

(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
6 septembre 2002 (06.09.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/068486 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 293/00, C08L 53/00, B01F 17/00

[FR/FR]; 16, rue les Vergers, F-78590 NOISI LE ROI
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/00591

(74) Mandataire : WATTREMEZ, Catherine; RHODIA
SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40,
rue de la Haie Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX
(FR).

(22) Date de dépôt international :
15 février 2002 (15.02.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
09/793,169 26 février 2001 (26.02.2001) US

(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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(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) : AN-
THONY, Olivier [FR/FR]; 26, boulevard du Lac, F-95880
ENGHIEN LES BAINS (FR). BONNET-GONNET,
Cécile [FR/FR]; 2ter, passage du Chemin Vert, F-75011
PARIS (FR). DESTARAC, Mathias [FR/FR]; 64, boule-
vard du Port-Royal, F-75005 PARIS (FR). FARHOOSH,
Roya [IR/FR]; 103, rue du Nollet, F-75017 PARIS (FR).
JOANICOT, Mathieu [FR/US]; 505 Bergen Street,
LAWRENCEVILLE, NJ 08648 (US). LIZARRAGA,
Gilda [CL/US]; 331 Windsor Commons, CRANBURY,
NJ (US). REEB, Roland [FR/FR]; 2, allée des Pleiades,
F-77410 GRESSY (FR). SCHWOB, Jean-Marie

(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, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet 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 abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COPOLYMERS WITH WATER-SOLUBLE BLOCKS COMPRISING A HYDROPHOBIC BLOCK AND A
HYDROPHILIC BLOCK

(54) Titre : COPOLYMERES A BLOCS HYDROSOLUBLES COMPRENANT UN BLOC HYDROPHOBE ET UN BLOC HY-
DROPHILE

(57) Abstract: The invention relates to copolymers having water-soluble blocks comprising at least one hydrophobic block and at least one hydrophilic block, said hydrophobic block having a quantity of hydrophilic units of between 33 and 99 wt.-% with respect to the total weight of the hydrophobic block units. The aforementioned copolymers are preferably diblocks or triblocks and are prepared using a living or controlled polymerisation method. The hydrophilic/hydrophobic balance of said copolymers can be controlled in order to modulate the water solubility and self-association properties thereof. Said copolymers are particularly suitable for use as adhesive or wetting agents.

(57) Abrégé : L'invention concerne des copolymères à blocs hydrosolubles comprenant au moins un bloc de nature hydrophobe et au moins un bloc de nature hydrophile, le bloc de nature hydrophobe présentant des motifs hydrophiles dans une quantité comprise entre 33 % et 99 % en poids par rapport au poids total des motifs du bloc hydrophobe. Ces copolymères sont de préférence diblocs ou triblocs et sont préparés par un procédé de polymérisation dit vivant ou contrôlé. Le contrôle de leur balance hydrophile-hydrophobe permet de moduler leur solubilité dans l'eau et leurs propriétés d'auto-association. Ces copolymères sont utilisables notamment comme agents d'adhérence, ou agents mouillants.

WO 02/068486 A2

COPOLYMERES A BLOCS HYDROSOLUBLES COMPRENANT UN BLOC HYDROPHOBE ET UN BLOC HYDROPHILE

La présente invention concerne de nouveaux polymères à blocs hydrosolubles comprenant un bloc hydrophobe et un bloc hydrophile, dont la solubilité et les propriétés d'autoassociation lorsqu'ils sont dilués dans l'eau sont modulables.

De nombreuses études ont été menées sur les polymères à blocs amphiphiles. Ces études impliquent généralement les milieux solvants organiques, plus rarement les milieux aqueux. En effet, dans les polymères à blocs amphiphiles étudiés à ce jour, l'hydrophobicité forte du bloc hydrophobe entraîne le plus souvent des phénomènes d'aggregation ou de micellisation irréversibles et hors d'équilibre, lorsqu'on travaille dans l'eau. Le contrôle des mécanismes et des structures se fait alors par un passage en milieu solvant. Les seuls polymères à blocs amphiphiles, dont les structures ont été étudiés à l'équilibre, sont des polymères présentant un bloc hydrophobe et un bloc neutre soluble dans l'eau, par exemple les diblocs polyéthylène (PEE)/polyoxyde d'éthylène (POE), polyoxyde de propylène/ polyoxyde d'éthylène.

