

(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
20 novembre 2003 (20.11.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/095502 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08F 4/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/01302

(22) Date de dépôt international : 14 mai 2003 (14.05.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/05983 14 mai 2002 (14.05.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
DESTARAC, Mathias [FR/FR]; 64, boulevard du
Port-Royal, F-75005 PARIS (FR). **BAVOUZET, Bruno**
[FR/FR]; 156, avenue Parmentier, F-75010 PARIS (FR).
BZDUCHA, Wojciech [FR/FR]; 40, Terrasse de l'Iris,
F-92400 COURBEVOIE (FR). **FLEURY, Etienne**
[FR/FR]; 26, rue Taillepie, F-69540 IRIGNY (FR).

(74) Mandataires : **BOITTIAUX, Vincent** etc.; RHODIA
SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40,
rue de la Haie Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX
(FR).

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

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

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

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

(54) Title: POLYMER OBTAINED BY MEANS OF CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION COMPRISING AT LEAST ONE BORONATE FUNCTION, ASSOCIATION THEREOF WITH A LIGAND COMPOUND AND USES OF SAME

(54) Titre : POLYMER OBTENU PAR POLYMERISATION RADICALE CONTROLEE COMPRENANT AU MOINS UNE FONCTION BORONATE, ASSOCIATION AVEC UN COMPOSE LIGAND ET UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention relates to a polymer that can be obtained by means of controlled radical polymerisation of at least one monomer comprising a boronate function or precursor and of at least monomer without a boronate function or precursor. In addition, the invention relates to the association of the aforementioned polymer with at least one monomer, oligomer, polymer or an organic or mineral surface having at least one group which can be complexed with a boronate function or precursor of the inventive polymer. The invention also relates to the production of said association and the use thereof.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée d'au moins un monomère comprenant une fonction boronate ou précurseur et d'au moins un monomère qui en est dépourvu. Elle a de même pour objet l'association comprenant le polymère précité avec au moins un monomère, oligomère, polymère ou une surface organique ou minérale, possédant au moins un groupement susceptible de se complexer avec une fonction boronate ou précurseur, du polymère selon l'invention. Elle concerne enfin l'obtention de cette association ainsi que son utilisation.



WO 03/095502 A1

**POLYMERE OBTENU PAR POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE
COMPRENANT AU MOINS UNE FONCTION BORONATE, ASSOCIATION
AVEC UN COMPOSE LIGAND ET UTILISATIONS**

5

La présente invention a pour objet un polymère comprenant au moins une fonction boronate, ou une fonction précurseur et obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée, son association avec un composé possédant au moins un groupement réactif vis-à-vis d'une fonction boronate, l'obtention de l'association et leurs utilisations.

10

Les polymères comprenant des fonctions boronates ou leurs précurseurs, peuvent trouver de nombreuses applications. En effet, en s'associant avec des composés possédant des groupements réactifs vis-à-vis des fonctions boronates, ils peuvent modifier le comportement rhéologique de ces composés lorsqu'ils sont en solution, de même qu'ils peuvent en modifier l'affinité vis-à-vis de certaines substances ou surfaces.

15

Il est connu de préparer des polymères possédant des fonctions boroniques ou boronates par polymérisation radicalaire classique et ils peuvent être notamment utilisés dans des applications médicales ou en chromatographie.

20

La difficulté réside dans le fait que les polymères résultants présentent de nombreuses hétérogénéités, tant sur le plan de la répartition de masse des diverses chaînes obtenues, que de la composition de chacune d'entre elles.

25

Par ailleurs, les polymérisations radicalaires classiques sont loin d'être efficaces lorsqu'il s'agit d'incorporer dans une chaîne, une teneur peu élevée en un monomère particulier. Ainsi, le phénomène de variation de composition de chaînes mentionné auparavant est amplifié par rapport aux cas où la teneur en monomère particulier est élevée, même si de tels phénomènes existent aussi. On obtient donc une proportion non négligeable de chaînes qui sont soit exemptes du monomère souhaité, soit présentant une teneur trop élevée en ce dernier.

30

Or dans certaines applications, de telles hétérogénéités peuvent entraîner des difficultés importantes, voire rédhibitoires lors de l'utilisation de ces polymères.

35

En effet, lorsque les polymères à fonctions boronates sont associés à des composés, appelés composés ligands, qui sont plus particulièrement des polymères et possèdent des groupements réactifs vis-à-vis de telles fonctions, on peut observer l'apparition d'un phénomène de sur-réticulation entre les chaînes boronates et le composé ligand, qui peut conduire à la formation non souhaitée d'un gel dans le meilleur des cas, voire la précipitation de l'ensemble, dans le pire.

Dans le cas où une faible teneur en monomère boronate est présente, un bon nombre de chaînes sont inefficaces car elles ne comprennent pas de monomère

boronate ou à une teneur trop faible en ce monomère ; et celles qui comprennent le monomère peuvent créer des complications du même ordre que celles mentionnées dans le cas précédent.

5 Une autre conséquence de l'absence de contrôle de la structure du polymère portant les fonctions boronates, réside dans leur très faible aptitude à modifier la structure générale d'un composé ligand, plus particulièrement lorsque le polymère à fonctions boronates est utilisé comme un greffon susceptible de venir se complexer sur le squelette du composé ligand.

10 En effet, les polymérisations radicalaires classiques ne permettent pas de localiser de manière relativement précise les fonctions boronates ou précurseur, de même qu'elles ne permettent pas d'accéder à des polymères à blocs.

15 La présente invention a donc pour objet de proposer des polymères comprenant des fonctions boronates ou précurseurs de telles fonctions, qui présentent une bonne homogénéité dans la longueur des chaînes mais aussi des compositions des chaînes elles-mêmes, et cela même lorsque la teneur en bore du polymère est faible.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a pour premier objet un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée d'au moins un monomère comprenant une fonction boronate ou précurseur et d'au moins un monomère qui en est dépourvu.

20 La présente invention a de même pour objet l'association du polymère précité avec au moins un monomère, oligomère, polymère ou surface organique ou minérale, possédant au moins un groupement susceptible de se complexer avec une fonction boronate ou précurseur du polymère selon l'invention. Dans la suite, ces composés seront appelés indifféremment composés ligands.

25 Elle a par ailleurs pour objet l'utilisation de l'association mentionnée ci-dessus, selon laquelle on met en œuvre ladite association en milieu aqueux avec une concentration telle que la teneur pondérale en polymère est comprise entre 0,001 et 50 % en poids dans le milieu aqueux.

30 Les polymères selon l'invention présentent l'avantage d'avoir une répartition de masse resserrée, et de posséder une homogénéité appropriée de composition d'une chaîne à l'autre.

35 De plus, selon un mode de réalisation de l'invention, certains polymères, de par leur mode de synthèse, présentent une microstructure de chaînes contrôlée, conduisant à des structures à blocs. De plus, la localisation des fonctions boronates ou précurseur dans la chaîne de polymère, est contrôlée, elle aussi.

Par ailleurs, le fait que certains polymères selon l'invention présentent une structure à blocs, favorise un meilleur contrôle de la structure et des propriétés de l'association des polymères avec un composé ligand.

Ainsi, l'utilisation de ces polymères en association avec des composés ligands permet d'obtenir des structures optimales que l'on peut atteindre de manière considérablement plus simplifiée qu'en mettant en œuvre des réactions de polymérisation classiques, si toutefois ces réactions permettaient d'atteindre de tels résultats.

Par ailleurs, de telles associations peuvent conditionner un comportement rhéologique particulier, mais aussi peuvent permettre de vectoriser un composé sur une surface macroscopique (tissu, cheveu, etc) en apportant au composé ligand une affinité qu'il n'avait pas auparavant. L'association peut également permettre de modifier les propriétés d'un composé qui développera alors une affinité pour un nouveau milieu (transfert de phases, etc) ou une interface liquide/liquide (émulsion), liquide/air (mousse) ou liquide/solide (dispersion).

De plus, les liaisons entre le polymère à fonctions boronates et le composé ligand peuvent être favorisées ou non, selon les conditions d'utilisation de cette association, plus particulièrement selon le pH ou bien la présence ou l'absence d'une molécule compétitive. Par conséquent, selon ces conditions, on peut observer un effet de déclenchement de la réaction de la fonction boronate ou précurseur avec la fonction antagoniste, ou de déstabilisation de la liaison.

