

**(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
12 octobre 2006 (12.10.2006)**

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/106277 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 293/00 (2006.01) *C09J 153/00* (2006.01)
C08F 8/44 (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/050321

(22) Date de dépôt international : 10 avril 2006 (10.04.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05 50916 8 avril 2005 (08.04.2005) FR

(71) **Déposant** (*pour tous les États désignés sauf US*) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 4/8, Cours Michelet,

ARRONVILLE TRAVEL (FRANCE), 44-8, Route Nationale,
F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **PASSADE BOUPAT, Nicolas** [FR/FR]; Résidence Hermès III, 5, Rue D'isly, F-64000 Pau (FR). **GUERRET, Olivier** [FR/FR]; 9 rue des Roches, F-69890 La Tour de Salvagny (FR). **MAGNET, Stéphanie** [FR/FR]; Maison Cabet, F-64370 Morlanne (FR). **GERARD, Pierre** [FR/FR]; 8, Rue Des Magnolias, F-64230 Penguin (FR).

(74) **Mandataire :** DU BOISBAUDRY, Dominique; BREVALEX, 3, Rue Du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(84) **États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

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

(54) Title: ADAPTABLE BLOCK COPOLYMER WITH ACID FUNCTIONS AND ADHESIVE COMPOSITION AND THERMOPLASTIC CONTAINING SAME

(54) Titre : COPOLYMER SEQUENCE A FONCTIONS ACIDES MODULABLE ET COMPOSITION ADHESIVE ET THERMOPLASTIQUE LE CONTENANT

(57) Abstract: The invention concerns a linear ethylene copolymer, comprising: at least a first sequence A having a glass transition temperature higher than 20 °C; at least a second sequence B having a glass transition temperature less than 15 °C; at least a third sequence C having a glass transition temperature higher than 20 °C; said first sequence A and third sequence C being identical or different, and at least one of them comprising at least one monomer unit including at least a -CO₂H and/or carboxylate-COO function. Said copolymer is used in adhesive compositions and thermoplastic compositions.

WO 2006/106277 A2

(57) Abrégé : L'invention a trait à un copolymère séquencé, éthylénique, linéaire comprenant : - au moins une première séquence A 5 présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C ; - au moins une deuxième séquence B présentant une température de transition vitreuse inférieure à 15°C ; 10 - au moins une troisième séquence C présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C ; ladite première séquence A et troisième séquence C étant identiques ou différentes et l'une au moins 15 d'entre elles comprenant au moins un motif monomère comprenant au moins une fonction -CO2H et/ou - carboxylate -COO . Utilisation de ce copolymère dans des compositions adhésives et des compositions 20 thermoplastiques.

**COPOLYMER SEQUENCE A FONCTIONS ACIDES MODULABLE ET
COMPOSITION ADHESIVE ET THERMOPLASTIQUE LE CONTENANT**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à des copolymères séquencés modulables utilisables, en particulier dans des compositions adhésives, telles que des compositions adhésives thermofusibles sensibles à la pression (connues également sous l'abréviation HMPSA), et dans des compositions thermoplastiques.

Généralement, les compositions adhésives, telles que les compositions thermofusibles sensibles à la pression, utilisées notamment dans les applications bandes et étiquettes adhésives doivent présenter un compromis de propriétés entre leur mise en œuvre (stabilité thermique, niveau de viscosité...) et leurs propriétés physiques (adhésion, cohésion et tenue en température...). Il en est généralement de même pour les compositions thermoplastiques.

Il est connu, dans le domaine des polymères, que l'addition de monomères tels que l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, permet de bénéficier d'un effet ionomère, par neutralisation des fonctions acides par une base, et de contrôler ainsi les propriétés physiques du polymère telles que le niveau de module du polymère et la résistance en température.

Jusqu'à présent, les polymères de la sorte présentent des caractéristiques, qui les rendent difficilement incorporables dans des compositions adhésives, notamment des compositions adhésives

thermofusibles sensibles à la pression, du fait de leur incompatibilité avec les ingrédients communément utilisés dans ces compositions, telles les résines tackifiantes, les huiles.

5 Il existe donc un véritable besoin pour de nouveaux polymères dont les propriétés physiques (telles que les propriétés mécaniques, thermomécaniques, rhéologiques) puissent être modulées par simple neutralisation de fonctions acides, et qui 10 puissent être incorporées aisément dans des compositions adhésives ou thermoplastiques, sans avoir recours à des grades de polymères pour accéder aux propriétés physiques souhaitées en vue d'une utilisation donnée.

15 **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Ainsi, l'invention a trait, selon un premier objet, à un copolymère séquencé, éthylénique, linéaire comprenant :

20 - au moins une première séquence A présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C, de préférence, supérieure à 60°C ;
- au moins une deuxième séquence B présentant une température de transition vitreuse inférieure à 15°C, de préférence, inférieure à -30°C ;
25 - au moins une troisième séquence C présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C, de préférence supérieure à 60°C ;
ladite première séquence A et troisième séquence C étant identiques ou différentes et l'une au moins 30 d'entre elles comprenant au moins un motif monomère

comportant au moins une fonction $-CO_2H$ et/ou carboxylate $-COO^-$.

De tels copolymères sont particulièrement 5 avantageux, dans le sens où il est aisément envisageable avec ceux-ci de moduler leurs propriétés physiques, telles que les propriétés thermomécaniques et les propriétés rhéologiques, en contrôlant le degré de neutralisation des fonctions $-CO_2H$.

10 Ainsi, à partir d'un copolymère tel que défini ci-dessus, il est possible en neutralisant tout ou partie des fonctions acides $-CO_2H$ d'augmenter le module élastique de cisaillement ainsi que sa résistance à la température en lui donnant plus de 15 cohésion. En effet, avec l'ionisation des copolymères, leur température de transition vitreuse augmente, et les interactions ioniques permettent de créer des ponts électrostatiques entre les chaînes de polymère ce qui influe sur leur tenue mécanique.

20 A partir des copolymères de l'invention, il est possible également en neutralisant tout ou partie des fonctions acides $-CO_2H$ de contrôler la viscosité à l'état fondu et ainsi d'augmenter sélectivement la viscosité à faible gradient de cisaillement (pour une 25 meilleure résistance au fluage, par exemple) tout en ayant une augmentation beaucoup plus modérée de la viscosité pour de forts gradients de cisaillement. De ce fait, les copolymères de l'invention se révèlent particulièrement intéressants pour des formulations 30 comprenant un solvant, car la maîtrise de la viscosité dans ces formulations peut y être cruciale (notamment,

par exemple, pour maintenir des particules solides en suspension stable).

Il est ainsi possible, à l'aide d'un unique grade de copolymère de l'invention, de voir ses 5 propriétés s'adapter à un domaine d'application donné en ayant recours à une neutralisation judicieuse.

De plus, de part leurs propriétés intrinsèques (notamment, les températures de transition vitreuse des séquences), les copolymères peuvent être 10 aisément incorporés avec d'autres ingrédients rencontrés couramment dans les compositions adhésives et thermoplastiques.

Les copolymères de l'invention sont des copolymères éthyléniques séquencés linéaires.

15 Par copolymère éthylénique, on entend un copolymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

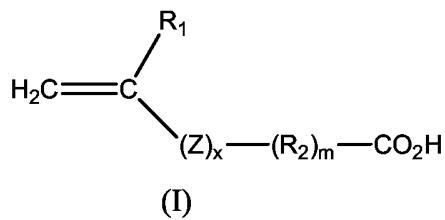
Par copolymère séquencé, on entend un copolymère comprenant plusieurs séquences successives 20 distinctes (en l'occurrence, dans notre cas, au minimum trois), c'est-à-dire de natures chimiques différentes.

Les copolymères de l'invention sont des polymères à structure linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou 25 autre. Notamment, tous les monomères employés pour préparer un polymère linéaire sont monofonctionnels, c'est-à-dire n'ont qu'une seule fonction polymérisable. Les amorceurs de polymérisation peuvent, quant à eux, 30 être monofonctionnels ou difonctionnels.

Selon l'invention, les copolymères comprennent respectivement une première séquence A et une troisième séquence C, identiques ou différentes, présentant toutes deux respectivement une température de transition vitreuse supérieure à 20°C, l'une au moins de ses séquences comprenant au moins un motif monomère comprenant au moins une fonction $-CO_2H$ et/ou $-COO^-$. Généralement, ces unités monomères sont comprises dans la séquence donnée en une teneur allant de 0,5 à 99% molaire, de préférence, de 3 à 30%, de préférence encore de 3 à 20% molaire. Cela signifie que ces séquences sont généralement issues de plusieurs types de monomères différents et sont ainsi constituées d'un copolymère, ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné ou à gradient ; la répartition des monomères au sein de chaque séquence peut donc être aléatoire ou contrôlée selon la nature et/ou la réactivité des monomères et/ou le procédé de préparation employé.

On précise que par motif monomère, on entend, au sens de l'invention, un motif issu directement d'un monomère après polymérisation de celui-ci.

Dans ladite séquence A et/ou C, les monomères donnant lieu, après polymérisation, à des motifs monomères comprenant au moins une fonction $-CO_2H$, susceptibles d'être utilisés peuvent être choisis parmi les monomères répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, de type C_pH_{2p+1} , avec p étant un entier allant de 1 à 12 ;

- Z est un groupe divalent choisi parmi -COO-, -CONH-, -CONCH₃-, -OCO- ou -O-; de préférence -COO- et -CONH-;

10 - x est un entier égal à 0 ou 1, de préférence 1 ;

15 - R_2 est un groupe divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone et pouvant comprendre de 1 à 30 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P ;

- m est un entier égal à 0 ou 1.

Avantageusement, dans la formule (I), R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, x est égal à 0 et m est égal à 0.

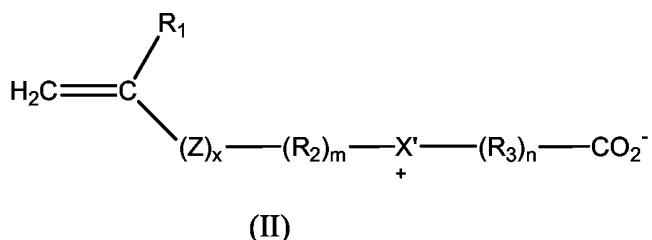
Dans le groupe R_2 , le ou les hétéroatomes, quand ils sont présents, peuvent être intercalés dans la chaîne dudit groupe R_2 , ou bien ledit groupe R_2 peut être substitué par un ou plusieurs groupes les comprenant tels qu'un groupe hydroxy ou amino (NH_2 , NHR' ou $NR'R''$ avec R' et R'' , identiques ou différents, représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{22} , notamment un groupe méthyle ou éthyle).

Notamment R₂ peut être :

- un groupe alkylène tel qu'un groupe méthylène, éthylène, propylène, n-butylène, isobutylène, tertiobutylène, n-hexylène, n-octylène, 5 n-dodécylène, n-octadécylène, n-tétradécylène, n-docosanylène;
 - un groupe phénylène -C₆H₄- (ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un groupe alkyle en C₁-C₁₂ comprenant éventuellement de 1 à 8 hétéroatomes 10 choisis parmi O, N, S, et P; ou bien un groupe benzylène -C₆H₄-CH₂- éventuellement substitué, par un groupe alkyle en C₁-C₁₂ comprenant éventuellement de 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P;
 - un groupe de formule -CH₂-CHOH-, 15 -CH₂-CH₂-CHOH-, -CH₂-CH₂-CH(NH₂)-, -CH₂-CH(NH₂)-, -CH₂-CH₂-CH(NHR')-, -CH₂-CH(NHR')-, -CH₂-CH₂-CH(NR'R'')-, -CH₂-CH(NR'R'')-, -CH₂-CH=CH- avec R' et R'', identiques ou différents, représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈, notamment méthyle ou éthyle.
- 20 Parmi les monomères susceptibles de donner lieu à des motifs monomères comprenant des fonctions -CO₂H plus particulièrement préférés, on peut citer notamment l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide 25 fumarique, l'acide maléique, l'acide diacrylique, l'acide diméthylfumarique, l'acide citraconique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide acrylamidoglycolique de formule CH₂=CH-CONHCH(OH)COOH, le maléate de diallyle de formule C₃H₅-CO₂-CH=CH-CO₂-C₃H₅, le (meth)acrylate de 30 tertiobutyle, les anhydrides carboxyliques porteurs d'une liaison vinylique, ainsi que leurs sels ; et

leurs mélanges. Il est entendu que pour les esters mentionnés ci-dessus, ceux-ci seront, après polymérisation, hydrolysés pour conduire aux motifs porteurs de fonctions $-\text{CO}_2\text{H}$.

5 Dans ladite séquence A et/ou C, les monomères donnant lieu, après polymérisation, à des unités monomères comprenant au moins une fonction carboxylate, susceptibles d'être utilisés peuvent être également choisis parmi les monomères répondant à la
10 formule (II) suivante :



dans laquelle :

20 (i) un atome d'hydrogène,
25 (ii) un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre de 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; par exemple un groupe méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, t-butyle ou isobutyle :

(iii) un groupe oxyde d'alkylène de formule $-(R'_8O)_yR'_9$ avec R'_8 représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_2-C_4 , R'_9 représentant un atome

d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₃₀ et y est un entier allant de 1 à 250 ;

(iv) R'₆ et R'₇ peuvent former avec l'atome d'azote un cycle (NR'₆R'₇ ou R'₆NR'₇) saturé ou 5 insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisi parmi O, S et N; ledit cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, 10 éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisi parmi O, S et N ;

- R₃ est un groupe divalent carboné, saturé 15 ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre de 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P ;

- n est un entier égal à 0 ou 1.

20 Dans le groupe R₃, le ou les hétéroatomes, quand ils sont présents, peuvent être intercalés dans la chaîne dudit groupe R₃, ou bien ledit groupe R₃ peut être substitué par un ou plusieurs groupes les 25 comprenant tels que hydroxy ou amino; notamment R₃ peut être :

- un groupe alkylène tel qu'un groupe méthylène, éthylène, propylène, n-butylène, isobutylène, tertiobutylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène, n-tétradécylène, 30 n-docosanylène;

5 - un groupe phénylène $-C_6H_4-$ (ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un groupe alkyle en C_1-C_{12} comprenant éventuellement de 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; ou bien un groupe benzylène $-C_6H_4-CH_2-$ éventuellement substitué, par un groupe alkyle en C_1-C_{12} comprenant éventuellement de 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P.

10 Outre les motifs monomères comprenant au moins une fonction $-CO_2H$, les séquences A et/ou C peuvent comprendre un ou plusieurs motifs monomères issus de monomères additionnels choisis parmi les monomères hydrophiles non ioniques, les monomères hydrophobes et leurs mélanges.

15 Ces monomères additionnels peuvent être identiques ou différents d'une séquence à l'autre.

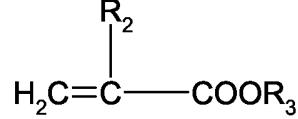
20 Ce ou ces monomères additionnels sont des monomères éthyléniques copolymérisables avec le ou les monomères hydrophiles ioniques, quel que soit leur coefficient de réactivité.

25 De préférence, les monomères hydrophiles non ioniques peuvent être présents à raison de 0 à 98% en poids, par rapport au poids de la séquence, notamment de 2 à 95% en poids, et encore mieux de 3 à 92% en poids, dans au moins une séquence, voire dans chaque séquence.

30 De préférence, les monomères hydrophobes peuvent être présents à raison de 0 à 98% en poids, par rapport au poids de la séquence, notamment de 2 à 95% en poids, et encore mieux de 3 à 92% en poids, dans au moins une séquence, voire dans chaque séquence.