Quelques études ont été menées sur des polymères à blocs amphiphiles présentant un bloc hydrophobe et un bloc hydrophile anionique. Il a été montré que lorsque ces polymères sont solubles dans l'eau, ils restent sous forme de micelles sphériques ("star like" micelles). De plus, ces polymères ne sont solubles que quand le bloc hydrophile anionique est très grand en poids comparativement au bloc hydrophobe, ce qui limite fortement le nombre de polymères utilisables. Enfin, ils ne sont pas véritablement solubles puisqu'il a été montré que leur concentration micellaire critique est extrêmement faible. Du fait de la présence de micelles à très faibles concentrations, les systèmes obtenus, lorsqu'on dissout ces copolymères dans l'eau, sont en fait des suspensions dont la viscosité augmente fortement avec la concentration. Au dessus d'une concentration critique de l'ordre de 1% en poids, elles deviennent des gels difficiles à manipuler.

Sans vouloir limiter l'invention à une théorie scientifique, un but de la présente invention est de proposer des copolymères solubles, c'est à dire des copolymères dont chaque macromolécule a la propriété d'être individuellement soluble sans apparition d'aggrégation ou de micellisation.

Un autre but de la présente invention est de proposer des copolymères hydrosolubles de structure hydrophobe/hydrophile.

Un autre but est de proposer des copolymères dont la solubilité et les propriétés d'autoassociation sont modulables.

Un autre but est de pouvoir obtenir une solution aqueuse de ces copolymères, liquide et transparente sur une large gamme de concentration.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet un copolymère à blocs comprenant au moins un bloc de nature hydrophobe et au moins un bloc de nature hydrophile, le bloc de nature hydrophobe présentant des motifs hydrophiles dans une quantité comprise entre 33 et 99 %, de préférence entre 33 et 80 %, par rapport au poids total des motifs du bloc hydrophobe.

Selon l'invention, ces copolymères sont de préférence préparés par un procédé de polymérisation dite vivante ou contrôlée.

L'invention concerne également un procédé de contrôle de la balance hydrophile/hydrophobe de copolymères à blocs amphiphiles présentant au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles et au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, dans lequel on introduit :

- des motifs hydrophiles dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, et/ou
- des motifs hydrophobes dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation de ces copolymères à blocs notamment en tant que primaires d'adhérence dans les peintures ou comme agents mouillants.

Dans la description qui suit, on entend par bloc de nature hydrophobe, un bloc polymère hydrophobe présentant des motifs hydrophiles dans une quantité comprise entre 33 et 99 %, de préférence entre 33 et 80 %, par rapport au poids total des motifs dudit bloc de nature hydrophobe. Par motif, on entend la partie du bloc correspondant à une unité monomère.

De même, on entend par bloc de nature hydrophile, un bloc polymère comprenant uniquement des motifs hydrophiles ou présentant au plus 20 %, ou de 1 à 20% en poids de motifs hydrophobes par rapport au poids total des motifs dudit bloc de nature hydrophile. Le bloc de nature hydrophile est soluble dans l'eau.

L'invention concerne aussi un procédé de contrôle de la balance hydrophile/hydrophobe de copolymères à blocs amphiphiles présentant au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles et au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, dans lequel on introduit :

- des motifs hydrophiles dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, et/ou
- des motifs hydrophobes dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles.

Les propriétés des copolymères selon la présente invention peuvent être obtenues par le choix de la nature des blocs hydrophobes et de la nature des blocs hydrophiles, au moins les blocs hydrophobes devant comprendre des motifs hydrophiles suivant une quantité précise.