Il est à noter aussi que cette homogénéité de structure limite tout risque d'incompatibilité lors de l'utilisation, qui peut apparaître lorsque les chaînes présentent des teneurs trop élevées en fonctions boronates.

Par ailleurs, grâce à l'homogénéité de composition et de longueur des chaînes, toutes les chaînes polymères sont efficaces et les quantités mises en œuvre lors de l'utilisation sont donc optimisées, en d'autres termes, les quantités requises sont plus faibles.

En outre, les polymères selon l'invention peuvent dans certaines variantes, présenter une localisation relativement précise du bore le long de la chaîne.

Ceci présente un avantage non négligeable lorsque ces polymères sont utilisés comme agents de greffage de composés ligands. En effet, si les fonctions boronates se trouvent à l'une des extrémités de la chaîne, on peut s'attendre à ce que l'espèce résultant de l'association dudit polymère comprenant les fonctions boronates avec un composé ligand de nature polymérique, possède soit une structure de polymère peigne dans le cas de d'un composé ligand linéaire en solution, soit une structure de couronne plus ou moins gonflée dans le cas d'un composé ligand sous la forme d'une particule (organique comme un latex, ou minérale).

Mais d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Tout d'abord, il est rappelé que les fonctions boronates sont des fonctions correspondant à la formule suivante $-B(OH)_3^-$ possédant un contre-ion tel qu'un ion monovalent choisi notamment parmi les métaux alcalins. Elles proviennent de la neutralisation de la fonction acide boronique de formule : $-B(OH)_2$, fonction qui est un

5 acide faible pouvant être neutralisé par une base forte ou faible. Il est précisé que le terme boronate sera utilisé dans la suite, sauf mention contraire, pour désigner une fonction acide boronique ou boronate sous forme de sel.

Par précurseur des fonctions boronates, on désigne des fonctions de type esters de boronates $-B(OR)_2$ où le radical R précité correspond à une fonction alkyle, ou de

10 type boranes $-BH_3$.

Comme cela a été indiqué auparavant, l'invention a pour premier objet un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée d'au moins un monomère comprenant une fonction boronate ou précurseur et d'au moins un monomère qui en est dépourvu.

15 Les polymères selon l'invention peuvent être, selon la nature des monomères entrant en jeu lors de la synthèse, être hydrosolubles ou non.

Par hydrosoluble, on désigne les polymères qui, à 20°C, à une concentration de 0,1 % en poids en solution aqueuse ne font pas apparaître de séparation macroscopique de phase au bout d'une heure.

20 Cela représente un avantage supplémentaire des composés selon l'invention car en fonction de leur solubilité dans l'eau, ils peuvent être utilisés dans des formulations aqueuses s'ils sont hydrosolubles, ou bien, s'ils ne le sont pas, ils peuvent être utilisés comme agent modifiant la solubilité en phase aqueuse de composés ligands hydrosolubles.

25 Plus particulièrement, le monomère comprenant la fonction boronate ou précurseur est choisi, par exemple, parmi l'acide acryloylbenzène boronique, l'acide méthacryloylbenzène boronique, l'acide vinyl-4 benzène boronique, l'acide 3-acrylamido phényl boronique, l'acide 3-méthacrylamido phényl boronique, seuls ou en mélanges, ou sous forme de sels.

30 Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, la teneur en monomère comprenant la fonction boronate ou précurseur est comprise entre 0,01 et 50 % en mole par rapport au nombre total de moles de monomères présents dans le polymère, plus particulièrement entre 0,01 et 15 % en mole par rapport à la même référence, de préférence entre 0,1 et 4 % en mole par rapport à la même référence.

35 Comme indiqué auparavant, le polymère selon l'invention est obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée en présence d'une part d'au moins un monomère comprenant une fonction boronate ou précurseur, qui vient d'être détaillé, et d'au moins un monomère qui est dépourvu de ce type de fonction.

Le choix de l'autre ou des autres monomères exempts de fonction boronate ou précurseur, dépend de la caractéristique selon laquelle le polymère résultant doit être hydrosoluble ou non au sens de l'invention.

Le choix dépend aussi des futures applications qui sont faites des polymères
5 résultants.

En effet, lorsque le polymère est associé à un composé ligand, c'est-à-dire à une espèce possédant une ou plusieurs fonctions réactives vis-à-vis de la fonction boronate, la nature dudit polymère confère à l'association des caractéristiques physico-chimiques particulières.

10 Par exemple, la chaîne du polymère selon l'invention (ou polymère à fonction boronate) peut apporter non seulement un caractère hydrophobe ou plus hydrophobe, hydrophile ou plus hydrophile, amphiphile, mais encore des fonctions ioniques, un caractère amphotère, un point de trouble, etc. à l'espèce auquel il est associé.

Ainsi, le ou les monomères exempts de la fonction boronate ou son précurseur,
15 peuvent être choisis parmi des monomères hydrophobes.

A titre d'illustration de ce type de monomère, on peut citer :

- les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique, éventuellement fluorés, éventuellement porteurs d'un groupement hydroxyle,
- 20 - les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène,
- les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
- 25 seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Il est rappelé que le terme macromonomère désigne une macromolécule portant une ou plusieurs fonctions polymérisables.

Plus particulièrement, conviennent :

- 30 - les esters d'acide (méth)acrylique avec un alcool comprenant 1 à 12 atomes de carbone comme le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de t-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyl ;
- l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le méthyl vinyléther, l'éthyl vinyléther ;
- 35 - les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ;

- le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le paraméthylstyrène ou le paratertiobutylstyrène, le butadiène, l'isoprène, le chloroprène ;
seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Les monomères préférés sont les esters de l'acide acrylique avec les alcools
5 linéaires ou ramifiés en C₁-C₄ tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de propyle et de butyle, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, le styrène, l' α -méthylstyrène.

Le polymère selon l'invention peut aussi être obtenu par polymérisation des
monomères hydrophiles choisis parmi les amides des acides mono- ou poly-
carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une
10 insaturation éthylénique ou dérivés, comme le (méth)acrylamide, le N-méthylol
(méth)acrylamide ; les amides cycliques de la vinylamine, tel que la N-vinylpyrrolidone ;
les monomères N-vinyliques comme la N-vinylcaprolactone, le N-vinylcaprolactame, le N-
vinylacétamide ; les monomères éthyléniques comprenant un groupe uréido tels que
l'éthylène urée éthyl (méth)acrylamide, ou l'éthylène urée éthyl (méth)acrylate ; les esters
15 hydrophiles dérivant de l'acide (méth)acrylique comme par exemple le (méth)acrylate de
2-hydroxyéthyle ; les esters vinyliques permettant d'obtenir des blocs alcool polyvinylique
après hydrolyse, comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de
vinyle, seuls, en combinaison, ainsi que les macromonomères dérivant de tels
monomères.

20 Toutefois les monomères hydrophiles préférés sont l'acrylamide, le
méthacrylamide, la N-vinylpyrrolidone, seuls ou en mélange, ou sous la forme de
macromonomère.

Conformément à une autre éventualité, le polymère selon l'invention peut être
obtenu à partir d'au moins un monomère choisi parmi les monomères comprenant au
25 moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique,
sulfosuccinique, ou les sels correspondants.

Notamment, les monomères suivants peuvent être mis en œuvre en présence du
ou des monomères comprenant la fonction boronate ou son précurseur :

- les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou
30 aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides ; les monoesters d'acides
polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;
- les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;
- les aminoacides comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ;
seuls ou en mélanges, leurs précurseurs, leurs homologues sulfoniques ou
35 phosphoniques, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ; les
monomères ou macromonomères pouvant être sous la forme de sels.