Parmi les monomères hydrophiles non ioniques ou hydrophobes susceptibles d'être copolymérisés avec les monomères précurseurs de motifs monomères porteurs de fonctions CO_2H mentionnés ci-dessus pour former les polymères selon l'invention, on peut citer, seuls ou en mélange, :

- 5 - (i) les hydrocarbures éthyléniques comprenant de 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;
- 10 - (ii) les (méth)acrylates de formule :



dans laquelle R_2 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle (CH_3) et R_3 représente :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, 15 comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes $-\text{Si}(\text{R}'_4\text{R}'_5\text{R}'_6)$ et $-\text{Si}(\text{R}'_4\text{R}'_5)\text{O}$, dans lesquels R'_4 , R'_5 et R'_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle;
- 20 notamment R_3 peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertiobutyle, hexyle, éthylhexyle notamment éthyl-2-hexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle;

éthyl-2-perfluorohexyle, éthyl-2-perfluoroctyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁-C₄ tel qu'un groupe 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy(C₁-C₄) alkyle(C₁-C₄) tel qu'un groupe 5 méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,

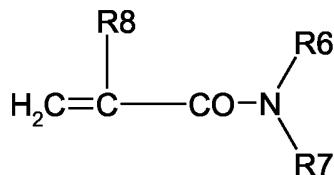
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
- 10 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel qu'un groupe 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- un groupe hétérocyclique comprenant de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes 15 choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 atomes de carbone), tel qu'un groupe furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

20 lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁-C₄, 25 linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis 30 parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R'₄R'₅R'₆) et -Si (R'₄R'₅)O, dans

lesquels R'_4 , R'_5 et R'_6 , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 , ou un groupe phényle,

5 - un groupe $-(OC_2H_4)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C_1 à C_{30} , par exemple $-(OC_2H_4)_m-OH$, $-(OC_2H_4)_m-O$ -méthyle ou $-(OC_2H_4)_m-O$ -béhenyle ; un groupe $-(OC_3H_6)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et $R'' = H$ ou alkyle de C_1 à C_{30} , par exemple $-(OC_3H_6)_m-OH$; ou bien un mélange statistique ou bloc de 10 groupes $(OC_2H_4)_m$ et $(OC_3H_6)_m$.

- (iii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle R_8 désigne H ou méthyle ;

et R_7 et R_6 , identiques ou différents, représentent :

15 - un atome d'hydrogène ; ou
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi $-OH$, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes $-Si(R'_4R'_5R'_6)$ et $-Si(R'_4R'_5)O$, dans lesquels R'_4 , R'_5 et R'_6 , représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;
 20 notamment R_6 et R_7 peuvent être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertiobutyle,
 25

hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle, éthyl-2-perfluoroctyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,

5 - un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,

10 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,

15 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel qu'un groupe 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,

20 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

25 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle en C_{1-C₄}), tel qu'un groupe furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle, lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C_{1-C₄}, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis

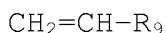
30

parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R'₄R'₅R'₆) et -Si (R'₄R'₅)O, dans lesquels R'₄, R'₅ et R'₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en 5 C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;

– un groupe -(OC₂H₄)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -(OC₂H₄)_m-OH, -(OC₂H₄)_m-O-méthyle ou -(OC₂H₄)_m-O-béhenyle; un groupe -(OC₃H₆)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -(OC₃H₆)_m-OH ; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes (OC₂H₄)_m et (OC₃H₆)_m.

Des exemples de tels monomères additionnels sont le (méth)acrylamide, le N-éthyl(méth)acrylamide, 15 le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthyl(méth)acrylamide, le N,N-dibutylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-dodécylacrylamide, le N-undécylacrylamide, et le N-(2-hydroxypropylméthacrylamide).

20 – (iv) les composés vinyliques de formule :



dans laquelle R₉ est un groupe hydroxyle; un halogène (Cl ou F); un groupe NH₂; un groupe -OR₁₀ où R₁₀ représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle) ; un groupe acétamide (NHCOCH₃) ; un groupe OCOR₁₁ où R₁₁ représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle), cycloalkyle en C₃-C₁₂, aryle en C₃-C₂₀ ou 25 arallyle en C₄-C₃₀; ou encore R₉ est choisi parmi : 30

5 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R'₄R'₅R'₆) et -Si (R'₄R'₅)O, dans lesquels R'₄, R'₅ et R'₆, identiques ou différents, représentent un atome 10 d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;

15 - un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ tel qu'un groupe isobornyle, cyclohexane,

15 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel qu'un groupe phényle,

20 - un groupe arylealkyle ou alkylaryle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel qu'un groupe 2-phényléthyle ou benzyle,

25 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non, tels que la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame ;

30 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 atomes de carbone), tel qu'un groupe furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4

5 atomes de carbone linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes -Si ($R'_4R'_5R'_6$) et -Si ($R'_4R'_5$)O, dans lesquels R'_4 , R'_5 et R'_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un 10 groupe alkyle en C_1 à C_6 , ou un groupe phényle.

15 Des exemples de tels monomères additionnels sont le vinylcyclohexane, et le styrène (hydrophobes); la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame (hydrophiles non ioniques); l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle et le néododécanoate de vinyle (hydrophobes); le vinylméthyléther, le vinyléthyléther et le vinylisobutyléther.

20 - (v) les composés allyliques de formule :
 $CH_2 = CH-CH_2-R_9$ ou $CH_2 = C(CH_3)-CH_2-R_9$ dans lesquelles R_9 a la même signification que ci-dessus.

25 On peut notamment citer l'allylméthyléther, le 3-allyloxy-1,2-propanediol ($CH_2=CHCH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$) et le 2-allyloxyéthanol ($CH_2=CHCH_2OC_2H_4OH$).

30 - (vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane ou l'acryloxypropylpoly-diméthylsiloxyane, ou les (méth)acrylamides siliconés.

Parmi les monomères additionnels (notamment hydrophiles non ioniques) plus particulièrement préférés, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants pour lesquels la Tg est donnée entre 5 parenthèse à titre indicatif :

- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'hydroxyalkyle dont le groupe alkyle comprend 2 à 4 atomes de carbone, en particulier l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (Tg = 15°C), le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (55°C), le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 4-hydroxybutyle, le (méth)acrylamide de N-(2-hydroxypropyle) ;
- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'alkoxy (C_{1-4}) alkyle (C_{1-4}) tels que les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides de méthoxyéthyle, de 2-éthoxyéthyle, de méthoxypropyle et de di-(2-éthoxyéthyle); plus particulièrement le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle ;
- le (méth)acrylamide et le N,N-diméthylacrylamide ;
- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides à groupe $-(OC_2H_4)_m-OR''$, avec $m = 5$ à 300 et, $R'' = H$ ou alkyle de C_1 à C_4 , par exemple les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides de polyéthylèneglycol (à terminaison méthoxy ou hydroxy); et plus particulièrement le méthacrylate de polyéthylèneglycol à terminaison hydroxy ($n=8, 10, 12, 45, 90$ ou 200) et le méthacrylate de polyéthylèneglycol à terminaison méthoxy ($n= 8, 10, 12, 45, 90$ ou 200) (Tg = -55°C).

- les vinyllactames telles que la vinylpyrrolidone et la vinylcaprolactame ;
- les vinyléthers tels que le vinylméthyléther ($T_g = -34^\circ\text{C}$) et le vinyléthyléther ;
- 5 - la vinylacétamide, la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylcaprolactame ;
- les (méth)acrylates de polysaccharide comme l'acrylate de saccharose et le (méth)acrylate d'éthyleglucoside.

10 On peut également citer, parmi les monomères additionnels (notamment hydrophobes) plus particulièrement préférés, seul ou en mélange, les monomères suivants pour lesquels la T_g est donnée entre parenthèse à titre indicatif :

15 - l'acrylate de t-butylbenzyle, l'acrylate de t-butylcyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle (94°C), l'acrylate de furfuryle, l'acrylate de n-hexyle (45°C), l'acrylate de t-butyle (50°C), l'acrylate de cyclohexyle (19°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (15°C),
20 l'acrylate de méthyle (10°C), l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate d'isobutyle (-24°C), l'acrylate de méthoxyéthyle (-33°C), l'acrylate de n-butyle (-54°C), l'acrylate d'éthylhexyle (-50°C), l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate 25 d'isooctyle, l'acrylate d'isodécyle ;

25 - le méthacrylate de t-butylbenzyle, le méthacrylate de t-butylcyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle (111°C), le méthacrylate de méthyle (100°C), le méthacrylate de cyclohexyle (83°C), le méthacrylate d'éthyle (65°C), le méthacrylate de benzyle (54°C), le méthacrylate d'isobutyle (53°C), le

méthacrylate de butyle (20°C), le méthacrylate de n-hexyle (-5°C), le méthacrylate d'éthylhexyle, le méthacrylate d'octyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate d'isoctyle, le méthacrylate d'isodécyle ;

5 - le styrène (100°C), le vinylcyclohexane, l'acétate de vinyle (23°C), le vinylméthyléther (-34°C), le néononanoate de vinyle, le néododécanoate de vinyle ;

- la N-buty lacrylamide, la

10 N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, la N,N-dibutylacrylamide, la N-t-butylacrylamide, le N-octylacrylamide.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la séquence B peut être constituée de motifs monomères issus de monomères hydrophiles non ioniques et/ou hydrophobes tels que définis ci-dessus. Cette séquence peut comprendre également des fonctions -CO₂H issues généralement de la réaction de synthèse du copolymère séquencé.

20 Selon un mode préféré de l'invention, les copolymères de l'invention sont des copolymères tribloc, généralement de type A-B-C, les séquences A, B et C répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus.

25 Avantageusement, la séquence B est présente en une teneur allant de 5 à 95% en poids du copolymère, de préférence en une teneur supérieure à 50% en poids du copolymère.

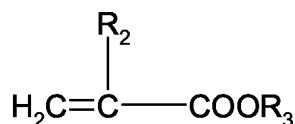
Selon un mode de réalisation, la séquence A

30 et/ou C comprend :

- des motifs monomères issus de monomères non ioniques choisis parmi :

5 *les composés vinyliques de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_9$, R_9 étant tel que défini ci-dessus, comme le styrène ;

*les composés méthacrylates de formule :



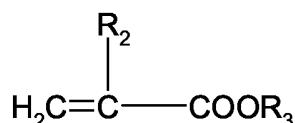
avec R_2 et R_3 étant tel que définis ci-dessus, comme le méthacrylate de méthyle ; et

10 - des motifs monomères porteurs d'au moins une fonction $-\text{CO}_2\text{H}$ issus de monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

15 Les motifs monomères issus de monomères non ioniques sont présents, par exemple, en une teneur allant de 1 à 99,5% par rapport au poids total de la séquence.

20 Les motifs monomères porteurs d'au moins une fonction $-\text{CO}_2\text{H}$ sont présents, par exemple, en une teneur allant de 0,5% à 99% par rapport au poids total de la séquence.

Selon un mode de réalisation, la séquence B comprend des motifs monomères issus de monomères choisis par les (méth)acrylates de formule :



25

avec R_2 et R_3 étant tel que définis ci-dessus.

Des monomères entrant dans cette définition et pouvant avantageusement entrer dans la constitution

de la séquence B comprennent le méthacrylate de n-hexyle ($T_g=-5^{\circ}\text{C}$), l'acrylate d'éthyle ($T_g=-24^{\circ}\text{C}$), l'acrylate d'isobutyle ($T_g=-24^{\circ}\text{C}$), l'acrylate de n-butyle ($T_g=-54^{\circ}\text{C}$), l'acrylate d'éthylhexyle (5) ($T_g=-50^{\circ}\text{C}$).

En particulier, la séquence B peut être constituée de motifs monomères issues de l'acrylate de n-butyle.

Des copolymère triblocs conformes à 10 l'invention peuvent être choisis parmi le poly(styrène-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(styrène-co-acide méthacrylique), le poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) (15).

Plus précisément, un copolymère poly(styrène-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(styrène-co-acide méthacrylique) particulier est celui pour lequel :

20 - la séquence poly(acrylate de n-butyle) représente 70% en poids du copolymère total ;

25 - les séquences poly(styrène-co-acide méthacrylique) comprennent chacune des motifs monomères issus de l'acide méthacrylique à raison de 2% en poids du copolymère total et des motifs monomères issus du styrène à raison de 12,5% en poids du copolymère total ;

30 - une masse moléculaire moyenne en poids de 372 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Un copolymère poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-

poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) est celui pour lequel :

- la séquence poly(acrylate de n-butyle) représente 35% en poids du copolymère total ;

5 - les séquences poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) comprennent chacune des motifs monomères issus de l'acide méthacrylique à raison de 3,25% en poids du copolymère total et des motifs monomères issus du méthacrylate de méthyle à 10 raison de 29,25% en poids du copolymère total ;

- une masse moléculaire moyenne en poids de 150 000 g.mol⁻¹.

Un autre copolymère poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) est celui pour lequel :

- la séquence poly(acrylate de n-butyle) représente 65% en poids du copolymère total ;

20 - les séquences poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) comprennent chacune des motifs monomères issus de l'acide méthacrylique à raison de 1,6% en poids du copolymère total et des motifs monomères issus du méthacrylate de méthyle à raison de 15,9% en poids du copolymère total ;

25 - une masse moléculaire moyenne en poids de 95 000 g.mol⁻¹.

La masse moléculaire moyenne en poids Mw du copolymère séquencé selon l'invention est de préférence supérieure à 10000 g/mol, de préférence, supérieure à 30 50000 g/mol et inférieure à 500 000 g/mol, de préférence inférieure à 300 000 g/mol.

Avantageusement, la masse moléculaire moyenne en poids Mw de chaque bloc ou séquence, est comprise entre 5000 g/mol et 200 000 g/mol, de préférence comprise entre 10 000 g/mol et 5 100 000 g/mol.

Pour pouvoir moduler les propriétés physiques des copolymères de l'invention, il est possible de jouer sur le taux de neutralisation des 10 fonctions acides des copolymères de l'invention.

Pour cela, les fonctions acides $-\text{CO}_2\text{H}$ peuvent être neutralisées, avantageusement, par des bases minérales choisies parmi :

- les hydroxydes alcalins, tels que LiOH, NaOH, 15 KOH ;
- les hydroxydes de métaux alcalino-terreux, tels que $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- les hydroxydes de métaux, tels que l'hydroxyde de zinc, l'acétate de zinc, l'hydroxyde de fer, 20 l'hydroxyde de cuivre ;
- les hydroxydes de métalloïdes tels que l'hydroxyde d'aluminium.

Les fonctions acides peuvent également neutralisés par des bases organiques telles que les 25 amines, en particulier les amines ayant une température d'ébullition supérieure à 200 °C sous 1 atmosphère. On peut citer comme amines envisageables, des alkylamines primaires, secondaires ou tertiaires, notamment la triéthylamine ou la butylamine. Cette alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire peut comporter un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et peut donc 30

comporter par exemple une ou plusieurs fonctions alcool; on peut notamment citer l'amino-2-méthyl-2-propanol, la triéthanolamine et la dimethylamino2-propanol. On peut encore citer la lysine, la 3-5 (diméthylamino)propylamine, l'urée.

Ce taux de neutralisation pourra être choisie judicieusement en fonction des propriétés recherchées.

Le taux de neutralisation, correspondant au rapport entre le nombre de moles de fonction acide présentes dans un kilogramme du copolymère et le nombre de moles de fonctions basiques mélangées par kilogramme de polymère, est, avantageusement, supérieur à 0,1, de préférence, supérieur à 0,5.

15 Lesdits polymères peuvent être préparés selon les méthodes connues de l'homme du métier. Parmi ces méthodes, on peut citer la polymérisation par voie anionique; la polymérisation radicalaire contrôlée, par exemple par les xanthanes, les dithiocarbamates ou les 20 dithioesters; la polymérisation à l'aide de précurseurs de type nitroxydes; la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) ; la polymérisation par transfert de groupe.

Par exemple, les copolymères séquencés 25 selon l'invention peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire vivante ou pseudo-vivante dite encore contrôlée, décrite notamment dans "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1.