Selon une première variante, les blocs de nature hydrophobe et les blocs de nature hydrophile peuvent être issus de la copolymérisation de monomères hydrophobes et hydrophiles. Les quantités de motifs hydrophiles et hydrophobes dans chacun desdits blocs sont alors contrôlées par les teneurs respectives en monomères hydrophiles et en monomères hydrophobes lors de la polymérisation des blocs.

Ainsi, les blocs de nature hydrophobe peuvent être issus de la copolymérisation de monomères hydrophobes et de monomères hydrophiles, les monomères hydrophiles étant présents dans une quantité comprise entre 33 et 99% en poids, de préférence entre 33 et 80 % en poids par rapport au poids total des motifs du bloc hydrophobe.

Et les blocs de nature hydrophile peuvent être issus de la copolymérisation de monomères hydrophiles et éventuellement de monomères hydrophobes, les monomères hydrophobes étant présents dans une quantité inférieure à 20 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 1 et 20 %, par rapport au poids total des motifs du bloc hydrophile.

Selon une deuxième variante, les blocs de nature hydrophobe et les blocs de nature hydrophile des copolymères précédents peuvent être issus:

- de la polymérisation de monomères pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse et éventuellement de monomères hydrophobes non hydrolysables et/ou de monomères hydrophiles,
- puis, de l'hydrolyse du polymère obtenu.

Au cours de l'hydrolyse, les motifs correspondant aux monomères hydrolysables sont hydrolysés en motifs hydrophiles.

Les quantités de motifs hydrophiles et hydrophobes dans chacun desdits blocs sont alors contrôlées par la quantité de chaque type de monomères et par le taux d'hydrolyse.

Selon cette deuxième variante, diverses mises en œuvre peuvent être envisagées.

Selon une première mise en œuvre, les blocs peuvent être obtenus par:

- homopolymérisation de monomères hydrophobes pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse, et
- hydrolyse partielle de l'homopolymère obtenu à un taux tel que l'on obtienne:
 - soit, dans le cas des blocs de nature hydrophobe, une quantité de motifs hydrophiles comprise entre 33 et 99 %, de préférence entre 33 et 75%, par rapport au poids total des motifs du bloc hydrophobe,
 - soit, dans le cas des blocs de nature hydrophile, une quantité de motifs hydrophobes inférieure à 20 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 1 et 20 %, par rapport au poids total des motifs du bloc hydrophile.

Selon une deuxième mise en œuvre, les blocs peuvent être obtenus par:

- copolymérisation de monomères hydrophobes pouvant être rendus hydrophiles par

hydrolyse et de monomères hydrophobes ne pouvant pas être rendus hydrophiles par hydrolyse, puis

- hydrolyse totale ou partielle du polymère obtenu.

Selon cette deuxième mise en œuvre, la quantité de motifs hydrophiles et hydrophobes peut dépendre de deux critères: les teneurs des différents types de monomères et le taux d'hydrolyse.

Si l'hydrolyse est partielle, on peut jouer à la fois sur la teneur en monomères et le taux d'hydrolyse.

Selon une troisième mise en œuvre, les blocs peuvent être obtenus par:

- copolymérisation de monomères hydrophobes pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse et de monomères hydrophiles, puis

- hydrolyse partielle du polymère obtenu à un taux tel que l'on obtienne:

. soit, dans le cas des blocs de nature hydrophobe, une quantité de motifs hydrophiles comprise entre 33 et 99 %, de préférence entre 33 et 80 %, par rapport au poids total des motifs constituant le groupe de nature hydrophobe,

. soit, dans le cas des blocs de nature hydrophile, une quantité de motifs hydrophobes inférieure à 20 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids, encore plus préférentiellement comprise entre 1 et 20 %, par rapport au poids total des motifs constituant le groupe de nature hydrophile.

En général, les monomères hydrophobes peuvent être choisis parmi:

- les monomères vinylaromatiques tel que le styrène,

- les diéniques tels que le butadiène,

- les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle, t-butyle, isobornyle, phényle, benzyle.

De préférence, il s'agit du styrène.