A titre d'exemples de monomères, on peut citer sans intention de s'y limiter :

- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide maléique, l'acide acrylamido glycolique, l'acide 2-propène 1-sulfonique, l'acide méthallyl sulfonique, l'acide styrène sulfonique, l'acide α -acrylamido méthylpropane sulfonique, le 2-sulfoéthylène méthacrylate, l'acide sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl acrylique, l'acide bis-sulfopropyl méthacrylique, l'acide sulfatoéthyl méthacrylique, le monoester phosphate d'acide hydroxyéthyl méthacrylique, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;
 - l'acide vinyl sulfonique, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide vinyl phosphonique, l'acide vinylidène phosphorique, l'acide vinyl benzoïque, ainsi que les sels de métal alcalin, comme le sodium, le potassium, ou d'ammonium ;
 - le N-méthacryloyl alanine, le N-acryloyl-hydroxy-glycine ;
- seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

On ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en œuvre des monomères précurseurs de ceux qui viennent d'être cités. En d'autres termes, ces monomères présentent des motifs qui, une fois incorporés dans la chaîne polymère, peuvent être transformés, notamment par un traitement chimique tel que l'hydrolyse, pour redonner les espèces anioniques précitées. Par exemple, les monomères totalement ou partiellement estérifiés des monomères précités peuvent être mis en œuvre pour être, par la suite, hydrolysés totalement ou en partie.

Enfin, une autre possibilité consiste à réaliser la polymérisation contrôlée radicalaire en présence, outre du ou des monomères comprenant la fonction boronate ou son précurseur, d'au moins un monomère choisi parmi :

- les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ;
 - les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ;
 - les sels d'ammonium de diallyldialkyl ;
- seuls ou en mélanges, ou les sels correspondants, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Lesdits monomères peuvent présenter un contre-ion choisi parmi les halogénures comme par exemple le chlore, les sulfates, les hydrosulfates, les alkylsulfates (par exemple comprenant 1 à 6 atomes de carbone), les phosphates, les citrates, les formates, les acétates.

A titre d'exemples de monomères convenables figurent entre autres les monomères suivants :

- le diméthyl amino éthyl (méth)acrylate, le diméthyl amino propyl (méth)acrylate, le ditertiobutyl aminoéthyl (méth)acrylate, le diméthyl amino méthyl (méth)acrylamide, le diméthyl amino propyl (méth)acrylamide ;
 - l'éthylène imine, la vinylamine, la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
 - 5 - le chlorure de triméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le méthyl sulfate de triméthylammonium éthyl acrylate, le chlorure de benzyl diméthylammonium éthyl (méth)acrylate, le chlorure de 4-benzoylbenzyl diméthyl ammonium éthyl acrylate, le chlorure de triméthyl ammonium éthyl (méth)acrylamido, le chlorure de triméthyl ammonium de vinylbenzyle ;
 - 10 - le chlorure d'ammonium de diallyldiméthyl ;
- seuls ou en mélanges, ou leurs sels correspondants, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.

Le polymère selon l'invention peut être soit un polymère statistique, soit un polymère à blocs, soit un polymère de structure étoile.

- 15 Les polymères statistiques ou à blocs sont plus particulièrement des polymères linéaires.

Si le polymère est sous forme statistique, il peut avoir ou non le long de la chaîne un gradient de concentration.

- 20 Au cas où le polymère possède une structure à blocs, le nombre de blocs peut être de deux ou trois. Toujours dans le cas d'une telle structure, chacun des blocs du polymère peut être soit un homopolymère, soit un copolymère statistique, soit un copolymère présentant un gradient de concentration.

En outre, dans le cas d'un polymère dibloc, de préférence seulement l'un des blocs est obtenu à partir d'au moins un monomère comprenant du bore.

- 25 Dans le cas d'un polymère tribloc, selon un premier mode de réalisation particulier, un bloc est obtenu à partir d'au moins un monomère portant du bore ; ce bloc peut se situer à l'extrémité ou non dudit polymère. Selon ce mode, les deux blocs ne comprenant pas de bore peuvent ou non être de même composition. Selon un autre mode de réalisation particulier, deux blocs du polymère peuvent être obtenus à partir d'au moins
- 30 un monomère portant du bore ; lesdits blocs sont de préférence situés aux extrémités du polymère. Il est de plus précisé que la composition des deux blocs comprenant le bore peut ou non être identique.

- Enfin, dans le cas où le polymère selon l'invention est de structure étoile, chacune des branches peut être soit un homopolymère, soit un copolymère statistique, soit un
- 35 copolymère à blocs au sens ci-dessus, soit un copolymère présentant un gradient de concentration.

Il est précisé que des blocs directement adjacents, qu'ils constituent les divers fragments d'un polymère à blocs ou d'un polymère de structure étoile, sont différenciés

les uns des autres par le fait que leur composition chimique est différente. Par composition chimique différente, on entend plus particulièrement que la nature chimique d'au moins l'un des monomères est différente d'un bloc à l'autre, et/ou que les proportions respectives des monomères d'un bloc à l'autre sont différentes.

5 Il est rappelé que le copolymère mis en œuvre dans la présente invention comprend plus de cinq unités monomères de répétition.

La masse molaire moyenne en poids est plus particulièrement comprise entre 1000 et 300000 g/mol, de préférence entre 50000 et 100000 g/mol. Il est rappelé que la masse molaire en poids est mesurée par chromatographie par exclusion stérique couplée à la
10 méthode MALLS (Multi Angle Laser Light Scattering).

Toujours dans le cas de polymères statistiques ou diblocs, l'indice de polydispersité (ou indice de polymolécularité) des chaînes, correspondant au rapport masse molaire en poids / masse molaire en nombre est avantageusement inférieur ou égal à 4, plus particulièrement inférieur ou égal à 2,5, de préférence inférieur ou égal à 2, de manière
15 encore plus préférée inférieur ou égal à 1,5. Il est à noter que dans le cas de polymères statistiques, et pour l'évaluation de l'indice de polydispersité, on considère que le polymère possède un bloc unique.

Il est rappelé que dans le cas de polymérisation non contrôlée, l'indice est toujours supérieur à celui obtenu par polymérisation contrôlée

20 Dans le cas de polymères de structure étoile, la masse molaire moyenne en poids est plus particulièrement comprise entre 5000 et $5 \cdot 10^6$ g/mol, de préférence comprise entre 20000 et $2 \cdot 10^6$ g/mol.

Quant à l'indice de polydispersité des polymères de structure étoile, il est avantageusement inférieur ou égal à 4, plus particulièrement inférieur ou égal à 2,5, de
25 préférence inférieur ou égal à 2, de manière encore plus préférée inférieur ou égal à 1,5, pour chaque bras de l'étoile.

Les polymères selon l'invention sont obtenus par mise en œuvre d'une polymérisation radicalaire contrôlée.

A titre d'exemple de procédés de polymérisation dite vivante ou contrôlée, on peut
30 notamment se référer à :

- les procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôles de type dithioesters de la demande WO 98/01478,
- 35 - le procédé de la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes,

- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbamates de la demande WO 99/31144,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiocarbazates de la demande WO 02/26836.
- 5 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiophosphoroesters de la demande WO 02/10223,
- le procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type iniferters selon l'enseignement de Otu et al., *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 3, 10 127 (1982),
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif d'iode selon l'enseignement de Tatemoto et al., *Jap. 50*, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japan et Matyjaszewski et al., *Macromolecules*, 28, 2093 (1995),
- 15 - le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tétraphénylthane, divulgué par D. Braun et al. Dans *Macromol. Symp.* 111,63 (1996), ou encore,
- le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. Dans *J.Am.Chem.Soc.* 116,7973 (1994).
- 20 Les procédés de préparation de polymères en forme d'étoile peuvent être essentiellement classés en deux groupes. Le premier correspond à la formation des bras des polymères à partir d'un composé plurifonctionnel constituant le centre (technique "core-first") (Kennedy, J.P. and coll. *Macromolecules*, 29, 8631 (1996), Deffieux, A. and coll. *Ibid*, 25, 6744, (1992), Gnanou, Y. and coll. *Ibid*, 31, 6748 (1998)) et le second
- 25 correspond à une méthode où les molécules de polymères qui vont constituer les bras sont d'abord synthétisées et ensuite liées ensemble sur un cœur pour former un polymère en forme d'étoile (technique "arm-first").

A titre d'exemple de synthèse de ce type de polymère, on pourra se référer au brevet WO 00/02939.

- 30 De façon générale, on préfère que les copolymères à blocs mis en œuvre selon l'invention soient issus d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre, à titre d'agent de contrôle, un ou plusieurs composés choisis parmi les dithioesters, les thioethers-thiones, les dithiocarbamates, et les xanthates.