30 La polymérisation radicalaire contrôlée désigne des polymérisations pour lesquelles les

réactions secondaires qui conduisent habituellement à la disparition des espèces propageantes (réaction de terminaison ou transfert) sont rendues très peu probables par rapport à la réaction de propagation 5 grâce à un agent de contrôle des radicaux libres. L'imperfection de ce mode de polymérisation réside dans le fait que lorsque les concentrations en radicaux libres deviennent importantes par rapport à la concentration en monomère, les réactions secondaires 10 redeviennent déterminantes et tendent à élargir la distribution des masses

Pour mémoire, nous rappelons que la polymérisation vivante ou pseudo-vivante est une polymérisation pour laquelle la croissance des chaînes 15 polymériques ne cesse qu'avec la disparition du monomère. La masse moyenne en nombre (M_n) croît avec la conversion. De telles polymérisations conduisent à des copolymères dont la dispersité en masse est faible c'est-à-dire à des polymères d'indice de polydispersité 20 en masse (I_p) généralement inférieur à 2.

La polymérisation anionique est un exemple typique de polymérisation vivante.

La polymérisation pseudo-vivante est, quant à elle, associée à la polymérisation radicalaire 25 contrôlée. Parmi les principaux types de polymérisation radicalaire contrôlée, on peut citer :

- la polymérisation radicalaire contrôlée par des nitroxides. On peut notamment se référer aux demandes de brevet WO96/24620 et WO00/71501 qui 30 décrivent les outils de cette polymérisation et leur mise en œuvre, ainsi qu'aux articles publiés par

Fischer (Chemical Reviews, 2001, 101, 3581), par Tordo et Gnanou (J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5929) et Hawker (J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3904) ;

5 - la polymérisation par transfert d'atome radicalaire, notamment décrite dans la demande W096/30421 et qui procède par l'insertion réversible sur un complexe organométallique dans une liaison de type carbone-halogène ;

10 - la polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés soufrés de type xanthate, dithioesters, trithiocarbonates ou carbamates, telle que décrite dans les demandes FR2821620, W098/01478, W099/35177, W098/58974, W099/31144, W097/01478 et dans la publication de Rizzardo & al. (Macromolecules, 1998, 15 31, 5559).

20 Grâce à ces modes de polymérisation, les chaînes polymériques des copolymères croissent simultanément et donc incorporent à chaque instant les mêmes ratio de co-monomères. Toutes les chaînes possèdent donc les mêmes structures ou des structures proches, d'où une faible dispersité en composition. Ces chaînes possèdent également un indice de polydispersité en masse faible.

25 Ainsi, la polymérisation peut être effectuée selon la technique de transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization ou « ATRP », en anglais), ou par réaction avec un nitroxide, ou bien encore selon la technique de "reversible addition-fragmentation chain transfer" (« RAFT ») ou enfin par 30 la technique de « ATRP » inverse, dite « reverse ATRP ».

La technique de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-halogénure (en présence de complexe métal/ligand). Ce 5 type de polymérisation se traduit par un contrôle de la masse des polymères formés et par un faible indice de dispersité des masses. D'une manière générale, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes s'effectue par polymérisation d'un ou de plusieurs 10 monomères polymérisables par voie radicalaire, en présence :

- d'un amorceur ayant au moins un atome d'halogène transférable ;
- d'un composé halogéné comprenant un métal 15 de transition susceptible de participer à une étape de réduction avec l'amorceur et une chaîne polymérique "dormante", celui-ci sera dénommé « agent de transfert de chaîne » ; et
- d'un ligand pouvant être choisi parmi les 20 composés comprenant un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S), susceptibles de se coordonner par une liaison σ audit composé comprenant un métal de transition, la formation de liaisons directes entre ledit composé comprenant un 25 métal de transition et le polymère en formation étant évitées.

L'atome d'halogène est de préférence un atome de chlore ou de brome.

Ce procédé est en particulier décrit dans 30 la demande WO 97/18247 et dans l'article de

Matyjaszewski et al. publié dans JACS, 117, page 5614 (1995).

La technique de polymérisation radicalaire par réaction avec un nitroxide consiste à bloquer 5 l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-O-NRaR où Ra et Rb peuvent être, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle ayant de 2 à 30 atomes de carbone ou formant l'un et l'autre, avec l'atome d'azote, un cycle ayant de 4 à 20 atomes 10 de carbone, comme par exemple un cycle 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyle. Cette technique de polymérisation est notamment décrite dans les articles « Living free radical polymerization : a unique technique for preparation of controlled macromolecular 15 architectures » CJ Hawker ; Chem. Res. 1997, 30, 373-82, et "Macromolecular engineering via living free radical polymerizations" publié dans Macromol. Chem. Phys. 1998, vol. 199, pages 923 - 935, ou bien encore dans la demande WO-A-99/03894.

20 La technique de polymérisation RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-S. On utilise pour cela des composés dithio comme les dithioesters (-C(S)S-), 25 tels que les dithiobenzoates, les dithiocarbamates (-NC(S)S-) ou les dithiocarbonates (-OC(S)S-) (xanthates). Ces composés permettent de contrôler la croissance de la chaîne d'une large gamme de monomères. Toutefois, les dithioesters inhibent la polymérisation 30 des esters vinyliques, tandis que les dithiocarbamates sont très faiblement actifs vis-à-vis des

méthacrylates, ce qui limite dans une certaine mesure l'application de ces composés. Cette technique est notamment décrite dans la demande WO-A-98/58974 de RHODIA et dans l'article "A more versatile route to 5 block copolymers and other polymers of complexe architecture by living radical polymerization : the RAFT process", publié dans Macromolecules, 1999, volume 32, pages 2 071-2 074. La demande WO-A-98/58974 déjà citée et la demande WO-A-99/31144 de CSIRO ont 10 trait à l'utilisation de dithiocarbamates en tant que réactifs « RAFT ».

En faisant varier le rapport de la concentration en monomère sur la concentration en agent de transfert de chaîne, la masse moléculaire du 15 polymère peut être modifiée.

La polymérisation se déroule en général en plusieurs étapes selon le schéma général suivant :

- a) dans une première étape, on effectue la polymérisation du premier monomère ou mélange de 20 monomères pour former un macroamorceur ou précurseur ;

- b) les polymères peuvent être purifiés par précipitation puis séchés sous vide,

- c) dans une deuxième étape, on réalise la polymérisation de la seconde séquence constituée par un 25 monomère ou un mélange de monomères, à l'extrémité du macroamorceur.

Les étapes b et c sont répétées autant de fois que nécessaire suivant le nombre de séquence, ce qui est le cas pour la réalisation des polymères 30 triblocs de type ABC ou multiblocs (ABC)_n avec A, B et C étant tels que définis précédemment.

De manière usuelle, pour réaliser des polymères triblocs symétriques de type ABA ou BAB, on emploie généralement un amorceur difonctionnel.

Les agents de transfert de chaîne et 5 solvants peuvent être identiques ou différents dans l'étape a) et l'étape b).

Les polymères blocs ou séquencés selon 10 l'invention peuvent également être obtenus en utilisant la technique de polymérisation radicalaire classique en effectuant la coulée des monomères de façon séquencée. Dans ce cas, seul le contrôle de la nature des séquences est possible (pas de contrôle des masses).

Il s'agit de polymériser dans un premier temps un monomère M1 dans un réacteur de 15 polymérisation ; de suivre, par cinétique par exemple, sa consommation dans le temps puis quand M1 est consommé à environ 95% alors d'introduire un nouveau monomère M2 dans le réacteur de polymérisation. On obtient ainsi facilement un polymère de structure bloc 20 de type M1-M2.

Comme mentionné plus haut, les copolymères peuvent voir leurs propriétés physiques (tels que le module élastique de cisaillement, la résistance en température) modulées. C'est donc tout naturellement 25 que les polymères de l'invention trouvent leur application dans le domaine des adhésifs et le domaine des compositions thermoplastiques.

Ainsi, l'invention a trait également à une composition comprenant au moins 1% en poids, par 30 rapport au poids total de la composition, d'un copolymère tel que défini précédemment.

En particulier, la composition peut être une composition adhésive. Dans ce cas, le copolymère est présent, avantageusement, en une teneur d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de la 5 composition.

La composition adhésive peut comprendre des additifs tels que des résines tackifiantes, des plastifiants, tels que des huiles, auquel cas elle constituera une composition adhésive thermofusible 10 sensible à la pression (connu sous l'abréviation HMPSA).

Sans vouloir être limité à la théorie, la température de transition vitreuse d'une composition HMPSA va être contrôlée par les températures de 15 transition vitreuse de la phase molle du copolymère (c'est-à-dire, dans notre cas, la phase présentant une T_g inférieure à 15°C), de la résine et de l'huile (remplissant la fonction de plastifiant) et par leurs fractions massiques respectives dans la phase molle 20 selon une loi du type :

$$\frac{1}{Tg_{mou}} = \frac{w_{res\ mou}}{Tg_{res}} + \frac{w_{mou}}{Tg_{ABu}} + \frac{w_{huile\ mou}}{Tg_{huile}}$$

où :

- w_{mou} est la fraction en poids du bloc de T_g inférieure à 15°C du copolymère ;
- 25 • $w_{res\ mou}$ est la fraction en poids de résine incorporée dans la phase de basse T_g (inférieure à 20°C)
- $w_{huile\ mou}$ est la fraction en poids d'huile incorporée dans la phase de basse T_g (inférieure à 30 20°C)

- Tg_{res} est la température de transition vitreuse de la résine mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz
- Tg_{huile} est la température de transition vitreuse de l'huile mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le copolymère modèle pur ;
- Tg_{mou} est la température de transition vitreuse du bloc de basse Tg (c'est-à-dire inférieure à 15°C, dans notre cas) de type mesurée à la fréquence de sollicitation de 1 Hz sur le copolymère modèle pur.

15 Pour que la composition puisse avoir des propriétés adhésives à température ambiante, il sera particulièrement important que la température de transition vitreuse soit inférieure à la température ambiante.

20 Dans la présente invention, nous avons découvert que la neutralisation ne modifiait pas la température de transition vitreuse du copolymère, donc d'une composition adhésive finale. Ceci permet donc de venir contrôler le module élastique du produit ou d'une formulation sans augmenter sa température de transition vitreuse, comme c'est le plus souvent le cas.

25 En utilisant la neutralisation du copolymère, il sera ainsi possible de venir changer le module de la composition adhésive finale et donc ses segments d'application tout en ayant utilisé pour l'essentiel les mêmes matières premières.

30 De même, dans les compositions adhésives, une propriété très importante concerne la tenue de l'adhésif en température. Cette tenue est usuellement caractérisée par le test SAFT (ou PAFT). Le SAFT mesure

la capacité d'un adhésif thermofusible à résister à une force statique de 500 g (ou 100 g) en cisaillement (ou en pelage) sous l'effet d'une montée régulière en température de 0,4°C/min. Il est donc clair pour 5 l'homme de l'art que le SAFT d'une composition donnée va être relié à sa capacité de conserver son niveau de module, à faible vitesse de déformation telles que rencontrée en fluage, sur la plage de température la plus grande.

10 Généralement, les huiles à utiliser comme plastifiants dans des compositions HPSA sont des huiles de type trimellitate, comme la trioctyl trimellitate ou encore des huiles majoritairement naphténiques telles que le Catenex N956 de Shell. Il est déconseiller 15 d'utiliser des huiles de type paraffinique (typiquement huile Primol 352, d'Exxon-Mobil), de type polybutène liquide (typiquement Napvis 10) car, dans certaines conditions, elles sont incompatibles avec le copolymère et exsudent du mélange.

20 Selon l'invention, les résines tackifiantes sont généralement des résines à base de colophanes telles que le Foral AX, d'ester de colophane telles que le Foral F85, les résines connues sous l'appellation pur monomer telles que le Krystallex F85, 25 les polyterpènes telles que DERCOLYTE A 115 de DRT, les polyesters hydroxylés (typiquement Reagem 5110 de DRT), les terpène styrène (typiquement DERCOLYTE TS 105 de DRT), les terpène pentaérythritol (typiquement DERTOLINE P2L), les résines à base de terpène phénol 30 (typiquement Dertophene T105 de DRT).

La composition de l'invention peut être utilisée comme adhésif, pour constituer, par exemple, des bandes, des étiquettes et des rubans adhésifs, dans des domaines divers, tels que l'hygiène, le bois, la 5 reliure, l'emballage.

L'invention a trait également à l'utilisation d'un copolymère tel que défini ci-dessus en tant qu'adhésif thermofusible.

Les compositions de l'invention peuvent 10 être également des compositions thermoplastiques. Comme additifs, de telles compositions peuvent comprendre, en outre, un ou plusieurs polymères thermoplastiques, tels que le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène et le polychlorure de vinyle.

15 En utilisant les copolymères de la présente invention, il sera possible de venir contrôler le niveau de module d'un copolymère donné par le niveau de neutralisation des monomères réactifs.

Ce contrôle du niveau de module peut être 20 fait sans augmenter la température de transition vitreuse des domaines d'élastomères, ce qui permettra de conserver l'apport en renforcement au choc apporté par ces domaines. Par contre, l'utilisation de la présente invention permettra d'augmenter 25 avantageusement la stabilité en température de la phase thermoplastique du copolymère. Ceci conduira à une amélioration des propriétés lorsque le produit est utilisé dans des applications qui l'exposent à des températures élevées, comme dans le domaine des 30 luminaires.

En plus, il sera aussi possible de prodiguer au polymère des propriétés améliorées de résistance au fluage par l'augmentation de sa viscosité à bas gradient de cisaillement. Ceci est un grand 5 avantage pour des pièces soumises à des sollicitations à temps long comme des canalisations ou des tuyaux.

Ainsi des pièces pourront être injectées, moulées, laminées, extrudées thermo formées qui présenteront une excellente tenue mécanique et 10 thermique lors de leur application (vitrage, lentille de Fresnel pour projecteur, composition destinée à des utilisations à proximité de source de chaleur telles qu'un moteur automobile).

Que ce soit pour les compositions adhésives 15 ou les compositions thermoplastiques, elles comprennent de manière générale une base minérale ou organique telle que définie ci-dessus, de manière à neutraliser tout ou partie des fonctions acides CO₂H, en vue de moduler les propriétés physiques de ladite composition.

20 Les compositions comprenant des copolymères conformes à l'invention neutralisés en tout ou partie peuvent être élaborées par voie liquide, auquel cas le procédé comprend une étape de mise en contact en milieu liquide du copolymère avec une base minérale ou 25 organique, ou par voie fondu, auquel cas le procédé comprend une étape de mise en contact, par voie fondu, du copolymère avec une base minérale ou organique.

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

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Les figures 1 à 15 illustrent, sous forme de graphiques, l'effet de la neutralisation de copolymères de l'invention sur les propriétés physiques 5 de celui-ci.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Afin d'exposer les exemples ci-dessus, nous définissons les méthodes et tests suivants mis en œuvre dans le cadre de ces exemples.

10

1) Mélange en Braebander

Les divers mélanges à l'état fondu qui sont présentés dans les exemples ci-dessous sont réalisés sur un micromalaxeur RHEOCORD dont la chambre de 15 mélange fait 66 cm³. Les conditions de mélange, température et vitesse, sont adaptées au mélange et seront précisées dans les exemples. Lors du mélange, il est possible d'enregistrer le couple fourni par les rotors au cours du mélange, donnée très utile 20 puisqu'elle est reliée à la viscosité du produit dans les conditions de l'expérience.

2) Mesure DMTA (ou DMA)

La DMTA (ou DMA) (signifiant analyse 25 thermique dynamique) est une méthode d'analyse qui mesure les propriétés viscoélastiques (G', G'', tan d, eta*, ...) d'un produit en fonction de la température à la fréquence de sollicitation donnée, de 1 Hz dans nos exemples.

Nous précisons que les grandeurs G' , G'' , $\tan \delta$ et η^* correspondent respectivement au module élastique, au module de perte (en Pa), au rapport (G''/G') et à la viscosité (en Pa/s).

5 Ces mesures sont réalisées sur un rhéomètre de type ARES de Rheometrics Scientific.

3) Mesure de rhéologie capillaire

10 Les mesures de rhéologie capillaire sont réalisées sur un rhéomètre ROSAND RH7 à double fourreau en appliquant les corrections de Bagley et de Rabinowitch connues pour l'homme de l'art. Ces mesures réalisées sur un produit à l'état fondu permettent de caractériser le comportement d'un produit à une 15 température donnée à hauts gradients de cisaillement, tels que ceux usuellement rencontrés lors de la mise en œuvre des matières plastiques ou des formulations d'adhésif.

