte à interagir avec une fonction
10 hydroxyle pour former une liaison covalente, et d'au moins un groupement à insaturation(s) éthylénique(s), polymérisable par voie radicalaire ;

(iii) mettre en présence, en milieu CO₂ supercritique, lesdites microparticules fonctionnalisées en surface, obtenues à l'issue de l'étape (ii), avec au moins un monomère à insaturation(s) éthylénique(s), soluble dans le CO₂ supercritique et polymérisable par
15 voie radicalaire, dans des conditions propices à la polymérisation radicalaire dudit monomère en surface desdites microparticules ; et

(iv) récupérer les microparticules inorganiques recouvertes en surface de la couche polymérique obtenue à l'issue de l'étape (iii).

2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel lesdites
20 microparticules inorganiques sont des microparticules de silice, en particulier des microsphères de silice, et plus particulièrement des microsphères de silice creuses.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel lesdites microparticules inorganiques présentent une taille moyenne supérieure ou égale à 1 µm, en particulier comprise entre 1 µm et 100 µm, notamment entre 5 µm et 50 µm et plus particulièrement
25 entre 10 µm et 30 µm.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les microparticules inorganiques présentant en surface des fonctions hydroxyles réactives sont obtenues à l'issue d'un traitement de déshydratation de surface opéré dans le CO₂ supercritique.

30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le greffage covalent en étape (ii) est opéré par formation d'une liaison covalente de type uréthane ou ester, de préférence par formation d'une liaison covalente de type

uréthane par réaction d'une fonction hydroxyle en surface des microparticules inorganiques avec une fonction isocyanate portée par ledit agent de couplage.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le groupement à insaturation(s) éthylénique(s) de l'agent de couplage mis en œuvre en étape (ii) est choisi parmi les groupements acrylate, méthacrylate, allylique et vinylique, en particulier est un groupement (méth)acrylate ou allylique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'agent de couplage est de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- F est une fonction apte à réagir avec une fonction hydroxyle présente en surface de la charge inorganique, pour former une liaison covalente, par exemple F est une fonction isocyanate ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) ;

- G est un groupement à insaturation(s) éthylénique(s), par exemple un groupement (méth)acrylate ou allylique ; et

- E_1 est un groupe espaceur organique, en particulier E_1 représente une liaison simple ou un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, de préférence de 1 à 2 atomes de carbone, notamment un groupe éthylène.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le greffage covalent de l'agent de couplage en surface des microparticules inorganiques est opéré à une température comprise entre 32 et 100 °C, en particulier entre 50 et 85 °C, et notamment à une pression comprise entre 80 et 350 bar, en particulier entre 200 et 300 bar.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les monomères polymérisables par voie radicalaire mis en œuvre en étape (iii) présentent au moins deux groupements à insaturation(s) éthylénique(s), en particulier (méth)acrylates, lesdits monomères étant plus particulièrement choisis parmi les composés di(méth)acrylates.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les monomères mis en œuvre en étape (iii) présentent une chaîne polyalkoxylée, en particulier une chaîne polyéthoxylée, notamment de type oligomère d'éthylène glycol, lesdits oligomères présentant plus particulièrement une masse moléculaire moyenne en

poids inférieure ou égale à 6000 g. mol⁻¹, de préférence comprise entre 200 et 6000 g.mol⁻¹.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les monomères mis en œuvre en étape (iii) sont de formule (II) :



dans laquelle :

- G₁ et G₂ représentent des groupements à insaturation(s) éthylénique(s), en particulier choisis parmi des groupements (méth)acrylates, notamment des groupements méthacrylates ; et

10 - E₂ représente un groupe organique, en particulier une chaîne polyalkoxylée, notamment telle que définie en revendication 10.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou lesdits monomères sont choisis parmi les poly(éthylène glycol) di(méth)acrylate, en particulier les oligo(éthylène glycol) di(méth)acrylate, notamment
15 comprenant de 2 à 10000 motifs éthylène glycol, et en particulier un mélange de diéthylène glycol di(méth)acrylate et d'oligo(éthylène glycol) di(méth)acrylate.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la polymérisation radicalaire est initiée en étape (iii) dans le CO₂ supercritique en présence d'un initiateur de radicaux libres, en particulier choisi parmi les initiateurs de
20 type azo, les initiateurs de type peroxy et leurs mélanges.

14. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel ledit initiateur de type azo est choisi parmi l'azo-bis-diméthylvaléronitrile, l'azo-bis-isobutyronitrile, l'azo-bis-méthylbutyronitrile et leurs mélanges ; et ledit initiateur de type peroxy est choisi
25 parmi le peroxyde de di-t-butyle, le peroxyde de t-butylcumyle, le peroxyde de t-butyle, le peroxyde de lauryle, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxydicarbonate d'éthylhexyle, le peroxydicarbonate de diisopropyle, le 4-(t-butylperoxyperoxycarbonyl)-3-hexyl-6-7-(t-butylperoxycarbonyl)heptylcyclohexène, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxyneodécanoate de t-butyle, l'hydroperoxyde de t-butyle, le peroxyde de benzoyle et leurs mélanges.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la réaction de polymérisation radicalaire en étape (iii) est opérée dans le CO₂ supercritique à une température comprise entre 70 et 85 °C, en particulier entre 75 et

82 °C et plus particulièrement à environ 80 °C, notamment à une pression comprise entre 200 et 300 bar, en particulier d'environ 300 bar.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les étapes (i) à (iii) sont opérées successivement au sein d'un même réacteur, sans
5 ôter les microparticules inorganiques du réacteur.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lesdites particules sont récupérées en étape (iv) après une ou plusieurs étapes de lavage dans le CO₂ supercritique, puis dépressurisation du réacteur.