Les monomères hydrophiles peuvent être choisis parmi:

- les acides carboxyliques à insaturation éthylénique tels que les acides acrylique et méthacrylique,

- les monomères hydrophiles neutres tels que l'acrylamide et ses dérivés (N-méthylacrylamide, N-isopropylacrylamide), et le méthacrylamide. A titre d'exemples on peut aussi citer les macromonomères de type (méth)acrylate de polyéthylène glycol, (méth)acrylate d'alcool polyvinylique, (méth)acrylate de poly(hydroxy (C₁-C₄)-alkyl(méth)acrylate), (méth)acrylate de poly(N-méthylol acrylamide), et (méth)acrylate de poly((méth)acrylamide). Ces macromonomères peuvent être obtenus par exemple par transestérification de l'acrylate ou du méthacrylate de méthyle, ou de l'anhydride (méth)acrylique ou du chlorure d'acryloyle ou de méth acryloyle. Ils peuvent aussi être obtenus par estérification directe de l'acide acrylique ou méthacrylique. Certains

monomères peuvent être obtenus par télomérisation comme ceux du type (méth)acrylate de poly((méth)acrylamide.

- les monomères hydrophiles anioniques: le 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonate de sodium (AMPS), le styrène sulfonate de sodium, le vinylsulfonate de sodium.

Les monomères pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse peuvent être choisis parmi:

- les esters acryliques et méthacryliques hydrolysables en acide tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'hydroxyéthyle méthacrylate, l'hydroxyéthyle acrylate, le tertibutyle acrylate,
- l'acétate de vinyle hydrolysable en unités alcool vinylique,
- le méthacrylate et l'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé (madamquat et adamquat),
- l'acrylamide et le (méth)acrylamide.

De préférence, les copolymères à blocs selon l'invention sont des copolymères diblocs. Toutefois, il peut également s'agir de copolymères triblocs, voire multiblocs.

Selon le mode préféré de l'invention, le copolymère est un copolymère dibloc comprenant un bloc de nature hydrophile et un bloc de nature hydrophobe, dans lequel:

- le bloc de nature hydrophile comprend des motifs acide acrylique (AA) et des motifs acrylate d'éthyle (AEt),
- et le bloc de nature hydrophobe comprend des motifs de styrène (St) et d'acide méthacrylique (AMA) et/ou d'hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA).

De préférence, selon ce mode de réalisation, le bloc de nature hydrophile est issu:

- de la polymérisation d'acide acrylique (AA) et d'acrylate d'éthyle (AEt) dans un rapport en poids AEt/AA de 10/90,
- puis de l'hydrolyse du polymère obtenu à un taux d'au moins 33 % en mole.

De préférence, le bloc de nature hydrophobe est, lui, issu de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins 33 % en poids de styrène.

Généralement, les polymères à blocs selon l'invention présentent une masse moléculaire d'au plus 100 000 g/mol, de préférence d'au moins 1000 g/mol.

D'une manière générale, les copolymères à blocs précédents peuvent être obtenus par tout procédé de polymérisation dite vivante ou contrôlée tel que, par exemple:

- la polymérisation radicalaire contrôlée par les xanthates selon l'enseignement de la demande WO 98/58974,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les dithioesters selon l'enseignement de la demande WO 97/01478
- la polymérisation à l'aide de précurseurs nitroxydes selon l'enseignement de la demande WO 99/03894,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les dithiocarbamates selon l'enseignement de

la demande WO 99/31144,

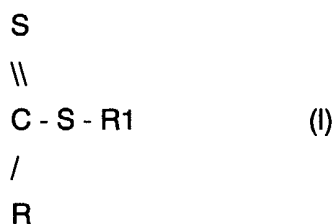
- la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) selon l'enseignement de la demande WO 96/30421,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les iniferters selon l'enseignement de Otu et al., Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),
- la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert 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),
- la polymérisation par transfert de groupe selon l'enseignement de Webster O.W. "Group Transfer Polymerization", p. 580-588 de l'"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol.7 et H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger and G. Menges, Eds., Wiley Interscience, New York, 1987,
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tétraphényléthane (D. Braun et al. Macromol.Symp. 111,63 (1996)),
- la polymérisation radicalaire contrôlée par les complexes organocobalt (Wayland et al. J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994)) .