20 4) Mesure de viscoélasticité dynamique

Les mesures de viscoélasticité dynamique sont réalisées sur un viscoélastomètre ARES de Rheometrics Scientific en géométrie plan/plan 25 mm. On détermine les propriétés viscoélastiques d'un produit 25 en fonction de la fréquence de sollicitation dynamique à une température donnée.

5) Mesure de traction

Les mesures de traction sont réalisées à 30 température ambiante à une vitesse de traverse de

50 mm/min sur une machine ADAMEL LHOMARGY DY 30 suivant la norme ISO 527-2.

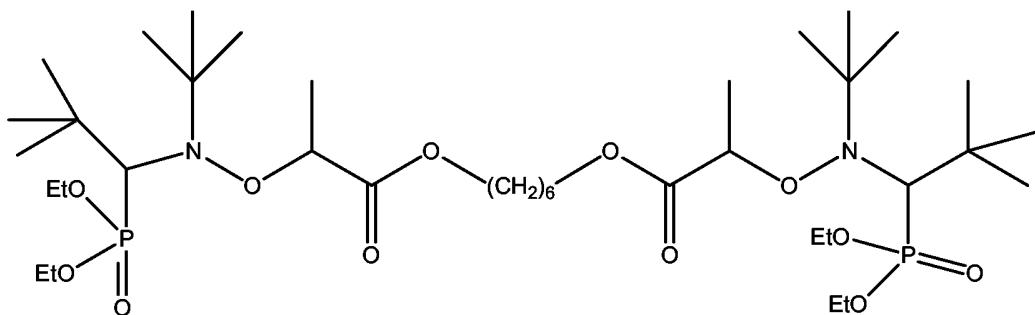
La découpe des éprouvettes se fait en utilisant une fraiseuse pilotée charly robot sur le 5 modèle d'éprouvettes de type 5A. Un minimum de 5 essais est réalisé pour chaque produit.

A partir de la géométrie de l'échantillon, le module d'Young E du matériau est déterminé en prenant la pente à l'origine de la courbe 10 Contrainte= f(déformation) sur une moyenne d'essais par produits.

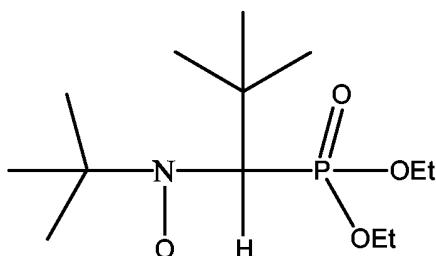
EXEMPLE 1

15 Préparation du copolymère poly(styrène-co-acide méthacrylique)b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(styrène-co-acide méthacrylique), noté PRC302.

Dans un réacteur de 500 mL équipé d'un moteur d'agitation à vitesse variable, d'entrées pour l'introduction de réactifs, de piquages pour 20 l'introduction de gaz inertes permettant de chasser l'oxygène, comme l'azote, et de sondes de mesure (e.g., de température), d'une double enveloppe permettant de chauffer/refroidir le contenu du réacteur grâce à la circulation dans celle-ci, d'un fluide caloporteur, on 25 introduit 136 g d'acrylate de n-butyle, 3,47 g d'une solution d'alcoxyamine 1,6-di[2-(N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-N-oxyl) propionate] hexylène notée « DIAMS » de formule suivante :



à 20% en poids dans l'éthylbenzène et 0,375 g d'une solution de N-tertio-1-diéthyl phosphono-2,2-dimethyl 5 propyle nitroxyde noté « SG1 » de formule :



à 10% en poids dans l'éthylbenzène. Le milieu réactionnel est alors porté à 114°C, et cette 10 température maintenue pendant 6 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de n-butyle (Abu) de l'ordre de 70%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Les masses moléculaires du polyacrylate de n-butyle en équivalent 15 Polystyrène déterminées par SEC sont de 90 140 g/mole pour la masse au pic de la distribution (Mp), de 57 730 pour la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), de 89 650 pour la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) et un indice de polymolécularité de 1,6.

20 Dans une deuxième étape de synthèse, 133 g de toluène, 35 g de styrène (S) et 6 g d'acide méthacrylique (AMA) sont introduits dans le réacteur

contenant le polyacrylate de n-butyle préalablement synthétisé. Après dégazage à l'azote, la température est ajustée à 120°C et maintenue pendant 4 heures. Après dévolatilisation des monomères et solvant 5 résiduels, suivi d'une étape de granulation, le copolymère poly(styrène-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(styrène-co-acide méthacrylique) est récupéré sous forme de granulés. La composition chimique du copolymère obtenu exprimé en 10 pourcentage massique est la suivante : PAbu/P(S,AMA) : 70/30 (86,14). Les masses moléculaires du copolymère en équivalent Polyméthacrylate de méthyle déterminées par SEC sont de 372 280 g/mole pour la masse moléculaire moyenne en poids (Mw).

15 Caractéristiques de PRC302 P(S/AMA)-PAbu-P(S/AMA) :
Mw=372 000 g.mol-1, IP 6.7, Composition : (12.5% S - 2%AMA) - 71% Abu - (12.5% S - 2%AMA)

EXEMPLE 2

20 Préparation du copolymère poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique), noté DC59

Dans un réacteur 20 L équipé d'un moteur 25 d'agitation à vitesse variable, d'entrées pour l'introduction de réactifs, de piquages pour l'introduction de gaz inertes permettant de chasser l'oxygène, comme l'azote, et de sondes de mesure (e.g., de température), d'une double enveloppe permettant de 30 chauffer/refroidir le contenu du réacteur grâce à la circulation dans celle-ci, d'un fluide caloporteur, on

introduit 11 kg d'acrylate de n-butyle, 154 g de d'alcoxyamine 1,6-di[2-(N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-N-oxyl) propionate] hexylène notée « DIAMS » (ARKEMA) et 10,8 g 5 de N-tertio-1-diéthyl phosphono-2,2-dimethyl propyle nitroxide noté « SG1 » (ARKEMA). Le milieu réactionnel est alors porté à 117°C, et cette température maintenue pendant 6 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de n-butyle de l'ordre de 60%. Le 10 monomère résiduel est éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Le polyacrylate de n-butyle est alors dilué dans 5,9 kg de toluène, et la solution toluénique est vidangée du réacteur. Les masses moléculaires du polyacrylate de n-butyle en équivalent Polystyrène 15 déterminées par SEC sont de 52 726 g/mole pour la masse au pic de la distribution (Mp), de 46 100 pour la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), de 109 000 pour la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) et un indice de polymolécularité de 2,4.

20 Dans une deuxième étape de synthèse, on introduit dans le réacteur 5 kg de solution toluénique de polyacrylate de n-butyle préalablement préparée, 4 kg de toluène, 8,01 kg de méthacrylate de méthyle et 0,9 kg d'acide méthacrylique. Après dégazage à l'azote, 25 la température est ajustée à 100°C pendant 1h30, puis à 120°C pendant 1h30. Après dévolatilisation des monomères et solvant résiduels, suivi d'une étape de granulation, le copolymère P(MMA/AMA)-PAbu-P(MMA/AMA) est récupéré sous forme de granulés. La composition 30 chimique du copolymère obtenu exprimé en pourcentage massique est la suivante : PAbu/P(MMA,AMA) : 35/65

(90,10). Les masses moléculaires du copolymère en équivalent Polyméthacrylate de méthyle déterminées par SEC sont de 123 100 g/mole pour la masse au pic de la distribution (Mp), de 75 620 pour la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), de 153 300 pour la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) et un indice de polymolécularité de 2,0.

5 Caractéristiques de DC59 (MMA-AMA)-Abu-(MMA-AMA) :
Mw=150 000 g.mol-1, Composition : (29.25% MMA - 3.25%
10 AMA) - 35 % ABu - (29.25% MMA - 3.25% AMA)

EXEMPLE 3

15 Préparation du copolymère poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique), noté PIL 0407

Dans un réacteur 20 L équipé d'un moteur d'agitation à vitesse variable, d'entrées pour l'introduction de réactifs, de piquages pour 20 l'introduction de gaz inertes permettant de chasser l'oxygène, comme l'azote, et de sondes de mesure (e.g., de température), d'une double enveloppe permettant de chauffer/refroidir le contenu du réacteur grâce à la circulation dans celle-ci, d'un fluide caloporteur, on 25 introduit 11 kg d'acrylate de n-butyle, 154 g d'alcoxyamine 1,6-di[2-(N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-N-oxyl) propionate] hexylène notée « DIAMS » (ARKEMA) et 10,8 g de N-tertio-1-diéthyl phosphono-2,2-dimethyl propyle 30 nitroxyde noté « SG1 » (ARKEMA). Le milieu réactionnel est alors porté à 117°C, et cette température maintenue

pendant 6 heures jusqu'à atteindre un taux de conversion d'acrylate de n-butyle de l'ordre de 60%. Le monomère résiduel est alors éliminé à 75°C sous 200-300 mbars. Le polyacrylate de n-butyle est alors dilué dans 5 5,9 kg de toluène, et la solution toluénique est vidangée du réacteur. Les masses moléculaires du polyacrylate de n-butyle en équivalent Polystyrène déterminées par SEC sont de 52 726 g/mole pour la masse au pic de la distribution (Mp), de 46 100 pour la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), de 109 000 pour la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) et un indice de polymolécularité de 2,4.

Dans une deuxième étape de synthèse, on introduit dans le réacteur 5 kg de solution toluénique 15 de polyacrylate de n-butyle préalablement préparée, 4,78 kg de toluène, 1,87 kg de méthacrylate de méthyle (MMA) et 0,21 kg d'acide méthacrylique (AMA). Après dégazage à l'azote, la température est ajustée à 105°C pendant 1h30, puis à 120°C pendant 1h30. Après 20 dévolatilisation des monomères et solvant résiduels, suivi d'une étape de granulation, le copolymère P(MMA/AMA)-PABu-P(MMA/AMA) est récupéré sous forme de granulés. La composition chimique du copolymère obtenu exprimé en pourcentage massique est la suivante : 25 PABu/P(MMA,AMA) : 73/27 (90,10). Les masses moléculaires du copolymère en équivalent Polyméthacrylate de méthyle déterminées par SEC sont de 77 030 g/mole pour la masse au pic de la distribution (Mp), de 50 940 pour la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn), de 95 240 pour la masse moléculaire 30

moyenne en poids (Mw) et un indice de polymolécularité de 1,9.

Caractéristiques de PIL 0407

PIL 0407 - (MMA-AMA)-Abu-(MMA-AMA) :

5 Mw=95 000 g.mol⁻¹, Ip=1,9, Composition : (15.9% MMA / 1.6 % AMA) - 65%PBA - (15.9% MMA / 1.6 % AMA)

EXEMPLE 4

10 Cet exemple illustre l'effet de la neutralisation par voie solvant du copolymère PRC 302 sur le niveau du module élastique de cisaillement G'.

15 Le copolymère PRC 302 est dissous dans un solvant, par exemple du THF, en ajoutant une solution diluée de KOH dans l'eau de manière à introduire un équivalent de OH⁻ par équivalent de fonction acide du PRC302 (par exemple, pour neutraliser à l'équivalence 30 g d'un copolymère contenant 5% d'AMA, il faut introduire 0.97 g de KOH dissout dans environ 5 g d'eau). Le mélange est mis sous agitation à température 20 ambiante pendant quelques heures puis les solvants sont évaporés d'abord à 60°C puis quand l'essentiel du solvant est parti en mettant le produit dans une étuve sous vide à 120°C pendant 1 heure.

25 Un échantillon de PRC302 est préparé de façon équivalente sans l'introduction de base pour neutraliser le produit.

30 Les deux produits sont analysés en DMA comme illustré sur la figure 1, qui représente l'évolution du module élastique de cisaillement G' (Pa) en fonction du temps (°C) et également l'évolution de tan d en fonction du temps.

Le tableau 1 ci-dessous montre l'augmentation du module élastique de cisaillement sur le PRC 302 neutralisé en comparaison avec le produit non neutralisé.

5

	G' (25°C)(Pa)	G'(60°C)(Pa)	Tg séquence Poly (ABu)
PRC 302	1,0E+06	2,6E+05	-30°C
PRC 302 neutralisé en solution	1,8E+06	1,4E+06	-30°C
Facteur d'augmentation	1,8	5,3	

Sur cet exemple, il est clair pour l'homme de l'art que l'on a amélioré le niveau du module G' du copolymère à température ambiante sans modifier la température de transition vitreuse de la phase de basse Tg. Cela signifie que la tenue mécanique illustrée par G' augmente sans affecter les propriétés élastomériques du matériau. Les courbes montrant l'évolution de G', G'' et tan d en fonction de la température indique que l'on a considérablement augmenté la résistance du produit en température aux faibles vitesses de déformation comme celles utilisées pour la mesure entre le témoin sans neutralisation et le produit qui a subi la neutralisation avec l'hydroxyde de potassium en solution.

EXEMPLE 5

Cet exemple illustre l'effet de la neutralisation par voie solvant du copolymère PRC 302 sur la viscosité, le module élastique de cisaillement 5 G' , le module d'Young, la viscosification à faible gradient de cisaillement.

Le copolymère PRC 302 est malaxé à chaud en Branbaender à la température de 180°C pendant une heure avec ou sans l'introduction de KOH, dont les pastilles 10 ont été broyées sous forme de poudre.

La figure 2 compare l'évolution du couple de mélange pour le produit avec KOH et pour le témoin. Le tableau 2 regroupe les diverses informations sur les mélanges mis en œuvre.

15

Réf	Produit	T _{mélange} (°C)	V (t/min)	T (min)	m(g)de PRC 302	m(g) de base	C (30 min) (N.m)	C Fin (N.m)	T max
AP 15041	PRC 302	180	50	10	60	-	2,75	2,6	184
AP 14043	PRC 302 + KOH	180	50	10	60	1,6	6,3	4,5	183

V correspond à la vitesse de rotation des rotors dans le mélangeur et Tmax correspond à la température d'auto-échauffement provoqué par le phénomène de cisaillement 20

Il est clair pour l'homme de l'art que la différence de niveau de couple enregistré entre le produit avec et sans KOH provient bien d'une augmentation de viscosité suite à la neutralisation par la base et pas seulement à l'ajout d'une charge supplémentaire.

La figure 3 présente la DMA et la comparaison des modules élastiques de cisaillement pour ces deux produits.

5 Le tableau 3 regroupe les résultats suivants :

	G' (25°C)(Pa)	G'(60°C)(Pa)	Tg séquence Poly (ABu)
PRC 302	1,5E+06	5,7E+05	-26°C
PRC 302 neutralisé par KOH en fondu	2,4E+06	1,2E+06	-24°C
Facteur d'augmentation	1,6	2,0	

On peut noter comme sur la neutralisation en solution que la neutralisation en voie fondue permet 10 d'améliorer le niveau du module élastique de cisaillement du produit à température ambiante sans modifier la température de transition vitreuse de la phase de basse Tg. Il est aussi clair que l'on a considérablement augmenté la résistance du produit en 15 température aux faibles vitesses de déformation comme celles utilisées pour la mesure.

Il est aussi possible de mettre en évidence cet effet de la neutralisation en réalisant des mesures de tractions à température ambiante sur les 20 échantillons. La figure 4 présente la courbe de traction à 50 mm/min du produit neutralisé en comparaison avec le produit non neutralisé.

Le tableau 4 montre les résultats suivants.

	PRC 302	PRC 302 + KOH
Contrainte max (MPa)	3,6±0,1	3,3±0,1
% Déformation	1200±111	506±25
Module d'Young (Pa)	143±6	823±37
Augmentation du module		5,8

Il ressort de ce tableau que l'augmentation du module d'Young est de l'ordre d'un facteur 6 après 5 neutralisation.

La figure 5 montre la rhéologie capillaire à 210°C des deux produits. La neutralisation apporte une viscosification importante du produit à bas gradients de cisaillement mais, dans les hauts 10 gradients de cisaillement comme ceux rencontrés en mise en oeuvre l'écart est moins grand.