- De façon particulièrement avantageuse, les copolymères à blocs utilisés selon l'invention sont issus d'une polymérisation radicalaire contrôlée réalisée en présence d'agents de contrôle de type xanthates.
- 35

Selon un mode de mise en œuvre préféré, le copolymère à blocs utilisé peut être obtenu selon un des procédés des demandes WO 98/58974, WO 00/75207 ou

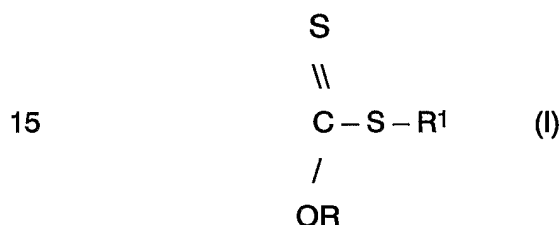
WO 01/42312 qui mettent en œuvre une polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type xanthates, ladite polymérisation pouvant être mise en œuvre notamment en masse, en solvant ou en émulsion aqueuse.

De manière avantageuse, le milieu de polymérisation est choisi de telle manière qu'il corresponde au milieu d'application finale du polymère. Ceci facilite l'utilisation dudit polymère car il peut être utilisé sans purification ou isolement intermédiaire avant l'application.

Ainsi, on peut mettre en œuvre un procédé comprenant les étapes suivantes :

(a) on met en contact :

- 10 - des monomères éthyléniquement insaturés,
- une source de radicaux libres, et
- au moins un agent de contrôle de formule (I) :



dans laquelle :

R représente :

- 20 - H ou Cl ;
- un groupe alkyle, aryle, alcényle ou alcynyle ;
- un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
- un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
- un groupe alkylthio,
- 25 - un groupe alkoxycarbonyle, aryloxy-carbonyle, carboxy, acyloxy, ou carbamoyle ;
- un groupe cyano, dialkyl- ou diaryl-phosphonato, dialkyl- ou diaryl-phosphinato ;
- une chaîne polymère,
- un groupe (R²)O-, (R²)(R'²)N-, dans lesquels les radicaux R² et R'², identiques ou différents, représentent chacun :
- 30 - un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle ou alcynyle ;
- un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ; ou
- un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique ; et

R¹ représente :

- un groupe alkyle, acyle, aryle, alcényle ou alcynyle,
- 35 - un cycle carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique ;
- un hétérocycle, saturé ou non, éventuellement aromatique ; ou
- une chaîne polymère,

(b) on réalise, suite à l'étape (a), une étape de polymérisation radicalaire contrôlée, ou

plusieurs étapes successives de polymérisations radicalaires contrôlées, où l'on met en contact, à chaque étape :

- des monomères éthyléniquement insaturés différents de ceux mis en œuvre dans l'étape précédente,
- 5 - une source de radicaux libres, et
- le polymère fonctionnalisé issu de l'étape précédente.

Il est entendu que l'une des étapes de polymérisation (a) et (b) définies ci-dessus conduit à la formation du bloc d'ancrage, et qu'une autre des étapes de polymérisation des étapes (a) et (b) conduit à la formation d'un autre bloc.

- 10 Il est en particulier à noter que les monomères éthyléniquement insaturés mis en œuvre dans les étapes (a) et (b) sont choisis parmi les monomères tels que défini précédemment.

De façon générale, les étapes de polymérisation (a) et (b) sont mises en œuvre dans un milieu solvant constitué d'eau et/ou d'un solvant organique tel que le
15 tetrahydrofurane ou un alcool aliphatique en C₁-C₈, linéaire, cyclique ou ramifié tel que le méthanol, l'éthanol, ou le cyclohexanol, ou encore un diol tel que l'éthylèneglycol.

Eventuellement, les polymères synthétisés peuvent subir une réaction de purification de leur extrémité de chaîne soufrée, par exemple par des procédés de type hydrolyse, oxydation, réduction, pyrolyse ou substitution.

- 20 Un autre objet de la présente invention est constitué par une association comprenant le polymère qui vient d'être décrit, avec au moins un composé ligand possédant au moins un groupement susceptible de se complexer avec une fonction boronate ou précurseur du polymère selon l'invention.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé ligand présente au
25 moins deux groupements susceptibles de réagir avec une fonction boronate ou précurseur du polymère selon l'invention. Avantagusement, les deux groupements réactifs sont portés par des atomes vicinaux (ou atomes adjacents, position 1,2) ou par deux atomes séparés par un atome supplémentaire (position 1,3). Avantagusement, les atomes sont des atomes de carbone.

- 30 Conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, les deux groupements réactifs se trouvent en position cis l'un par rapport à l'autre.

De préférence, les groupements susceptibles de réagir avec une fonction boronate sont des groupements hydroxyles, provenant de fonctions alcools et/ou acides carboxyliques, éventuellement associés à des groupements amines, plus
35 particulièrement primaires ou secondaires.

Ainsi le composé ligand peut comprendre au moins un ou plusieurs ensembles d'au moins deux groupements hydroxyles, provenant de fonctions alcools et/ou acides carboxyliques, un ou plusieurs ensembles d'au moins un groupement hydroxyle,

provenant de fonctions alcool et/ou acides carboxyliques, associé à au moins un groupement amine, de préférence primaire ou secondaire, ou encore la combinaison de ces deux possibilités.

5 Selon un premier mode de réalisation, le composé ligand est un monomère, un oligomère ou un polymère possédant le ou les groupements réactifs qui viennent d'être décrits.

Le composé ligand peut de même être une surface macroscopique, que celle-ci soit synthétique, d'origine polymérique ou non, ou bien encore naturelle, dès l'instant qu'elle possède le ou les groupements adéquats qui viennent d'être décrits ci-dessus.

10 Dans ce cas de figure, le composé ligand peut être une particule (organique ou minérale) de taille nanométrique ou micronique, dès l'instant qu'elle possède également le ou les groupements adéquats décrits auparavant. Des particules de silice en sont un exemple.

Si le composé ligand est un monomère, celui-ci est de préférence choisi parmi les composés comprenant un ou plusieurs ensembles d'au moins deux groupements

15 hydroxyles, provenant de fonctions alcools et/ou acides carboxyliques, un ou plusieurs ensembles d'au moins un groupement hydroxyle, provenant de fonctions alcools et/ou acides carboxyliques, associé à au moins un groupement amine, de préférence primaire ou secondaire, ou encore la combinaison de ces deux possibilités.

Si le composé ligand est un oligomère, celui-ci possède plus spécialement de 2 à 5

20 unités de répétition.

Il est de plus choisi parmi les composés dont au moins l'une des unités de répétition possède un ou plusieurs ensembles d'au moins deux groupements hydroxyles, provenant de fonctions alcools et/ou acides carboxyliques, un ou plusieurs ensembles d'au moins un groupement hydroxyle, provenant de fonctions alcool et/ou acides

25 carboxyliques, associé à au moins un groupement amine, de préférence primaire ou secondaire, ou encore la combinaison de ces deux possibilités. Il peut de plus être choisi parmi les composés dont au moins deux unités de répétition possèdent au moins un groupement hydroxyle chacune, ou l'une possède au moins un groupement hydroxyle et l'autre possède au moins un groupement hydroxyle ou au moins un groupement amine,

30 de telle sorte qu'une fois les deux unités associées dans l'oligomère, les deux fonctions réactives soient portées soit par deux atomes vicinaux soit par deux atomes séparés par un atome supplémentaire.

En tant que monomères ou oligomères utilisables, on peut citer les composés comprenant une fonction diol, triol, acide α -hydroxycarboxylique, hydroxy-amine, acide

35 aminé ou encore acide dicarboxylique. A titre d'exemple de tels composés, et sans intention de s'y limiter, on peut mentionner le pentane diol 1,2 ou 1,3, le benzène diol, le 1,2,3-pentane triol, le mannitol, l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide glycolique, l'acide lactique.

On peut aussi mettre en œuvre des monomères ou oligomères comportant au moins une fonction osidique.

Ainsi, à titre de composés convenables, on peut citer sans intention de se limiter le glucose, le mannose, le galactose, le fructose, le xylose, ainsi que les monomères et oligomères décrits dans l'article de R.J. FERRIER, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 1978, vol.35, p.31-81, 1978.

Le composé ligand peut aussi être choisi parmi les tensioactifs à têtes sucres, comme par exemple les alkylpolyglucosides.

Si le composé ligand est un polymère, ce dernier comprend plus de 5 unités de répétition.