La polymérisation préférée est la polymérisation radicalaire vivante à l'aide de xanthates.

L'invention concerne donc en outre un procédé de préparation de ces polymères à blocs. Ce procédé consiste à:

1- mettre en contact:

- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
- au moins une source de radicaux libres, et
- au moins un composé de formule (I):



dans laquelle:

. R représente un groupe R₂O-, R₂R'₂N- ou R₃- avec :

R₂ et R'₂, identiques ou différents, représentant un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

R₃ représentant H, Cl, un groupe alkyle, aryle, alcène ou alcyne, un (hétéro)cycle saturé ou non, éventuellement substitués, un groupe alkylthio, alkoxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle, carboxy, acyloxy, carbamoyles, cyano, dialkyl- ou diaryl-phosphonato,

dialkyl- ou diaryl-phosphinato, une chaîne polymère,

. R1 représente un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, ou une chaîne polymère,

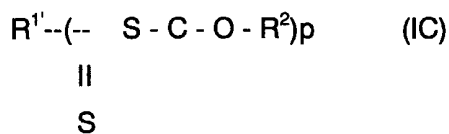
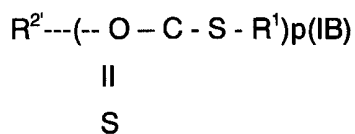
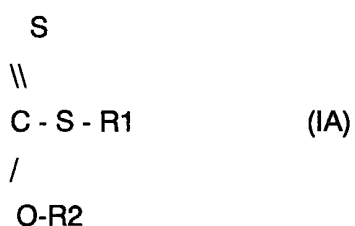
2- répéter au moins une fois la mise en contact précédente en utilisant:

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
- à la place du composé précurseur de formule (I), le polymère issu de la mise en oeuvre précédente,

3- éventuellement, hydrolyser le copolymère obtenu.

Les groupes R1, R2, R'2 et R3 peuvent être substitués par des groupes alkyles, phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes: oxo, alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O2CR), carbamoyle (-CONR2), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, isocyanato, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR2), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, silyle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle.

De préférence, le composé de formule (I) est un dithiocarbonate choisi parmi les composés de formules (IA), (IB) et (IC) suivantes:



dans lesquelles:

. R2 et R'2 représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou

non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

. R1 et R1' représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, une chaîne polymère,

. p est compris entre 2 et 10.

Au cours de l'étape 1, un premier bloc du polymère est synthétisé de nature hydrophile ou hydrophobe selon la nature et la quantité des monomères utilisés. Au cours de l'étape 2, l'autre bloc du polymère est synthétisé.

Les monomères éthyléniquement insaturés seront choisis parmi les monomères hydrophiles, hydrophobes et hydrolysables précédemment définis dans les proportions adaptées pour obtenir un copolymère à blocs dont les blocs présentent les caractéristiques de l'invention. Selon ce procédé, si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est généralement préférable que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits. Toutefois, il peut arriver que les monomères hydrophobes ou hydrophiles de l'étape précédente soient encore présents dans le réacteur lors de la polymérisation du bloc suivant. Dans ce cas, ces monomères ne représentent généralement pas plus de 5 % en mole de tous les monomères et ils participent à la polymérisation suivante en contribuant à introduire des motifs hydrophobes ou hydrophiles dans le bloc suivant.

Pour plus de détails quant au procédé de polymérisation précédent, on peut se reporter au contenu brevet US 6,153,705 cité comme référence dans la présente description.

L'hydrolyse peut être réalisée à l'aide d'une base ou d'un acide. La base peut être choisie parmi les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que la soude ou la potasse, les alcoolates de métaux alcalins tels que le méthylate de sodium, l'éthylate de sodium, le méthylate de potassium, l'éthylate de potassium, le t-butylate de potassium, l'ammoniac et les amines telles que la triéthylamine. Les acides peuvent être choisis parmi l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide paratoluènesulfonique. On peut également utiliser une résine échangeuse d'ions ou une membrane échangeuse d'ions de type cationique ou anionique. L'hydrolyse est généralement réalisée à une température comprise entre 5 et 100°C, de préférence entre 15 et 90°C.