Exemple 6

Il est possible d'utiliser diverses bases 15 pour réaliser cette neutralisation qui permet de moduler les propriétés des produits de l'invention.

Ainsi, il pourra être intéressant d'utiliser par exemple du 2-Amino-2-Méthyl Propanol qui est un liquide à point d'ébullition élevé (160°C) en 20 lieu et place de KOH qui est un solide à point de fusion élevé. Nous avons aussi en comparaison illustrée l'utilisation d'acétate de zinc.

Le tableau 5 regroupe les informations sur les divers mélanges effectués.

Réf	Produit	T _{mélange} (°C)	V (t/min)	T (min)	m(g)de PRC 302	m(g) de base	C (30 min) (N.m)	C Fin (N.m)	T max
AP 15041	PRC 302	180	50	10	60	-	2,75	2,6	184
AP0605 1	PRC 302 + urée	180	100	60	60	1,0	4	3,5	184
AP0605 2	PRC 302+ 2A2MP*	160	100	60	60	3,0	7,8	7	166
AP2010 1	PRC 302+ Acétate de Zinc	170	50+100	60	60	3,0	6,3	10,7	173

Les couples de mélange en fonction du temps sont illustrés sur la figure 6. Ces résultats illustrent bien que les diverses bases permettent de neutraliser les monomères réactifs du copolymère.

La figure 7 montre les DMA comparatives des différents produits et le tableau 6 illustre les augmentations de module.

10

	G' (25°C)(Pa)	G'(60°C)(Pa)	Tg séquence Poly (ABu)
PRC 302	1,5E+06	5,7E+05	-26°C
PRC 302 neutralisé avec 2A2MP	3,5E+06	1,4E+06	-30°C
Facteur d'augmen- tation	2,3	2,5	
PRC 302 neutralisé avec Acétate de Zinc	1,9E+06	6,7 E+05	-24
Facteur d'augmen- tation	1,3	1,2	

Comme dans le cas du KOH, il va être possible de venir contrôler le niveau de module d'un produit donné sans toucher à la Tg de sa phase molle et 5 en augmentant sa résistance à la température. Ceci est aussi illustré sur la figure 8.

Le tableau 7 illustre les résultats suivants.
10

	PRC 302 témoin	PRC 302 avec acétate de zinc
Contrainte maximum (MPa)	$3,2 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,06$
% déformation	1200 ± 111	724 ± 23
Module (Pa)	143 ± 6	245 ± 4
Augmentation du module		1,7

Il montre l'évaluation des propriétés en traction du produit neutralisé par l'acétate de Zinc : comme dans le cas de la DMA, on retrouve bien une 15 légère augmentation du module du produit mais moins grande que dans le cas de la potasse.

Exemple 7

Le même principe de pouvoir moduler les 20 propriétés d'un copolymère donné en utilisant des ionomères peut être appliqué à tous les copolymères revendiqués dans l'invention contenant des groupements réactifs.

Ceux-ci peuvent être des copolymères "tout acrylique" destinés à des applications adhésifs PSA comme le PIL 0407 ou des copolymères "tout acrylique" destinés à des applications thermoplastiques comme le 5 DC59.

Le tableau 8 décrit les mélanges en voie fondue réalisés avec ces deux copolymères.

Réf	Produit	T _{mélange} (°C)	V (t/min)	T (min)	m(g) de polymère	m(g) de base	C (30 min) (N.m)	C Fin (N.m)	T Max (°C)
AP 23042	PIL-0407 + KOH	180	50 puis 100	60	50	2,7	5,5	3,8	183
AP2604 1	PIL-0407 + KOH	160	50 puis 100	60	50	2,7	5	4,6	165
AP2704 3	DC59	200	50 puis 100	10	60	-	12*	12*	208
AP2704 1	DC59 + KOH	180	50 puis 100	60	60	2,6	25,8	25,8	205
AP2704 2	DC59 + KOH	200	50 puis 100	10	60	2,6	28*	28*	221
5AP180 32	DC59 + 2A2MP	160	50 puis 100	60	54	3,1	14,7	14,7	186

*mélange sur 10 minutes

10 L'effet de la neutralisation sur les mélanges avec DC 59 est illustré sur les figures 9 et 10. La figure 9 montre les couples de mélange en fonction du temps et la figure 10 montre l'évolution de la température matière en fonction du temps. Sur les 15 mélanges avec les bases, il est possible de voir que l'échauffement par rapport à la température de consigne dû à la réaction de neutralisation et à l'augmentation de viscosité du produit est beaucoup plus important que celui du produit sans base.

La figure 11 et le tableau 9 illustrent sur le PIL 0407 en comparaison au produit non malaxé l'effet de la neutralisation sur l'accroissement des propriétés mécaniques du copolymère.

5 Le tableau 9 regroupe les résultats suivants :

		G' (25°C)(Pa)	G'(60°C)(Pa)	Tg séquence Poly (ABu)
MABum	PIL-0407	7,67E+05	5,7E+05	-28°C
MABum	PIL-0407 neutralisé 160°C	1,41E+06	1,2E+06	-28°C
MABum	PIL-0407 neutralisé 180°C	1,88E+06	1,11E+06	-28°C
Augmentation	160°C vs initial	1,8	1,9	
Augmentation	180°C vs initial	2,5	2,2	

10 Le copolymère neutralisé possède non seulement un module double à température ambiante sans avoir modifié la Tg de la phase molle, ce qui pour une formulation HMPSA donnée permettrait d'obtenir un produit avec un module double par rapport au même copolymère formulé sans neutralisation. Mais, ce copolymère après neutralisation possède également une 15 bien meilleure stabilité thermique comme le montre son module élastique qui varie très peu avec la température comparativement au produit non neutralisé. Ce dernier

fait se retrouve aussi sur l'évolution de la tan delta en fonction de la température : après neutralisation, le Pil 0407 montre un comportement plus élastique et moins visqueux (niveau de tan delta plus bas). Tous ces 5 éléments doivent conduire à des formulations HMPSA dont la résistance en température (ou SAFT) sera améliorée par rapport au produit non neutralisé.

Sur cet exemple, on peut aussi noter que la neutralisation à 180°C semble plus efficace qu'à 160°C 10 (niveau de couple lors du mélange dans le tableau 8, niveau de module dans le tableau 9, tan d plus basse dans le graphe 11) : la température de neutralisation pourra servir comme un autre paramètre dans le but 15 d'adapter les propriétés thermo-mécaniques d'un produit donné.

Exemple 8

Nous avons vu qu'il était possible, par le biais de la neutralisation en voie solvant ou fondue, 20 d'adapter les propriétés thermo-mécaniques d'un copolymère revendiqué dans l'invention.

Il est aussi avantageux de pouvoir réaliser cette neutralisation non plus seulement au niveau du copolymère pur mais aussi au niveau de la formulation 25 du copolymère.

En pouvant réaliser la neutralisation lors du mélange des divers composants formant un hot-melt sensible à la pression, le formateur aura toute latitude pour adapter les propriétés de son mélange à 30 son application tout en n'ayant à traiter qu'avec une seule matière première.

Pour illustrer ce concept, nous avons choisi de réaliser une formulation HMPSA à partir du copolymère PRC 302 utilisé à 70% avec 30% d'un mélange constitué à 20% d'un plastifiant le 5 trioctyltrimélittate et à 80% d'une résine la Foral AX. Les propriétés d'un mélange témoin sont comparées à celles du même mélange neutralisé par 1 équivalent de KOH ou par 1 équivalent de 2 amino2méthyl propanol.

Les mélanges sont réalisés en Brabaender à 10 150°C : les propriétés des trois mélanges sont rappelées dans le tableau 10.

Réf	Produit	T _{mélange} (°C)	V (t/min)	T (min)	m(g) de polymère	m(g) de base	C (30 min) (N.m)	C Fin (N.m)
AP 22041	PRC302 +(TOTM+ AX 20/80) 70/30	150	50 puis 100	60	42 3,6 14,4	-	0,7	0,7
AP2304 1	PRC302 +(TOTM+ AX 20/80) 70/30 + KOH	150	50 puis 100	60	42 3,6 14,4	1,1	-	-
5AP180 31	PRC302 +(TOTM+ AX 20/80) 70/30 +2A2MP	150	50 puis 100	60	42 3,6 14,4	1,7	2,6	3,2

15 La figure 12 compare les couples de mélanges dans le Brabaender pour le produit témoin et le HMPSA neutralisé par le 2 amino2méthyl propanol.

Nous avons comparé les propriétés rhéologiques de la formulation témoin et du produit neutralisé à la potasse en rhéologie capillaire à 160°C sur le graphique 13. Les mesures sont réalisées à 160°C 5 en rhéologie capillaire à hauts gradients de cisaillement ($\eta=f(\text{gradient de cisaillement})$) et en viscoélasticité dynamique à bas gradient de cisaillement ($\eta^*=f(\text{fréquence de sollicitation})$) en appliquant le principe de Cox-Merz bien connu de 10 l'homme de l'art. Cet exemple montre que si la viscosité à hauts gradients de cisaillement est légèrement affectée par la neutralisation, l'augmentation de viscosité et d'élasticité à bas gradient de cisaillement est bien plus importante comme 15 illustré dans la figure 14 qui fait le ratio pour chaque fréquence (ou gradient de cisaillement) de la viscosité ou élasticité de la formulation neutralisée par rapport à la formulation témoin. Ceci constitue un avantage pour toutes les applications où la résistance 20 au fluage du produit va être mise en jeu.

Nous avons évalué les propriétés thermomécaniques de la formulation témoin et de la formulation neutralisée par le 2 amino2méthyl propanol ou le KOH en DMA. Les mesures sont présentées sur la 25 figure 15.

Le tableau 11 illustre les résultats suivants.

PRC302 +(TOTM+AX 20/80) 70/30	G' (25°C)(Pa)	G'(60°C)(Pa)	Tg séquence Poly (ABu)
Témoin	5,50E+05	7,06E+04	-14°C
Neutralisé par KOH	9,08E+05	1,76E+05	-12°C
Neutralisé par 2A2MP	4,04E+06	6,00E+05	-23°C
Augmentation KOH/témoin	1,7	2,5	
Augmentation 2A2MP/témoin	7,3	8,5	

Comme le montre le tableau 11, la neutralisation permet un accroissement de module de la formulation dont on peut contrôler l'amplitude suivant 5 la base utilisée. Cet accroissement est sensible non seulement à température ambiante mais aussi aux températures élevées, ce qui permet d'améliorer les propriétés de SAFT d'une formulation donnée. Cet accroissement est obtenu sans augmenter la Tg de la 10 phase molle.

La neutralisation nous permettra donc de réduire la quantité de polymère pour obtenir une formulation d'un module donné, et donc de réduire le prix de revient global du produit. Il faudra toutefois 15 veillé à bien contrôler le niveau de neutralisation du produit : ainsi, dans notre exemple, nous avons fait des produits assez peu tackants et très cohésifs avec une part importante de polymère dont nous avons encore renforcé la cohésion par la neutralisation.

REVENDICATIONS

1. Copolymère séquencé, éthylénique, linéaire comprenant :

5 - au moins une première séquence A présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C ;

- au moins une deuxième séquence B présentant une température de transition vitreuse inférieure à 15°C ;

10 - au moins une troisième séquence C présentant une température de transition vitreuse supérieure à 20°C ;

ladite première séquence A et troisième séquence C étant identiques ou différentes et l'une au moins 15 d'entre elles comprenant au moins un motif monomère comprenant au moins une fonction $-CO_2H$ et/ou carboxylate $-COO^-$.

2. Copolymère selon la revendication 1, 20 dans lequel le motif monomère comprenant au moins une fonction $-CO_2H$ et/ou $-COO^-$ est présent en une teneur allant de 0,5 à 99% molaire.

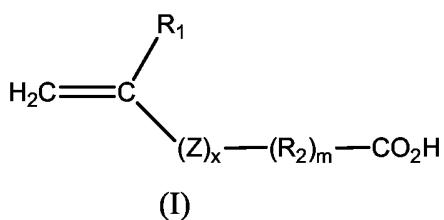
3. Copolymère selon la revendication 2, 25 dans lequel le motif monomère comprenant au moins une fonction $-CO_2H$ est présent en une teneur allant de 3 à 30% molaire.

4. Copolymère selon l'une quelconque des 30 revendications précédentes, dans lequel la première

séquence A et/ou la troisième séquence C présente une température de transition vitreuse supérieure à 60°C.

5. Copolymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la deuxième séquence B présente une température de transition vitreuse inférieure à -30°C.

6. Copolymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le motif monomère comprenant au moins une fonction $-CO_2H$ est issu d'un monomère répondant à la formule (I) suivante :



15 dans laquelle :

– R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, de type C_pH_{2p+1} , avec p étant un entier allant de 1 à 12 ;

20 COO-, -CONH-, -CONCH₃-, -OCO- ou -O-; de préférence -COO- et -CONH- ;

- x est 0 ou 1 ;

25 - R_2 est un groupe divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre de 1 à 30 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P :

- m est un entier égal à 0 ou 1.

7. Copolymère selon la revendication 6, dans lequel, dans la formule (I), R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, x est égal à 0 et m 5 est égal à 0.

8. Copolymère selon la revendication 6, dans lequel R_2 est :

- un groupe alkylène ;
- un groupe phénylène $-C_6H_4-$ (ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un groupe alkyle en C_1-C_{12} comprenant éventuellement de 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P; ou bien un groupe benzylène $-C_6H_4-CH_2-$ éventuellement substitué, par un 10 groupe alkyle en C_1-C_{12} comprenant éventuellement de 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, et P ;
- un groupe de formule $-CH_2-CHOH-$, $-CH_2-CH_2-$ $CHOH-$, $-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-$, $-CH_2-CH(NH_2)-$, $-CH_2-CH_2-$ $CH(NHR')-$, $-CH_2-CH(NHR')-$, $-CH_2-CH_2-CH(NR'R'')-$, $-CH_2-$ 15 $CH(NR'R'')-$, $-CH_2-CH=CH-$ avec R' et R'' représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{18} .

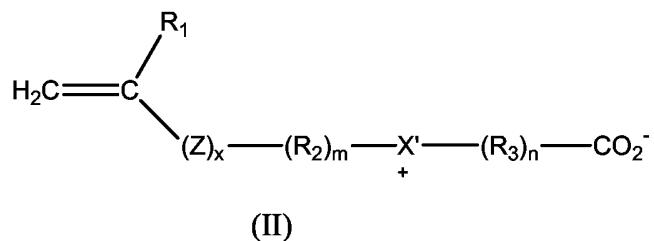
9. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le motif comportant 25 au moins une fonction $-CO_2H$ est issu d'un monomère choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide diacrylique, l'acide diméthylfumarique, l'acide citraconique, 30 l'acide vinylbenzoïque, l'acide acrylamidoglycolique de formule $CH_2=CH-CONHCH(OH)COOH$, le maléate de diallyle

de formule $C_3H_5-CO_2-CH=CH-CO_2-C_3H_5$, le (méth)acrylate de butyle, les anhydrides carboxyliques porteurs d'une liaison vinylique, ainsi que leurs sels ; et leurs mélanges.

5

10. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le motif monomère comprenant au moins une fonction carboxylate $-COO^-$ est issu d'un monomère amphotère de formule (II) suivante :

10



dans laquelle :

15 - R_1 , Z , x , R_2 et m ont les mêmes significations que dans la formule (I) de la revendication 6 ;

- X'^+ est un groupe divalent de formule $-N^+R'_6R'_7$ avec R'_6 et R'_7 représentant, indépendamment l'un de l'autre,

(i) un atome d'hydrogène ;

20 (ii) un groupe alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement aromatique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre de 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P ;

(iii) un groupe oxyde d'alkylène de formule $-(R'_8O)_yR'_9$ avec R'_8 représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C_2-C_4 , R'_9 est l'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{30} et y est un entier allant de 1 à 250 ;

(iv) R'_6 et R'_7 peuvent former avec l'atome d'azote un cycle ($NR'_6R'_7$ ou $R'_6NR'_7$) saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, comprenant au total 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 5 atomes de carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisi parmi O, S et N; ledit cycle pouvant être fusionné avec un ou plusieurs autres cycles, saturés ou insaturés, éventuellement aromatiques, comprenant chacun 5, 6, 7 ou 8 atomes, et notamment 4, 5, 6 ou 7 atomes de 10 carbone et/ou 2 à 4 hétéroatomes choisi parmi O, S et N ;

- R_3 est un groupe divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, 15 pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P ;

- n est 0 ou 1.