En outre, il est de préférence choisi parmi les composés dont au moins l'un des monomères à partir duquel il est obtenu, possède un ou plusieurs ensembles d'au moins deux groupements hydroxyles, provenant de fonctions alcools et/ou acides carboxyliques, un ou plusieurs ensembles d'au moins un groupement hydroxyle, provenant de fonctions alcools et/ou acides carboxyliques, associé à au moins un groupement amine, de préférence primaire ou secondaire, ou encore la combinaison de ces deux possibilités. Il peut de plus être choisi parmi les composés dont au moins deux monomères possèdent au moins un groupement hydroxyle chacun, ou l'un possède au moins un groupement hydroxyle et l'autre possède au moins un groupement hydroxyle ou au moins un groupement amine, de telle sorte qu'une fois les deux monomères associés dans le polymère, les deux fonctions réactives soient portées soit par deux atomes vicinaux soit par deux atomes séparés par un atome supplémentaire.

On préfère utiliser des polymères présentant une masse molaire en poids supérieure ou égale à 2000 g/mole, de préférence supérieure ou égale à 10^5 g/mole (masses absolues, mesurées par chromatographie par exclusion stérique couplée à la méthode MALLS).

Parmi les polymères convenables, on peut citer les polymères synthétiques tels que l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle partiellement hydrolysé, les copolymères comprenant du dihydroxyéthyl(méth)acrylate ou encore du (méth)acrylate de glycéryle par exemple.

On peut de même citer les polymères comprenant au moins une unité osidique. Les monomères et oligomères précédemment listés conviennent à ce mode de réalisation et l'on pourra s'y référer.

En ce qui concerne les polymères possédant au moins une unité osidique, conviennent aussi certains polysaccharides, naturels ou modifiés, d'origine animale, végétale, les biogommes, présentant les groupements réactifs décrits auparavant.

A titre de polysaccharides naturels, on peut citer sans se limiter, les alginates, les galactomannanes comme la gomme guar, la gomme caroube, la gomme de Tara, la

gomme de cassia ; la gomme de Karaya ; les carraghénanes notamment λ -carraghénane ; les dérivés de la chitine, comme le chitosan ; les amidons ; les glucomannanes ; le dextran ; la pullulane.

On peut de même utiliser les dérivés de ces polymères modifiés de façon à
5 présenter un caractère cationique, comme les dérivés cationiques du guar ou de la caroube (Jaguar® C13S, Jaguar® C162 commercialisés par RHODIA CHIMIE). On peut aussi utiliser les dérivés non ioniques de ces polymères, comme les hydroxypropylguars, les dérivés anioniques comme les carboxyméthylguars, ou les dérivés mixtes non ioniques/anioniques comme les carboxyhydroxypropylguars ou non ioniques/cationiques
10 comme les ammonium-hydroxypropyl-guars.

En tant que polysaccharides modifiés pouvant entrer dans le cadre de la présente invention, on peut aussi mentionner les dérivés de la cellulose comme la dihydroxypropylcellulose ou autres dérivés hydroxyalkylés de la cellulose.

Comme biogommes utilisables dans le cadre de l'association selon l'invention, on
15 peut citer notamment les polysaccharides obtenus par fermentation sous l'action de bactéries ou de champignons appartenant par exemple Xanthomonas, au genre Arthrobacter, au genre Azobacter, au genre Agrobacter, au genre Alcaligènes, au genre Rhizobium, au genre Sclerotium, au genre Corticium, au genre Sclerotinia.

A titre d'exemples de biogommes, on peut citer plus particulièrement la gomme
20 xanthane, les scléroglycans, les succinoglycans.

Il est à noter que les polysaccharides précités peuvent être employés sous forme native ou modifiée chimiquement de manière à leur conférer un caractère ionique ou non ionique différent de la forme native.

Parmi les polymères dont au moins l'une des unités monomères comprend au
25 moins un groupement hydroxyle et un groupement amine, on peut citer à titre d'exemple certaines protéines, ou les polymères obtenus notamment à partir d'acides aminés.

On peut aussi utiliser les mêmes composés, généralement sous la forme de polymères hydrosolubles modifiés par des groupements hydrophobes liés de manière covalente au squelette polymère comme décrit dans le brevet EP 281 360.

30 Bien entendu, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant comme composé ligand un mélange d'une ou de plusieurs des espèces décrites ci-dessus.

De façon préférentielle, on utilisera comme composé ligand au moins un polymère choisi parmi les polysaccharides comme les galactomannanes (guar, caroube
35 préférentiellement) ou les glucomannanes et leurs dérivés, l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle partiellement hydrolysé, les copolymères comprenant du (méth)acrylate de glycéryle.

La teneur en composé ligand dans l'application finale, qu'il soit sous forme monomère, oligomère ou polymère, est comprise entre 0,01% et 50% en poids de la formulation utilisée, de préférence entre 0,05 et 10%.

5 Dans cette même formulation, le rapport entre la teneur massique de polymère à fonction boronate et la teneur massique de composé ligand (monomère, oligomère ou polymère) est comprise entre 0,001 et 1000 de préférence entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10.

10 Au cas où le composé ligand est une surface, la teneur en polymère à fonction boronate est telle qu'elle permette de déposer une quantité de polymère à fonction boronate sur la surface supérieure ou égale à 0,05 mg/m², avantageusement supérieure ou égale à 0,1 mg/m², de préférence supérieure ou égale à 0,5 mg/m².

Il est précisé que la quantité maximale de polymère à fonction boronate déposée est déterminée selon les applications, ainsi que le coût. Elle est habituellement inférieure ou égale à 1 g/m², plus généralement inférieure ou égale à 10 mg/m², et plus
15 particulièrement inférieure ou égale à 2mg/m². La quantité de polymère déposée est mesurée par les techniques classiques d'analyse de surface comme l'ellipsométrie ou le titrage par déplétion du polymère non adsorbé.

L'une des méthodes de préparation de l'association selon l'invention consiste à mettre en contact le polymère à fonction boronate ou précurseur avec au moins un
20 composé ligand.

L'étape de mise en contact est avantageusement effectuée en solution, de préférence aqueuse. Il est à noter que cette solution peut ou non comprendre des ingrédients spécifiques de formulations complètes.

25 Si le composé ligand est une surface, le polymère à fonction boronate ou une solution de ce dernier est en général appliquée sur ladite surface par pulvérisation, immersion, etc.

La température à laquelle sont mis en contact le polymère à fonction boronate et le composé ligand peut varier dans un large domaine.

Habituellement, la température est comprise entre 15 et 40°C.

30 Selon la nature des groupements présents, les fonctions boronates du polymère selon l'invention et celles du ligand peuvent réagir dès qu'elles sont en présence, ou bien nécessiter la mise en œuvre d'étapes particulières pour que la réaction soit possible.

Dans le cas où le polymère selon l'invention présente des fonctions boronates, et de préférence sous forme de sel, la réaction des fonctions avec celles du composé
35 ligand ne nécessite pas d'étape supplémentaire.

Dans le cas où le polymère selon l'invention présente des fonctions acide boronique ou précurseur au sens mentionné auparavant, il peut être avantageux d'effectuer une étape d'hydrolyse ou de neutralisation, notamment en modifiant le pH de

la solution. Cette opération a notamment pour objectif de faire apparaître des fonctions boronates sous forme de sel.

Par exemple, au cas où les fonctions du composé ligand sont des groupements hydroxyles provenant de fonctions alcool, il suffit de porter le pH proche ou au-delà de la
5 valeur du pK de la fonction boronique.

Classiquement, le domaine de pH est compris entre 8 et 14. Précisons que cette valeur n'est cependant donnée qu'à titre indicatif. En effet, selon la structure du polymère à fonction boronate et de l'ajout de monomères ioniques, plus particulièrement aminés cationiques ou cationisables, de la nature du ligand, on peut modifier le domaine de
10 stabilité en fonction du pH des complexes polymère à fonction boronate / composé ligand.

On peut également abaisser le domaine de stabilité en fonction du pH dudit complexe vers des valeurs de 6-7, en préparant un polymère selon l'invention à partir de monomères portant les atomes de bore et présentant un pK plus faible. De tels
15 monomères portent notamment des groupements substituants sur le noyau aromatique.