18. Microparticule inorganique présentant un taille moyenne supérieure ou
10 égale à 1 µm et revêtue en surface d'une couche polymérique, ladite microparticule étant obtenue selon le procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

19. Microparticule inorganique, en particulier de silice, et plus particulièrement microsphère de silice creuse, revêtue en surface d'une couche polymérique à base de chaînes polyalkoxylées, de préférence polyéthoxylées, présentant
15 plus particulièrement une masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 7000 g.mol⁻¹, en particulier comprise entre 500 et 7000 g.mol⁻¹, lesdites chaînes étant greffées de manière covalente à la surface de ladite microparticule.

20. Utilisation des microparticules inorganiques modifiées en surface telles que définies en revendication 18 ou 19, à titre de charges pour la préparation d'un
20 matériau composite.

21. Utilisation selon la revendication 20, de microparticules telles qu'obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 ou telles que définies selon la revendication 19, à titre de charges pour la préparation d'un matériau composite présentant une matrice polymérique de type polyoléfine(s), en particulier de
25 polyéthylène (PE) et/ou polypropylène (PP).

22. Matériau composite comprenant une matrice polymérique, en particulier de type polyoléfine(s), dans laquelle sont dispersées des microparticules inorganiques, en particulier de silice, modifiées en surface, telles que définies en revendication 18 ou 19.

23. Matériau composite selon la revendication précédente, dont la matrice polymérique est de type polyoléfine(s), en particulier de type polyéthylène (PE) et/ou
30 polypropylène (PP) ; et les microparticules inorganiques modifiées en surface, en

particulier de silice, sont telles qu'obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, ou telles que définies selon la revendication 19.

24. Matériau composite selon la revendication 22 ou 23, ledit matériau présentant un taux de charge en microparticules inorganiques compris entre 5 et 60 % volumique, en particulier entre 30 et 50 % volumique.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/067532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J 13/18</i> (2006.01)i; <i>B01J 13/22</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/00</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J; C08J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	HALDORAI YUVARAJ ET AL. "Synthesis of polymer-inorganic filler nanocomposites in supercritical CO ₂ " <i>THE JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS</i> , Vol. 71, 28 July 2012 (2012-07-28), pages 45-63 DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2012.07.007 ISSN: 0896-8446, XP028941999	18,19,22-24		
A	page 55 - page 59	1-17		
X	Elodie Bourgeat-Lami ET AL. "Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media" <i>Colloid Interface Sci.</i> , 15 February 1999 (1999-02-15), Retrieved from the Internet: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979798959392/pdf?md5=bee17110a3d5766ed427b07a81827a77&pid=1-s2.0-S0021979798959392-main.pdf [retrieved on 2019-02-18] XP055562629 page 282; figure 1(d)	18-24		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
10 September 2019		17 September 2019		
Name and mailing address of the ISA/EP		Authorized officer		
European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Mc Donnell, Shane		
		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/067532

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EUN JU PARK ET AL. "PMMA Encapsulated Silica Particles by Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide" <i>MACROMOLECULAR SYMPOSIA.</i> , DE, Vol. 249-250, No. 1, 28 March 2007 (2007-03-28), pages 196-201 DOI: 10.1002/masy.200750332 ISSN: 1022-1360, XP055558073 page 197 - page 198	18
X	KYUNG MIN DO ET AL. "Synthesis of polystyrene/SiO ₂ composite microparticles by dispersion polymerization in supercritical fluid" <i>COLLOID & POLYMER SCIENCE</i> , DE, Vol. 286, No. 11, 17 June 2008 (2008-06-17), pages 1343-1348 DOI: 10.1007/s00396-008-1892-0 ISSN: 0303-402X, XP055558068 page 1343 - page 1344	18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2019/067532

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J13/18 B01J13/22 C08J5/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J C08J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	HALDORAI YUVARAJ ET AL: "Synthesis of polymer-inorganic filler nanocomposites in supercritical CO ₂ ", THE JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS, vol. 71, 28 juillet 2012 (2012-07-28), pages 45-63, XP028941999, ISSN: 0896-8446, DOI: 10.1016/J.SUPFLU.2012.07.007	18,19, 22-24
A	page 55 - page 59 ----- -/--	1-17
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
10 septembre 2019	17/09/2019	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Mc Donnell, Shane

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	Elodie Bourgeat-Lami ET AL: "Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media", Colloid Interface Sci, 15 février 1999 (1999-02-15), XP055562629, Extrait de l'Internet: URL:https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979798959392/pdf?md5=bee17110a3d5766ed427b07a81827a77&pid=1-s2.0-S0021979798959392-main.pdf [extrait le 2019-02-18] page 282; figure 1(d) -----	18-24
X	EUN JU PARK ET AL: "PMMA Encapsulated Silica Particles by Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide", MACROMOLECULAR SYMPOSIA., vol. 249-250, no. 1, 28 mars 2007 (2007-03-28), pages 196-201, XP055558073, DE ISSN: 1022-1360, DOI: 10.1002/masy.200750332 page 197 - page 198 -----	18
X	KYUNG MIN DO ET AL: "Synthesis of polystyrene/SiO₂ composite microparticles by dispersion polymerization in supercritical fluid", COLLOID & POLYMER SCIENCE, vol. 286, no. 11, 17 juin 2008 (2008-06-17), pages 1343-1348, XP055558068, DE ISSN: 0303-402X, DOI: 10.1007/s00396-008-1892-0 page 1343 - page 1344 -----	18