11. Copolymère selon la revendication 10, 20 dans lequel R_3 est :

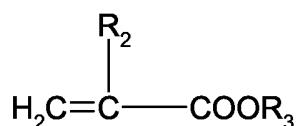
- un groupe alkylène ;
- un groupe phénylène $-C_6H_4-$ (ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un groupe alkyle en C_1-C_{12} comprenant éventuellement de 1 à 5 hétéroatomes 25 choisis parmi O, N, S, F, Si et P; ou bien un groupe benzylène $-C_6H_4-CH_2-$ éventuellement substitué, par un groupe alkyle en C_1-C_{12} comprenant éventuellement de 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P.

30 12. Copolymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la première

séquence A et/ou la troisième séquence C compren(nent), en outre, un ou plusieurs motifs monomères issus de monomères additionnels choisis parmi les monomères hydrophiles non ioniques, les monomères hydrophobes et 5 leurs mélanges.

13. Copolymère selon la revendication 12, dans lequel le monomère additionnel est choisi parmi, seuls ou en mélange :

- 10 -(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones ;
- (ii) les (méth)acrylates de formule :



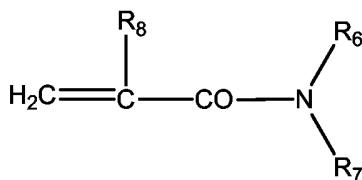
15 dans laquelle R_2 est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle (CH_3) ;

et R_3 représente :

20 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P ; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes $-\text{Si}(\text{R}'_4\text{R}'_5\text{R}'_6)$ et $-\text{Si}(\text{R}'_4\text{R}'_5)\text{O}$, dans lesquels R'_4 , R'_5 et 25 R'_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ;

- un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} ;

- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ ;
- un groupe aralkyle en C₄–C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) ;
 - un groupe hétérocyclique comprenant de 4 5 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non ;
 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 atomes de carbone) ;
- 10 lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁–C₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) 15 éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R'₄R'₅R'₆) et -Si (R'₄R'₅)O, dans 20 lesquels R'₄, R'₅ et R'₆, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle ;
- 25 - un groupe -(OC₂H₄)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀; un groupe -(OC₃H₆)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes (OC₂H₄)_m et (OC₃H₆)_m ;
- 30 -(iii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle R₈ désigne H ou méthyle ;

et R₇ et R₆ identiques ou différents représentent :

– un atome d'hydrogène; ou

5 – un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R'₄R'₅R'₆) et -Si (R'₄R'₅)O, dans lesquels R'₄, R'₅ et R'₆, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;

10 15 – un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ ;

– un groupe aryle en C₃ à C₂₀ ;

– un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) ;

– un groupe hétérocyclique comprenant de 4

20 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non ;

– un groupe hétérocycloalkyle (alkyle en

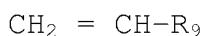
C₁–C₄) ;

25 lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les

atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁–C₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits 5 groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si (R'₄R'₅R'₆) et -Si (R'₄R'₅)O, dans lesquels R'₄, R'₅ et R'₆, identiques ou différents, 10 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;

– un groupe -(OC₂H₄)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀; un groupe -(OC₃H₆)_m-OR'', avec m = 5 à 300 et R'' = H ou alkyle de 15 C₁ à C₃₀; ou bien un mélange statistique ou bloc de groupes (OC₂H₄)_m et (OC₃H₆)_m ;

– (iv) les composés vinyliques de formule :



dans laquelle R₉ est un groupe hydroxyle; un halogène 20 (Cl ou F); un groupe NH₂; un groupe -OR₁₀ où R₁₀ représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); un groupe acétamide (NHCOC₃H₇); un groupe OCOR₁₁ où R₁₁ 25 représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle), cycloalkyle en C₃–C₁₂, aryle en C₃–C₂₀ ou arallyle en C₄–C₃₀; ou encore R₉ est choisi parmi :

– un groupe alkyle linéaire ou ramifié, 30 comprenant 1 à 30 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe

alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes -Si ($R'_4R'_5R'_6$) et -Si ($R'_4R'_5$)O, dans lesquels R'_4 , R'_5 et 5 R'_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;

- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ ;
- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ ;
- 10 - un groupe arylealkyle ou alkylaryle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) ;
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non ;
- 15 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 atomes de carbone) ;

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 20 atomes de carbone linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P,

lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes -Si ($R'_4R'_5R'_6$) et -Si ($R'_4R'_5$)O, dans lesquels R'_4 , R'_5 et 25 R'_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle ;

-(v) les composés allyliques de formule :

$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_9$ ou $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}_9$ dans lesquelles R_9 a la même signification que ci-dessus ;

-(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides 5 ou vinyliques siliconés.

14. Copolymère selon la revendication 12, dans lequel le monomère additionnel est choisi parmi, seul ou en mélange :

10 - les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'hydroxyalkyle dont le groupe alkyle comprend 2 à 4 atomes de carbone ;

- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides d'alkoxy (C_{1-4}) alkyle (C_{1-4}) ;

15 - le (méth)acrylamide et le N,N -diméthylacrylamide ;

- les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides à groupe $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_m-\text{OR}''$, avec $m = 5$ à 300 et, $\text{R}'' = \text{H}$ ou alkyle de C_1 à C_4 ;

20 - les vinyllactames ;

- les vinyléthers ;

- la vinylacétamide, la N -vinylpyrrolidone, la N -vinylcaprolactame ;

25 - les (méth)acrylates de polysaccharide comme l'acrylate de saccharose et le (méth)acrylate d'éthyleglucoside.

15. Copolymère selon la revendication 12, dans lequel le monomère additionnel est choisi parmi, seul ou en mélange :

- l'acrylate de t-butylbenzyle, l'acrylate de t-butyldéthoxyéthyle, l'acrylate d'isobornyle (94°C), l'acrylate de furfuryle, l'acrylate de n-hexyle (45°C), l'acrylate de t-butyle (50°C), l'acrylate de cyclohexyle (19°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (15°C), l'acrylate de méthyle (10°C), l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate d'isobutyle (-24°C), l'acrylate de méthoxyéthyle (-33°C), l'acrylate de n-butyle (-54°C), l'acrylate d'éthylhexyle (-50°C), l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate d'isooctyle, l'acrylate d'isodécyle ;
- le méthacrylate de t-butylbenzyle, le méthacrylate de t-butyldéthoxyéthyle, le méthacrylate d'isobornyle (111°C), le méthacrylate de méthyle (100°C), le méthacrylate de cyclohexyle (83°C), le méthacrylate d'éthyle (65°C), le méthacrylate de benzyle (54°C), le méthacrylate d'isobutyle (53°C), le méthacrylate de butyle (20°C), le méthacrylate de n-hexyle (-5°C), le méthacrylate d'éthylhexyle, le méthacrylate d'octyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate d'isooctyle, le méthacrylate d'isodécyle ;
- le styrène (100°C), le vinylcyclohexane, l'acétate de vinyle (23°C), le vinylméthyléther (-34°C), le néononanoate de vinyle, le néododécanoate de vinyle;
- la N-butylacrylamide, la N-isopropylacrylamide, la N,N-diméthylacrylamide, la

N,N-dibutylacrylamide, la N-t-butylacrylamide, le N-octylacrylamide.

16. Copolymère selon l'une quelconque des 5 revendications précédentes, dans lequel le bloc B comprend des motifs monomères issus de monomères hydrophiles non ioniques et/ou hydrophobes tels que définis ci-dessus.

10 17. Copolymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui est un copolymère tribloc de type A-B-C.

15 18. Copolymère selon la revendication 17, dans lequel la séquence B est présente en une teneur allant de 5 à 95% en poids du copolymère.

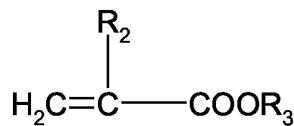
20 19. Copolymère selon la revendication 17, dans lequel la séquence B est présente en une teneur supérieure à 50% en poids du copolymère.

25 20. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, dans lequel la séquence A et/ou C comprend :

- des motifs monomères issus de monomères non ioniques choisis parmi :

30 *les composés vinyliques de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_9$, R_9 étant tel que défini dans la revendication 13,

*les composés méthacrylates de formule :



avec R_2 et R_3 étant tel que définis dans la revendication 13 ; et

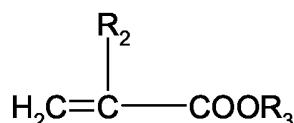
* les mélanges de ceux-ci ; et

5 - des motifs monomères porteurs d'au moins une fonction $-\text{CO}_2\text{H}$ issus de monomères choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

10 21. Copolymère selon la revendication 20, dans lequel les motifs monomères issus de monomères non ioniques sont présents en une teneur allant de 1 à 99,5% par rapport au poids total de la séquence.

15 22. Copolymère selon la revendication 20 ou 21, dans lequel les motifs monomères porteurs d'au moins une fonction $-\text{CO}_2\text{H}$ sont présents en une teneur allant de 0,5 à 99% par rapport au poids total de la séquence.

20 23. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, dans lequel la séquence B comprend des motifs monomères issus de monomères choisis par les (méth)acrylates de formule :



25 avec R_2 et R_3 étant tels que définis dans la revendication 13.

24. Copolymère selon la revendication 23, dans lequel les monomères (méth)acrylates sont choisis parmi le méthacrylate de n-hexyle ($T_g=-5^{\circ}\text{C}$), l'acrylate d'éthyle ($T_g=-24^{\circ}\text{C}$), l'acrylate d'isobutyle ($T_g=-24^{\circ}\text{C}$), 5 l'acrylate de n-butyle ($T_g=-54^{\circ}\text{C}$), l'acrylate d'éthylhexyle ($T_g=-50^{\circ}\text{C}$).

25. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 17 à 24, dans lequel le copolymère tribloc est choisi parmi le poly(styrène-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(styrène-co-acide méthacrylique), le poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique). 15

26. Copolymère selon la revendication 25, dans lequel le copolymère poly(styrène-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(styrène-co-acide méthacrylique) est celui pour lequel :

- la séquence poly(acrylate de n-butyle) représente 71% en poids du copolymère total ;
- les séquences poly(styrène-co-acide méthacrylique) comprennent chacune des motifs monomères issus de l'acide méthacrylique à raison de 2% en poids du copolymère total et des motifs monomères issus du styrène à raison de 12,5% en poids du copolymère total ;
- 30 - une masse moléculaire moyenne en poids de 372 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

27. Copolymère selon la revendication 25, dans lequel le copolymère poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) est celui pour lequel :

- la séquence poly(acrylate de n-butyle) représente 35% en poids du copolymère total ;
- les séquences poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) comprennent chacune des motifs monomères issus de l'acide méthacrylique à raison de 3,25% en poids du copolymère total et des motifs monomères issus du méthacrylate de méthyle à raison de 29,25% en poids du copolymère total ;
- une masse moléculaire moyenne en poids de 150 000 g.mol⁻¹.

28. Copolymère selon la revendication 25, dans lequel le copolymère poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)-b-poly(acrylate de n-butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) est celui pour lequel :

- la séquence poly(acrylate de n-butyle) représente 65% en poids du copolymère total ;
- les séquences poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) comprennent chacune des motifs monomères issus de l'acide méthacrylique à raison de 1,6% en poids du copolymère total et des motifs monomères issus du méthacrylate de méthyle à raison de 15,9% en poids du copolymère total ;

– une masse moléculaire moyenne en poids de 95 000 g.mol⁻¹.

29. Composition comprenant au moins 1% en 5 poids, par rapport au poids total de la composition, d'un copolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 28.

30. Composition selon la revendication 29, 10 dans laquelle le copolymère est neutralisé, en tout ou partie, par une base minérale ou organique.

31. Composition selon la revendication 30, dans laquelle la base minérale est choisie parmi les 15 hydroxydes alcalins, les hydroxydes de métaux alcalino-terreux, les hydroxydes de métaux, les hydroxydes de métalloïdes.

32. Composition selon la revendication 31, 20 dans laquelle la base organique est une amine.

33. Composition selon la revendication 31, dans laquelle l'amine est une amine ayant une température d'ébullition supérieure à 200°C sous 1 25 atmosphère.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 30 à 33, dans laquelle le taux de neutralisation est supérieur à 0,1, de préférence 30 supérieur à 0,5.

35. Composition selon l'une quelconque des
29 à 34, qui est une composition adhésive.

36. Composition selon la revendication 35,
5 dans laquelle le copolymère est présent en une teneur
d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de la
composition.

37. Composition selon la revendication 35
10 ou 36, comprenant, en outre, un additif choisi parmi
les résines tackifiantes, les plastifiants.

38. Composition selon la revendication 37,
dans laquelle le plastifiant est choisi parmi les
15 huiles de type trimellitate, les huiles majoritairement
naphténiques.

39. Composition selon la revendication 37,
dans laquelle la résine tackifiante est choisi parmi
20 les résines à base de collophane(s), d'ester de
collophane, de polyterpène, de polyester hydroxylé, de
terpène styrène, de terpène pentaérythritol ou de
terpène phénol.

25 40. Bandes, étiquettes et rubans adhésifs
comprenant une composition telle que définie selon
l'une quelconque des revendications 35 à 39.

41. Composition selon l'une quelconque des
30 revendications 29 à 34, qui est une composition
thermoplastique.

42. Composition selon la revendication 41, comprenant, en outre, un ou plusieurs polymères thermoplastiques.

5

43. Composition selon la revendication 42, dans laquelle le polymère thermoplastique est choisi parmi le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène et le polychlorure de vinyle.

10

44. Procédé de préparation d'une composition telle que définie à la revendication 30, comprenant une étape de mise en contact en milieu liquide du copolymère avec une base minérale ou 15 organique.

45. Procédé de préparation d'une composition telle que définie à la revendication 30, comprenant une étape de mise en contact, par voie 20 fondue, du copolymère avec une base minérale ou organique.