Il est indiqué que cette étape d'hydrolyse ou de neutralisation, notamment la variation de pH, peut n'être faite qu'une fois la mise en contact du polymère à fonction boronate avec le composé ligand réalisée. Dans un tel cas de figure (éventuellement lors de l'application de la formule), la complexation du polymère à fonction boronate et du
20 composé ligand est déclenchée par l'ajout d'une substance modifiant le pH de la formulation dans lequel les deux composés se trouvent. L'inverse est tout à fait possible, à savoir modifier le pH par ajout de la substance appropriée, de manière à rendre le pH incompatible avec une complexation.

Dans le cas où le polymère selon l'invention comprend des fonctions acides
25 boroniques ou précurseur, une autre possibilité consiste à effectuer un traitement thermique de l'ensemble polymère à fonction boronate / composé ligand. Ce traitement thermique aura pour effet d'activer la réaction des fonctions entre elles.

La température à laquelle est effectuée cette étape est facilement déterminable par l'homme de l'art et reste bien évidemment inférieure à la température de dégradation des
30 espèces en présence.

A titre indicatif, la température est supérieure ou égale à 100°C, voire supérieure ou égale à 150°C.

Cette possibilité d'activation par traitement thermique peut par exemple être mise en œuvre dans le cas où le composé ligand est de la cellulose ou un dérivé.

Enfin, un dernier objet de l'invention est constitué par l'utilisation de cette
35 association dans des conditions, telles que la concentration en polymère à fonction boronate lors de l'utilisation est comprise entre 0,001 et 50% en poids dans le milieu

aqueux, de préférence entre 0,01 et 10 % en poids, de manière encore plus préférée entre 0,05 et 2 % en poids.

Cette association, en milieu liquide, et particulièrement en milieu aqueux, donne accès à des polymères "hybrides" constitués par l'espèce polymère à fonction boronate - composé ligand. Ces polymères "hybrides", selon la nature de la chaîne du polymère boronaté, peuvent modifier les propriétés d'hydrophilie, d'hydrophobie ainsi que le caractère ionique du composé ligand auquel le polymère à fonction boronate est associé.

Ces modifications de structure peuvent de même conditionner un comportement rhéologique particulier.

Elles peuvent aussi permettre de vectoriser l'association ou l'un des deux composants de cette association sur une surface, par exemple, en apportant au polymère associé une affinité avec la surface, qu'il n'avait pas auparavant.

Il est à noter, et cela représente aussi des avantages certains, que selon les conditions d'usage (notamment le pH, la présence d'un composé compétitif dont le rôle est de déstabiliser le complexe polymère boronaté et composé ligand), ces propriétés peuvent être déclenchées ou annulées, selon que ces conditions sont favorables ou non à la formation des liaisons entre les fonctions boronates et les fonctions réactives du composé ligand.

L'association selon l'invention peut trouver des applications dans divers domaines comme la cosmétique, la détergence, le nettoyage industriel avec notamment le traitement des métaux, l'agrochimie, la santé, la préparation de peintures et de papiers, l'exploitation du pétrole, le bâtiment, l'agrochimie, etc.

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

EXEMPLES

30

Exemple 1 : P(St)-s-p(AA) avec boronate (Polymère A)

Première étape :

Dans un réacteur verré de deux litres à double enveloppe muni d'une agitation mécanique et maintenu sous atmosphère inerte, on introduit à température ambiante sous agitation, 380 g d'eau, 2,92 de dodécylsulfate de sodium et 0,15 g de carbonate de sodium.

Le milieu est ensuite placé à 85°C.

A cette température, 4,23 g de *O*-éthyl-*S*-(1-méthoxycarbonyl)éthyl xanthate [(CH₃CHCO₂CH₃)S(C=S)OEt], 6 g de styrène et 0,1 g d'acide méthacrylique sont rajoutés au milieu. Après 5 minutes d'homogénéisation, une solution de 0,93 g de persulfate d'ammonium dans 12,35 g d'eau est rajoutée. Puis un mélange de 54 g de styrène, 383 g d'acrylate d'éthyle, 7,8 g d'acide méthacrylique et 3 g d'acide 4-vinylphényl boronique est introduit pendant trois heures.

En parallèle de l'introduction des monomères, une solution de 0,46 g de carbonate de sodium dans 125 g d'eau est introduite pendant 3 heures. Au bout de deux heures d'introduction des réactifs, une solution de 0,60 g de persulfate d'ammonium dans 10 g d'eau est introduite. La réaction est maintenue pendant trois heures après la fin de l'introduction des réactifs.

Un échantillon est alors prélevé et analysé par chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S).

Sa masse molaire moyenne en nombre M_n est égale à 27000 g/mol (calibration par des étalons de polystyrène linéaires).

Son indice de polymolécularité M_w/M_n est égal à 2,71.

Une analyse de l'échantillon par chromatographie gazeuse révèle que la conversion des monomères est supérieure à 98%. Notamment, la concentration d'acide 4-vinylphényl boronique résiduel est inférieure à 5 ppm (mesuré par CLHP-chromatographie liquide haute performance).

Deuxième étape :

En fin de synthèse décrite dans la première étape, on maintient 426 g de l'émulsion de copolymère à 85°C. 335 g d'eau sont alors ajoutés. La température est ensuite diminuée jusqu'à 75°C et un mélange de 498 g d'eau et 109 g d'isopropanol est ajouté au latex. 211 g de solution de soude de concentration 7,25 N sont alors introduits sur une période de deux heures. L'hydrolyse est maintenue pendant deux heures après la fin de l'introduction de la soude.

En fin d'hydrolyse, on obtient un polymère aqueux. Une analyse RMN 1H du copolymère issu de l'hydrolyse révèle que la soude a été totalement consommée, créant des sites acrylate de sodium sur la chaîne polymère.

Exemple 2 : p(St)-b-p(AA) avec boronate (polymère B)

35

Première étape :

Dans un réacteur verré de deux litres à double enveloppe muni d'une agitation mécanique et maintenu sous atmosphère inerte, on introduit à température ambiante

sous agitation, 380 g d'eau, 2,92 de dodécylsulfate de sodium et 0,15 g de carbonate de sodium.

Le milieu est ensuite placé à 85°C.

5 A cette température, 4,23 g de *O*-éthyl-*S*-(1-méthoxycarbonyl)éthyl) xanthate [(CH₃CHCO₂CH₃)S(C=S)OEt], 6 g de styrène et 0,1 g d'acide méthacrylique sont rajoutés au milieu. Après 5 minutes d'homogénéisation, une solution de 0,93 g de persulfate d'ammonium dans 12,35 g d'eau est rajoutée. Puis un mélange de 54 g de styrène et 0,89 g d'acide méthacrylique est introduit pendant une heure. Le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant une heure après la fin de l'introduction.

10 Un échantillon est alors prélevé et analysé par chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S). Sa masse molaire moyenne en nombre Mn est égale à 3300 g/mol (calibration par des étalons de polystyrène linéaires).

Son indice de polymolécularité Mw/Mn est égal à 2,39.

Mw représente la masse molaire moyenne en poids du polymère.

15 La réaction est poursuivie en introduisant une solution de 0,46 g de persulfate d'ammonium dans 10 g d'eau, puis en additionnant un mélange de 345 g d'acrylate d'éthyle et de 6,91 g d'acide méthacrylique pendant 2h45.

20 A ce moment, une solution de 37,6 g d'acrylate d'éthyle et 3 g d'acide 4-vinylphényl boronique est introduite pendant 15 minutes. En parallèle de l'introduction des monomères, une solution de 0,46 g de carbonate de sodium dans 125 g d'eau est introduite pendant 3 heures. Au bout de deux heures d'introduction des réactifs, une solution de 0,46 g de persulfate d'ammonium dans 10 g d'eau est introduite.

La réaction est maintenue pendant trois heures après la fin de l'introduction des réactifs.

25 Un échantillon est alors prélevé et analysé par chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S). Sa masse molaire moyenne en nombre Mn est égale à 23900 g/mol (calibration par des étalons de polystyrène linéaires).

Son indice de polymolécularité Mw/Mn est égal à 3,55.

30 Une analyse de l'échantillon par chromatographie gazeuse révèle que la conversion des monomères est supérieure à 99%. Notamment, la concentration d'acide 4-vinylphényl boronique résiduel est inférieure à 5 ppm (mesuré par CLHP-chromatographie liquide haute performance).