46. Utilisation d'un copolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 28 25 en tant qu'adhésif thermofusible.

1 / 8

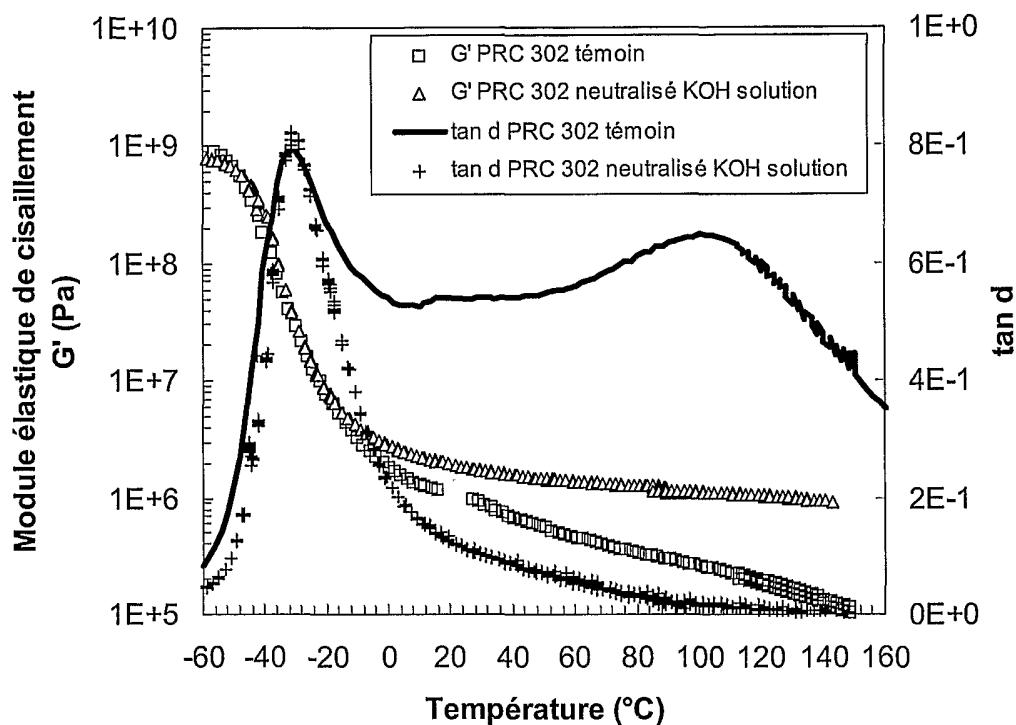


FIG.1

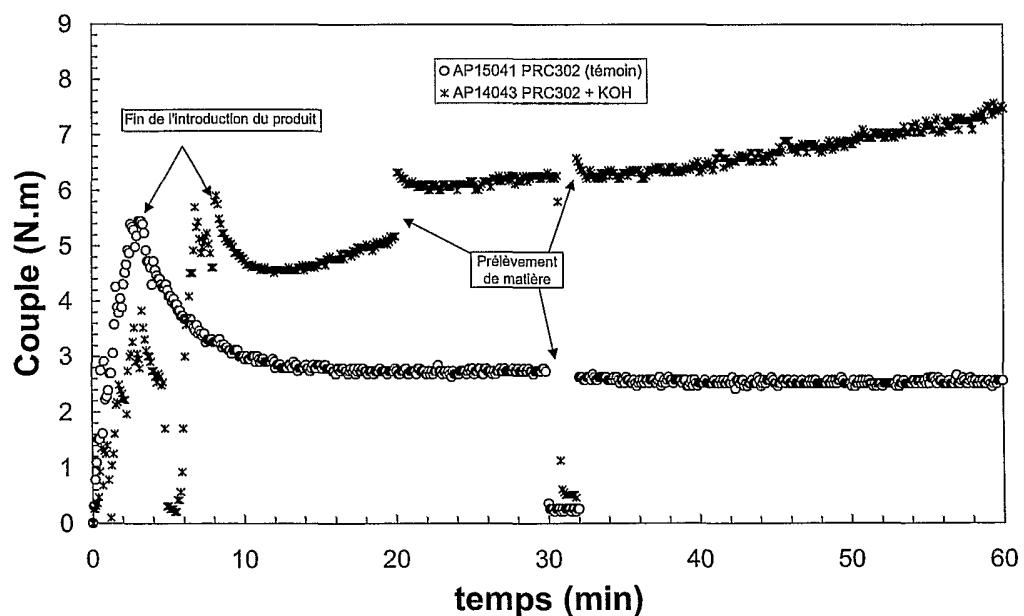


FIG.2

2 / 8

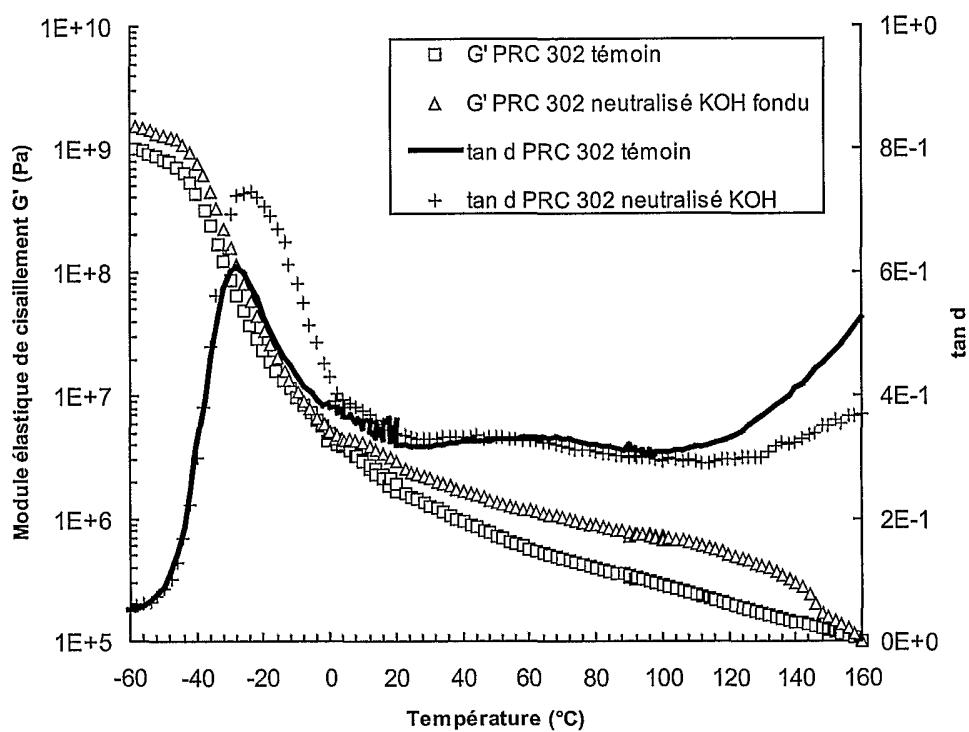


FIG.3

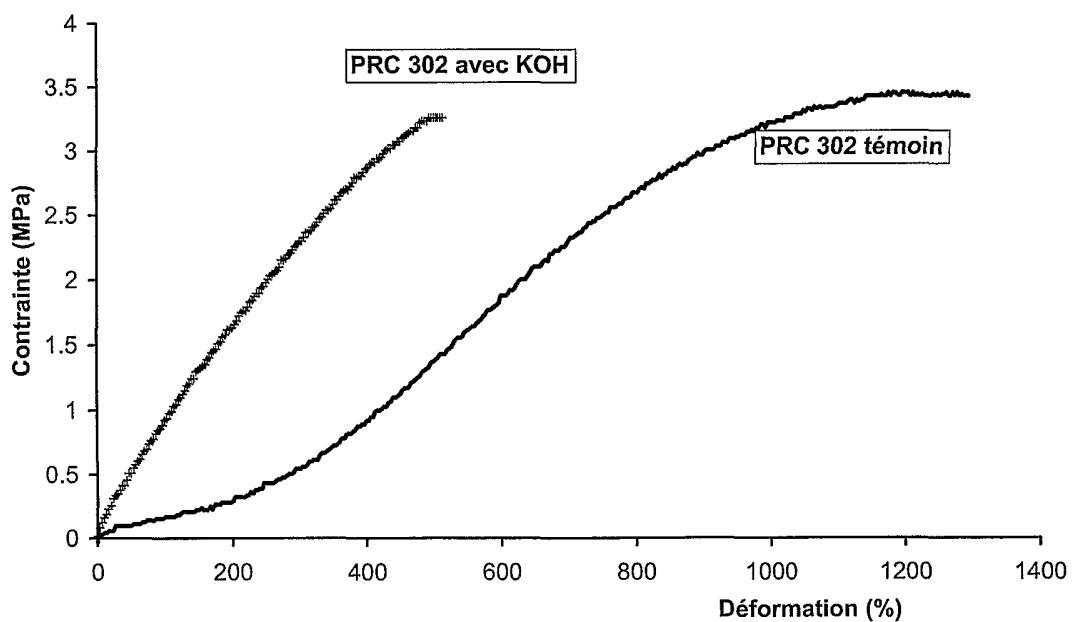


FIG.4

3 / 8

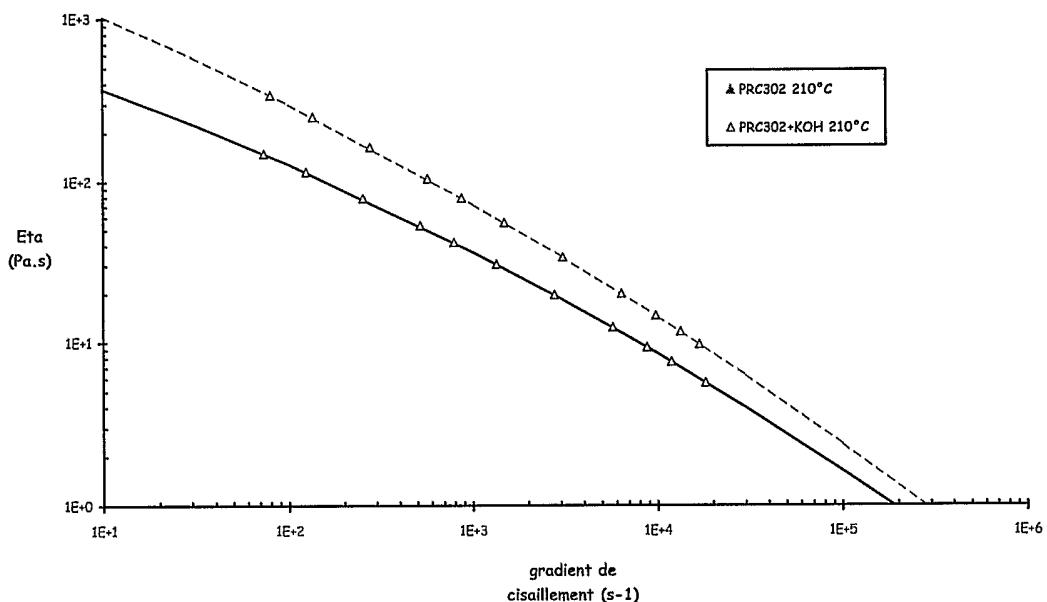


FIG.5

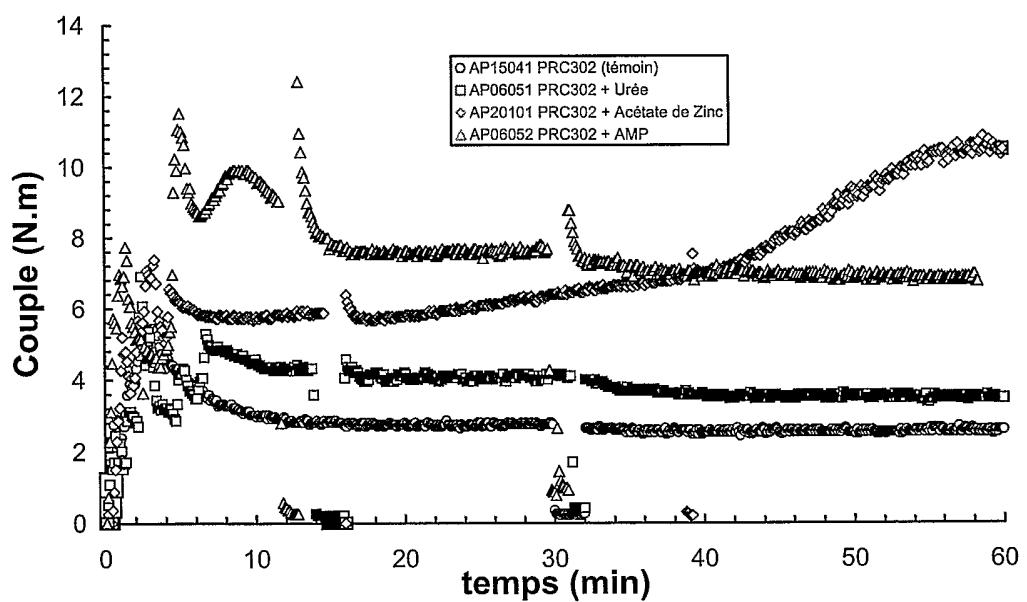


FIG.6

4 / 8