Deuxième étape :

35 En fin de synthèse décrite dans la première étape, on maintient 426 g de l'émulsion de copolymère à 85°C. 335 g d'eau sont alors ajoutés.

La température est ensuite diminuée jusqu'à 75°C et un mélange de 498 g d'eau et 109 g d'isopropanol est ajouté au latex. 211 g de solution de soude de concentration

7,25 N sont alors introduits sur une période de deux heures. L'hydrolyse est maintenue pendant deux heures après la fin de l'introduction de la soude.

En fin d'hydrolyse, on obtient un gel aqueux fortement visqueux.

Une analyse RMN 1H du copolymère issu de l'hydrolyse révèle que la soude a été
5 totalement consommée, créant des sites acrylate de sodium sur la chaîne polymère.

Il est à noter que la polymérisation radicalaire non-contrôlée ne permet pas d'obtenir les structures blocs désirées.

10

Exemple 3 comparatif : p(St)-b-p(AA) sans boronate (polymère C)

Première étape :

Dans un réacteur verré de deux litres à double enveloppe muni d'une agitation
15 mécanique et maintenu sous atmosphère inerte, on introduit à température ambiante sous agitation, 380 g d'eau, 2,92 de dodécylsulfate de sodium et 0,15 g de carbonate de sodium.

Le milieu est ensuite placé à 85°C.

A cette température, 4,23 g de *O*-éthyl-*S*-(1-méthoxycarbonyl)éthyl) xanthate
20 $[(CH_3CHCO_2CH_3)S(C=S)OEt]$, 6 g de styrène et 0,1 g d'acide méthacrylique sont rajoutés au milieu. Après 5 minutes d'homogénéisation, une solution de 0,93 g de persulfate d'ammonium dans 12,35 g d'eau est rajoutée. Puis un mélange de 54 g de styrène et 0,89 g d'acide méthacrylique est introduit pendant une heure. Le milieu réactionnel est maintenu à cette température pendant une heure après la fin de l'introduction.

25 Un échantillon est alors prélevé et analysé par chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S). Sa masse molaire moyenne en nombre M_n est égale à 3400 g/mol (calibration par des étalons de polystyrène linéaires).

Son indice de polymolécularité M_w/M_n est égal à 2,31. M_w représente la masse molaire moyenne en poids du polymère.

30 La réaction est poursuivie en introduisant une solution de 0,46 g de persulfate d'ammonium dans 10 g d'eau, puis en additionnant un mélange de 386,2 g d'acrylate d'éthyle et de 6,91 g d'acide méthacrylique pendant 3 heures.

En parallèle de cette introduction, une solution de 0,46 g de carbonate de sodium dans 125 g d'eau est introduite.

35 Au bout de deux heures d'introduction des réactifs, une solution de 0,46 g de persulfate d'ammonium dans 10 g d'eau est introduite.

La réaction est maintenue pendant trois heures après la fin de l'introduction des réactifs.

Un échantillon est alors prélevé et analysé par chromatographie d'exclusion stérique (C.E.S). Sa masse molaire moyenne en nombre M_n est égale à 22400 g/mol (calibration par des étalons de polystyrène linéaires). Son indice de polymolécularité M_w/M_n est égal à 2.62.

- 5 Une analyse de l'échantillon par chromatographie gazeuse révèle que la conversion des monomères est supérieure à 99%.

Deuxième étape :

- 10 En fin de synthèse décrite dans la première étape, on maintient 426 g de l'émulsion de copolymère à 85°C. 335 g d'eau sont alors ajoutés.

La température est ensuite diminuée jusqu'à 75°C et un mélange de 498 g d'eau et 109 g d'isopropanol est ajouté au latex. 211 g de solution de soude de concentration 7,25 N sont alors introduits sur une période de deux heures. L'hydrolyse est maintenue pendant deux heures après la fin de l'introduction de la soude.

- 15 En fin d'hydrolyse, on obtient un gel aqueux fortement visqueux. Une analyse RMN 1H du copolymère issu de l'hydrolyse révèle que la soude a été totalement consommée, créant des sites acrylate de sodium sur la chaîne polymère.

20 **Exemple 4 : Utilisation des polymères B et C**

On prépare deux formulations aqueuses B1 et C1 à une concentration de 2% dans l'eau des polymères précédents respectifs B et C et ce, à pH 10 (ajustement par addition de soude).

- 25 On prépare une solution aqueuse G à 0,74% en poids de guar natif (réf RHODIA CSA200/50 ; masse molaire en poids de $2 \cdot 10^6$ g/mol) à pH 10.

Par simple agitation mécanique, on mélange à 25°C une masse égale de G et des formules B1, C1 pour obtenir les formules B2, C2 comprenant au final :

- pour B2 : 0,37 % de guar, 1% de polymère B
30 pour C2 : 0,37 % de guar, 1% de polymère C

A l'aide d'un rhéomètre Carrimed CSL100 (géométrie cône plan), on mesure les viscosités à 25°C des deux formules précédentes pour un gradient de cisaillement de 1 s^{-1} :

- Viscosité (B2) = 100 Pa.s
35 Viscosité (C2) = 10 Pa.s

Le bénéfice recherché dans l'exemple est une viscosité maximale à faible cisaillement (1 s^{-1}).

L'exemple montre clairement qu'à iso concentration en actif, l'utilisation de polymère à fonction boronate permet d'apporter un bénéfice par rapport au polymère ne comprenant pas de fonction boronate ; la viscosité du système B2 est en effet bien supérieure à la viscosité du système C2.

- 5 On note par ailleurs que lorsque le système B2 est amené à pH 7 par ajout d'acide chlorhydrique, la viscosité de la formule passe de 100 à 10 Pa.s. Les systèmes obtenus offrent une possibilité à être 'activés' ou 'désactivés' selon un critère extérieur comme le pH.

- 10 Il est à noter que si la polymérisation pour obtenir un polymère de type B n'est pas contrôlée, le polymère à fonction boronate obtenu n'a pas la structure bloc désirée et ne permet pas d'obtenir les bénéfices de viscosité recherchés.

REVENDICATIONS

1. Polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée d'au moins un monomère comprenant une fonction boronate ou précurseur et d'au moins un monomère qui en est dépourvu.
5
2. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le monomère comprenant la fonction boronate ou précurseur est choisi parmi l'acide acryloylbenzène boronique, l'acide méthacryloylbenzène boronique, l'acide vinyl-4 benzène boronique, l'acide 3-acrylamido phényl boronique, acide 3-méthacrylamido phényl boronique, seuls ou en mélanges, sous forme de sels.
10
3. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la proportion molaire de monomère comprenant la fonction boronate ou précurseur par rapport au nombre de mole total de monomères présents dans le polymère, compris entre 0,01 et 50 %, plus particulièrement compris entre 0,01 et 10 %, de préférence entre 0,1 et 4 %.
15
4. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère dépourvu de fonction boronate ou précurseur est choisi parmi :
20
 - les esters des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique,
 - les esters d'acides carboxyliques saturés comprenant 8 à 30 atomes de carbone, éventuellement porteurs d'un groupement hydroxyle ;
 - 25 - les nitriles $\alpha\beta$ -éthyléniquement insaturés, les éthers vinyliques, les esters vinyliques, les monomères vinylaromatiques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène,
 - les monomères hydrocarbonés, linéaires ou ramifiés, aromatiques ou non, comprenant au moins une insaturation éthylénique, seuls ou en mélanges, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.
30
5. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère dépourvu de fonction boronate ou précurseur est choisi parmi les amides des acides mono- ou poly- carboxyliques, linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ou dérivés ; les esters hydrophiles dérivant de l'acide (méth)acrylique ; les esters vinyliques permettant d'obtenir des blocs alcool polyvinylique après hydrolyse ; seuls, en combinaison, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères.
35

6. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère dépourvu de fonction boronate ou précurseur est choisi parmi les monomères comprenant au moins une fonction carboxylique, sulfonique, sulfurique, phosphonique, phosphorique, sulfosuccinique, ou les sels correspondants.
- 5
7. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le monomère dépourvu de fonction boronate ou précurseur est choisi parmi :
- les acides mono- ou poly- carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques, les dérivés N-substitués de tels acides ; les monoesters d'acides
 - 10 polycarboxyliques, comprenant au moins une insaturation éthylénique ;
 - les acides vinyl carboxyliques linéaires, ramifiés, cycliques ou aromatiques ;
 - les aminoacides comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques ; seuls ou en mélanges, leurs précurseurs, leurs dérivés sulfoniques ou phosphoniques, ainsi que les macromonomères dérivant de tels monomères ; les
 - 15 monomères ou macromonomères pouvant être sous la forme de sels.
8. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère dépourvu de fonction boronate ou précurseur est choisi parmi :
- les (méth)acrylates d'aminoalkyle, les (méth)acrylamides d'aminoalkyle ;
 - 20 - les monomères comprenant au moins une fonction amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant un atome d'azote, la vinylamine, l'éthylène imine ;
 - les sels d'ammonium de diallyldialkyl ; seuls ou en mélanges, ou les sels correspondants, ainsi que les macromonomères
 - 25 dérivant de tels monomères.
9. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère est un polymère statistique ou présentant un gradient de concentration.
- 30 10. Polymère selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le polymère est un polymère à blocs, dont chacun des blocs peut être un homopolymère, soit un copolymère statistique, soit un copolymère présentant un gradient de concentration.
11. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère est linéaire.
- 35

12. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la masse molaire moyenne en poids est comprise entre 1000 et 300000 g/mol, de préférence entre 50000 et 100000 g/mol.
- 5 13. Polymère selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le polymère est un polymère de structure étoile, dont chacune des branches peut être un homopolymère, soit un copolymère statistique, soit un copolymère à blocs, soit un copolymère présentant un gradient de concentration.
- 10 14. Polymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la masse molaire moyenne en poids est comprise entre 5000 et $5 \cdot 10^6$ g/mol, de préférence comprise entre 20000 et $2 \cdot 10^6$ g/mol.
- 15 15. Association comprenant le polymère selon l'une des revendications 1 à 15 avec au moins un composé ligand possédant au moins un groupement, de préférence au moins deux groupements, susceptible(s) de se complexer avec une fonction boronate ou précurseur, dudit polymère.
- 20 16. Association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé ligand présente au moins deux groupements susceptibles de réagir avec une fonction boronate ou précurseur du polymère selon l'invention, lesdits groupements étant portés par des atomes vicinaux ou par deux atomes séparés par un atome supplémentaire.
- 25 17. Association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé ligand présente au moins deux groupements susceptibles de réagir avec une fonction boronate ou précurseur du polymère selon l'invention, lesdits groupements étant en position cis l'un par rapport à l'autre.
- 30 18. Association selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisée en ce que le composé ligand comprend au moins un ou plusieurs ensembles d'au moins deux groupements hydroxyles, provenant de fonctions alcools et/ou acides carboxyliques, un ou plusieurs ensembles d'au moins un groupement hydroxyle, provenant de fonctions alcool et/ou acides carboxyliques, associé à au moins un groupement
- 35 amine, de préférence primaire ou secondaire, ou encore la combinaison de ces deux possibilités.

19. Association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé ligand est un monomère, un oligomère, un polymère ou une surface macroscopique, synthétique, d'origine polymérique ou non, ou bien encore naturelle.
- 5 20. Association selon l'une des revendications 16 à 20, caractérisée en ce que le composé ligand est un monomères ou oligomères choisi parmi le pentane diol 1,2 ou 1,3, le benzène diol, le 1,2,3-pentane triol, le mannitol, l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide glycolique, l'acide lactique, le glucose, le mannose, le galactose, le fructose, le xylose, les tensioactifs à tête sucres comme les alkylpolyglucosides.
- 10 21. Association selon l'une des revendications 16 à 20, caractérisée en ce que le composé ligand est un polymère choisi parmi les les galactomannanes, comme le guar, ou la caroube, les glucomannanes, et leurs dérivés, l'alcool polyvinylique, l'acétate de polyvinyle partiellement hydrolysé, les copolymères comprenant du
- 15 (méth)acrylate de glycéryle.
22. Association selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisée en ce que la teneur en composé ligand dans l'application finale, qu'il soit sous forme monomère, oligomère ou polymère, est comprise entre 0,01% et 50% en poids de la formulation
- 20 utilisée, de préférence entre 0,05 et 10%.
23. Association selon la revendication 23, caractérisée en ce que le rapport entre la teneur massique de polymère à fonction boronate et la teneur massique de composé
- 25 ligand est comprise entre 0,001 et 1000 de préférence entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10.
24. Association selon l'une des revendications 16 à 20, caractérisée en ce que le composé ligand est une surface et la teneur en polymère à fonction boronate est telle qu'elle permette de déposer une quantité de polymère à fonction boronate sur la
- 30 surface supérieure ou égale à 0,05 mg/m², avantageusement supérieure ou égale à 0,1 mg/m², de préférence supérieure ou égale à 0,5 mg/m² ; et inférieure ou égale à 1 g/m², plus généralement inférieure ou égale à 10 mg/m², et plus particulièrement inférieure ou égale à 2mg/m².
- 35 25. Procédé de préparation de l'association selon l'une des revendications 16 à 25, caractérisé en ce que l'on met en contact le polymère à fonction boronate ou précurseur, avec au moins un composé ligand.

26. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la mise en contact est effectuée en solution, de préférence aqueuse.
- 5 27. Procédé selon l'une des revendications 26 ou 27, caractérisé en ce que, dans le cas où le polymère présente des fonctions acides boroniques ou précurseur, on effectue une étape d'hydrolyse ou de neutralisation desdites fonctions.
- 10 28. Procédé selon l'une des revendications 26 ou 27, caractérisé en ce que, dans le cas où le polymère présente des fonctions acides boroniques ou précurseur, on effectue un traitement thermique de l'ensemble polymère à fonction boronate / composé ligand.
- 15 29. Utilisation de l'association selon l'une des revendications 16 à 25, caractérisée en ce que l'on met en œuvre l'association en milieu aqueux avec une concentration telle que la teneur pondérale en polymère à fonction boronate est comprise entre 0,001 et 50% en poids dans le milieu aqueux, de préférence entre 0,01 et 10 % en poids, de manière encore plus préférée entre 0,05 et 2 % en poids.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/01302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 764 892 A (RHODIA CHIMIE) 24 December 1998 (1998-12-24) cited in the application -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 2003

Date of mailing of the international search report

08/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/01302

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2764892	A	24-12-1998	FR 2764892 A1	24-12-1998
			AT 225814 T	15-10-2002
			AU 740771 B2	15-11-2001
			AU 8342598 A	04-01-1999
			BR 9810289 A	19-09-2000
			CN 1268958 T	04-10-2000
			DE 69808622 D1	14-11-2002
			DE 69808622 T2	26-06-2003
			DK 991683 T3	10-02-2003
			EP 0991683 A1	12-04-2000
			ES 2186181 T3	01-05-2003
			WO 9858974 A1	30-12-1998
			HU 0002090 A2	28-10-2000
			JP 2002512653 T	23-04-2002
			NO 996389 A	23-02-2000
			PL 337608 A1	28-08-2000
			PT 991683 T	28-02-2003
			RU 2204568 C2	20-05-2003
			SK 174199 A3	12-06-2000
			TW 466247 B	01-12-2001
			US 6153705 A	28-11-2000
			ZA 9805450 A	06-01-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/01302

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F4/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 764 892 A (RHODIA CHIMIE) 24 décembre 1998 (1998-12-24) cité dans la demande -----	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 septembre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/10/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de Internationale No

PCT/FR 03/01302

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2764892 A	24-12-1998	FR 2764892 A1	24-12-1998
		AT 225814 T	15-10-2002
		AU 740771 B2	15-11-2001
		AU 8342598 A	04-01-1999
		BR 9810289 A	19-09-2000
		CN 1268958 T	04-10-2000
		DE 69808622 D1	14-11-2002
		DE 69808622 T2	26-06-2003
		DK 991683 T3	10-02-2003
		EP 0991683 A1	12-04-2000
		ES 2186181 T3	01-05-2003
		WO 9858974 A1	30-12-1998
		HU 0002090 A2	28-10-2000
		JP 2002512653 T	23-04-2002
		NO 996389 A	23-02-2000
		PL 337608 A1	28-08-2000
		PT 991683 T	28-02-2003
		RU 2204568 C2	20-05-2003
		SK 174199 A3	12-06-2000
		TW 466247 B	01-12-2001
		US 6153705 A	28-11-2000
		ZA 9805450 A	06-01-1999