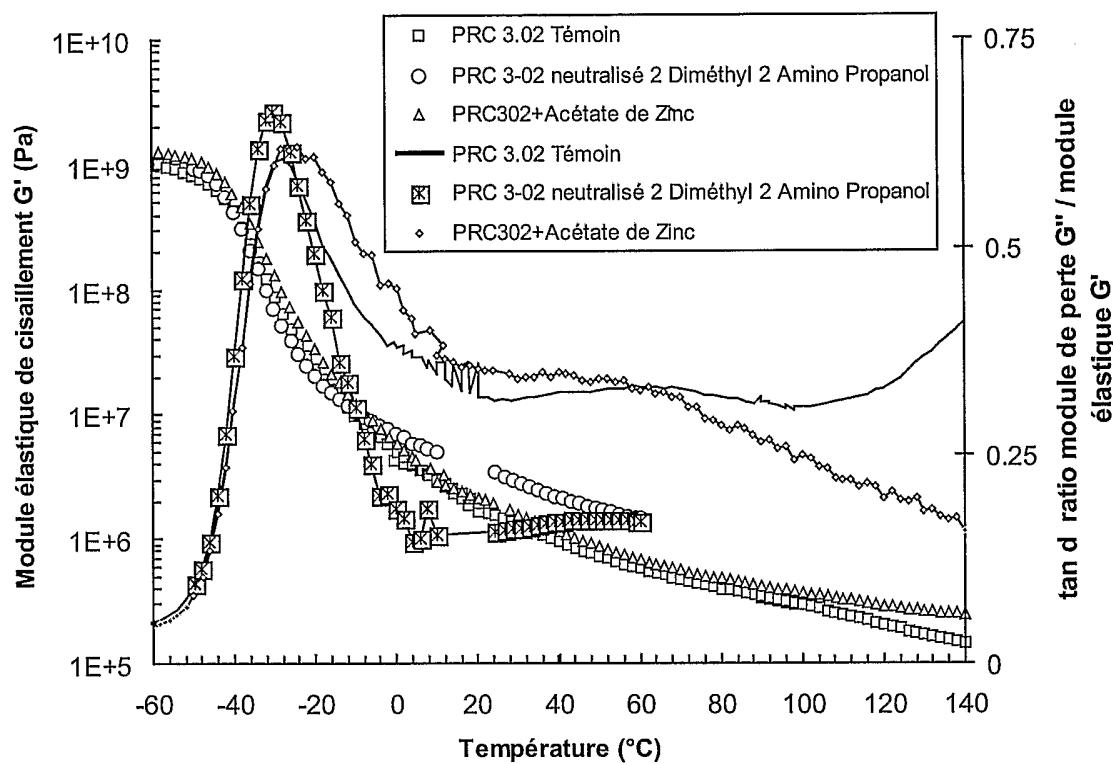


FIG.7

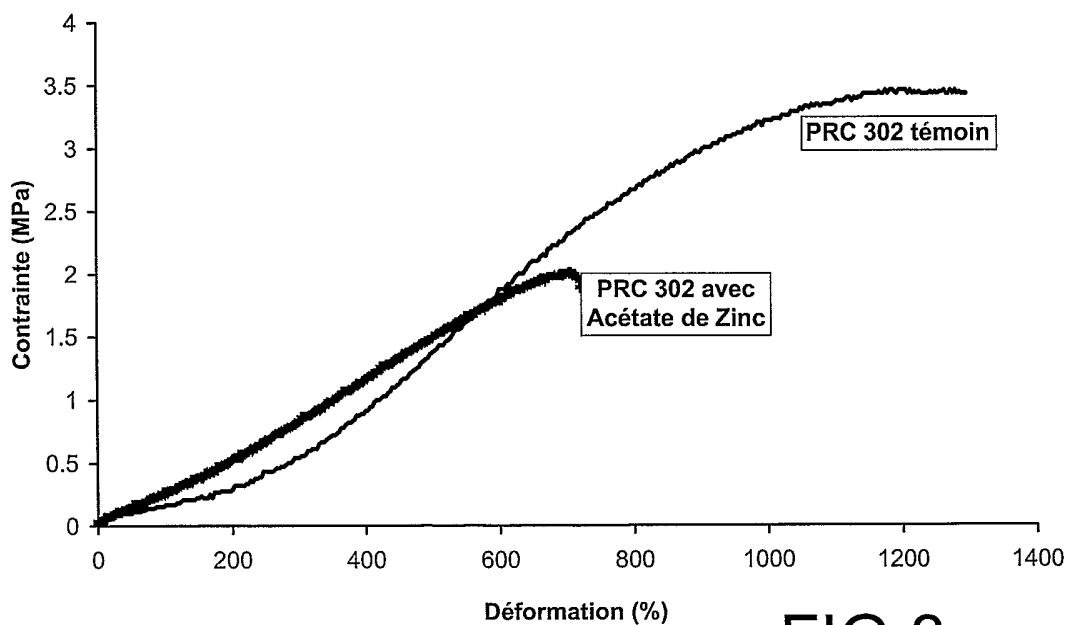


FIG.8

5 / 8

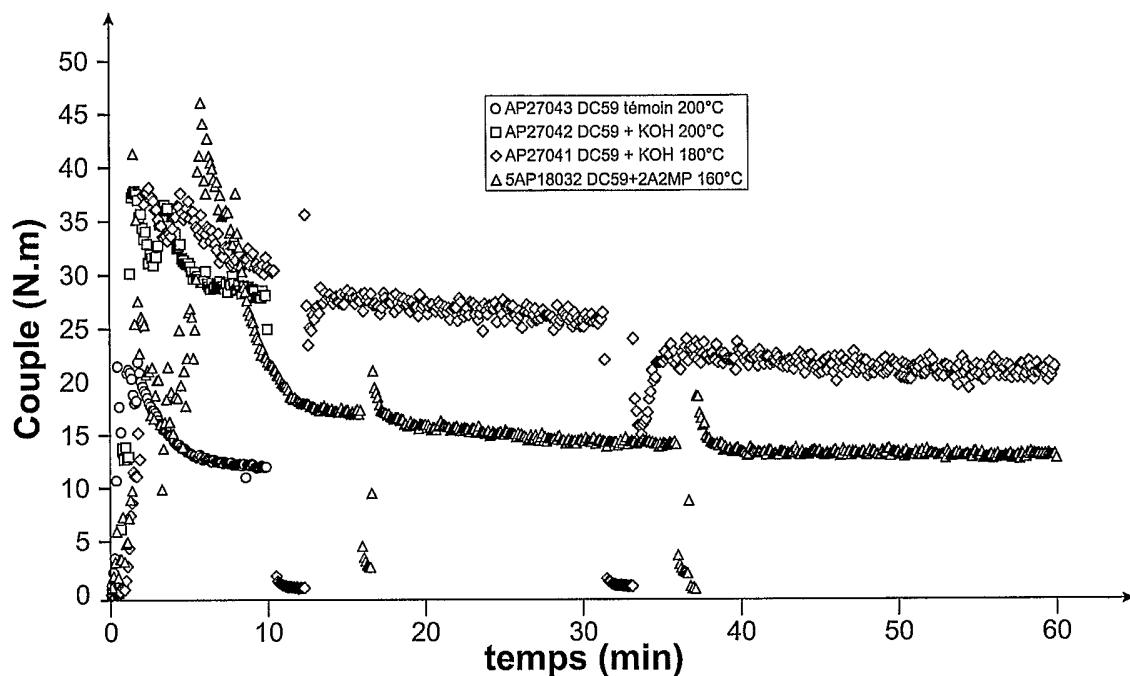


FIG.9

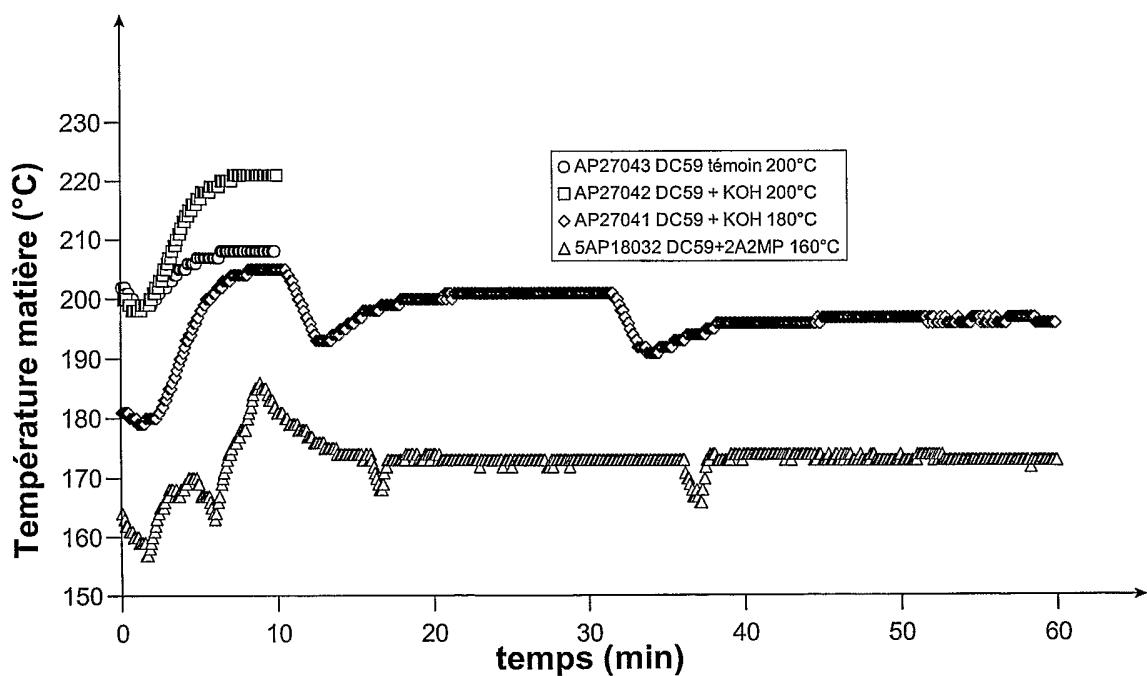


FIG.10

6 / 8

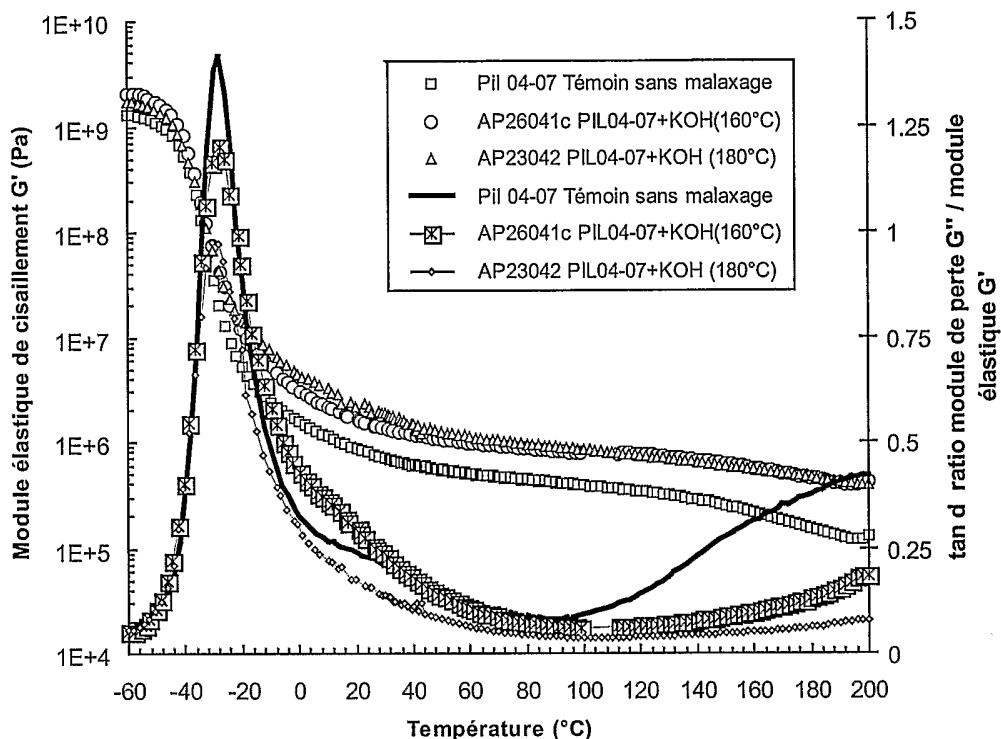


FIG.11

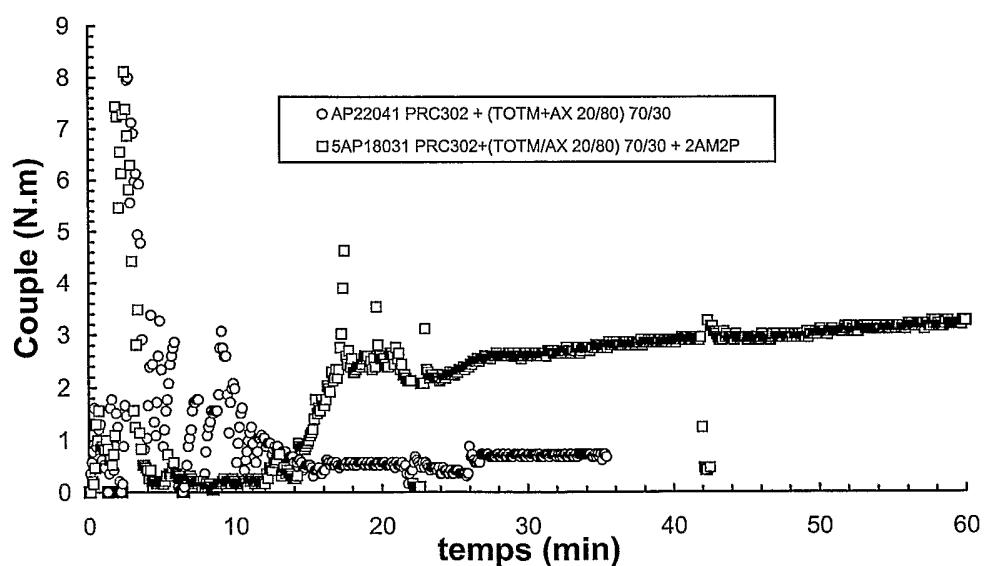


FIG.12

7 / 8

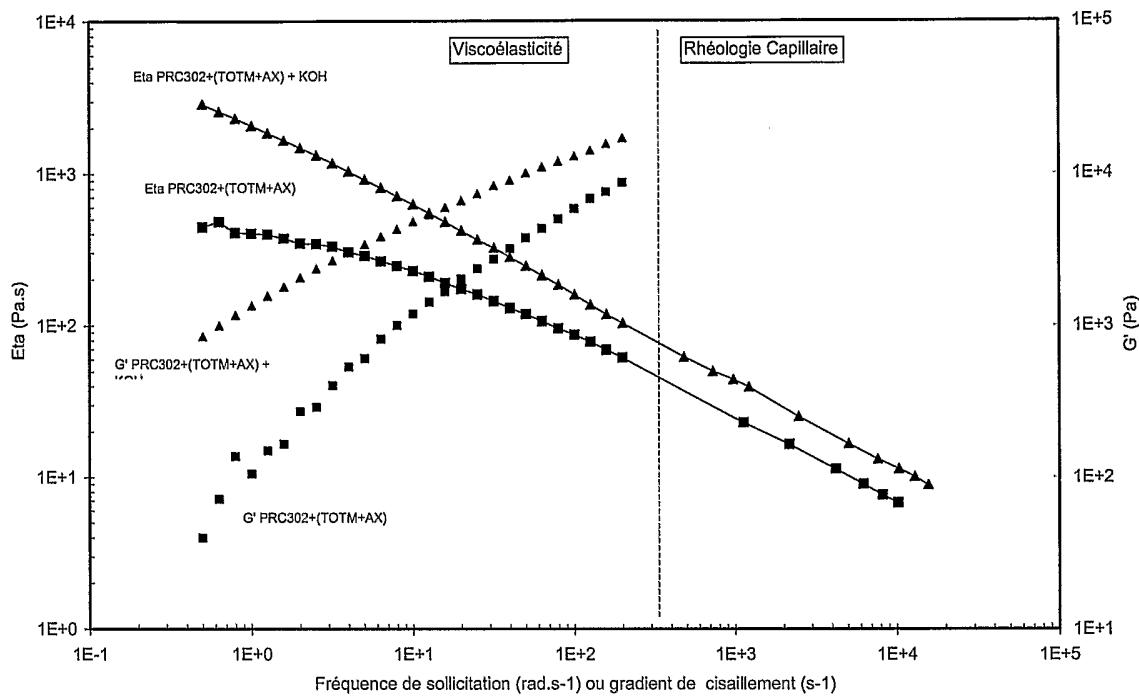


FIG.13

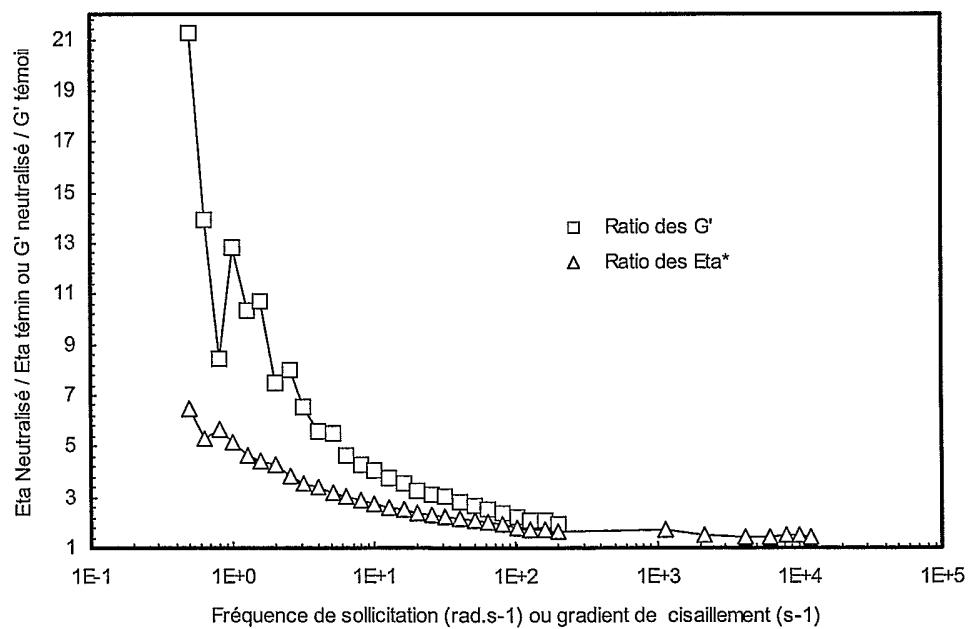


FIG.14

8 / 8

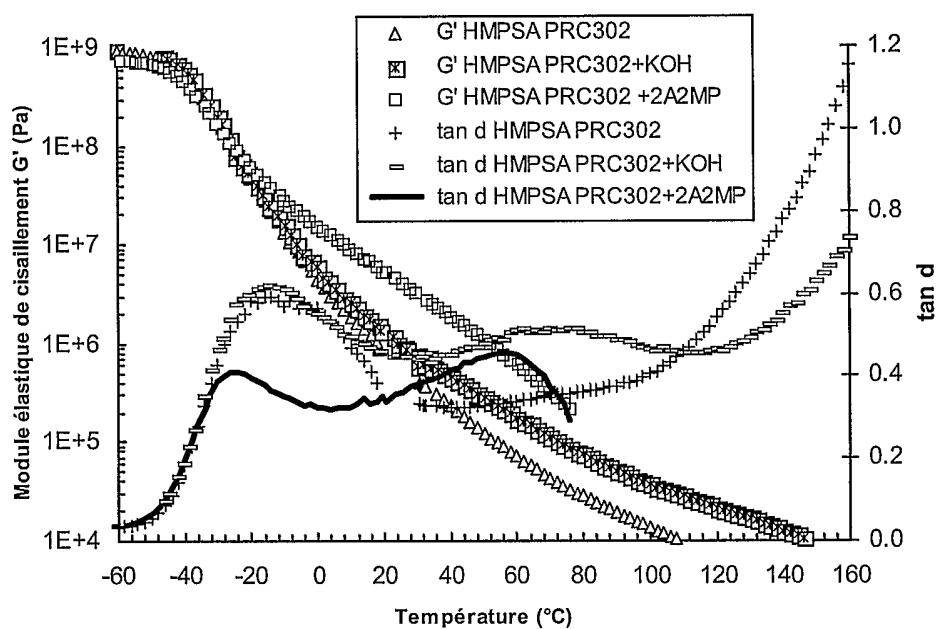


FIG.15