Après hydrolyse, le copolymère à blocs peut être lavé, par exemple par dialyse contre de l'eau ou à l'aide de solvant comme l'alcool. Il peut également être précipité en abaissant le pH en dessous de 3,5.

L'hydrolyse peut être réalisée sur un polymère monobloc, qui sera ensuite associé

à d'autres blocs, ou sur le polymère à blocs final.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation des copolymères à blocs précédents en tant que promoteurs d'adhérence. Ils sont également utilisables comme agents mouillants ou agents d'hydrophilisation pour l'enduction de surfaces plus ou moins hydrophobes avec effet rémanent après rinçage. De préférence, les polymères peuvent être utilisés dans une quantité généralement comprise entre 0,1 % et 10% en poids par rapport au milieu aqueux. Les copolymères à blocs selon l'invention présentent notamment l'avantage d'améliorer l'adhésion des peintures sur des substrats hydrophobes tels que des substrats en matière plastiques et d'augmenter l'adhérence de fibres et de supports plastiques avec des composés issus de dispersions aqueuses (ciment, mastics). Dans cette application particulière comme agent d'adhérence, il est recommandé d'utiliser de 0,1 à 10%, de préférence de 0,5 à 5% en poids de copolymère par rapport au poids total de la peinture. Dans l'application en tant qu'agent mouillant en solution aqueuse, il est recommandé d'utiliser une quantité de 0.01 à 3 %, de préférence de 0.1 à 1% en poids de copolymère par rapport au poids total de ladite solution.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Dans les exemples qui suivent:

- Mn représente la masse moléculaire moyenne en nombre Mn des polymères, Mn est exprimée en équivalents polystyrène (g/mol),
- Mw représente la masse moléculaire moyenne en poids (g/mol),
- Mw/Mn représente l'indice de polydispersité,
- les polymères, avant hydrolyse, sont analysés par chromatographie (GPC) avec le THF comme solvant d'élution.

I) Solubilité d'un copolymère dibloc poly(styrene/acide acrylique)-b-polyacide acrylique dans l'eau:

On étudie la solubilité de quatre copolymères diblocs ci-dessous d'un poids moléculaire total de 16 000 g/mol avec un premier bloc copolymère statistique de styrène (Sty), acide acrylique (AA) et acide methacrylique (MAA) d'un poids moléculaire Mn de 1000-2000 et un second bloc copolymère statistique d'acide acrylique (AA) et d'acide methacrylique (MAA) avec Mn = 15,000 - 14,000. Ces copolymères sont préparés en suivant le mode opératoire ci-après tout en choisissant les quantités de monomères comme indiquées dans le tableau 1 ci-dessous:

Tableau 1

Copolymères diblocs:	(1)	% en poids d'acide acrylique dans le 1er bloc
{[Sty] ₉ [MA] _{0,2} } -b- {[AA] ₁₉₈ [MAA] ₁₂ }	(1)	0%
exemple comparatif		
{[Sty] ₁₄ [MA] _{0,5} [AA] ₅ } -b- {[AA] ₁₈₅ [MAA] ₁₁ }	(2)	23%

exemple comparatif

{[Sty]₁₀ [MA]_{0,5}[AA]₁₀} -b- {[AA]₁₈₅[MAA]₁₁} (3) 48%

{[Sty]₅ [MA]_{0,5}[AA]₁₅} -b- {[AA]₁₈₅[MAA]₁₁} (4) 73%

{[Sty]₇ [MA]₄ [AA]₂₁₂} (5) n/a

exemple comparatif

Ces copolymères sont également comparés au copolymère statistique poly(styrene/acrylic acid) (5) tel que défini ci-dessus avec un Mn de 16.000 et un rapport massique St/AA/MA = 4,6/93/2,4. Les deux techniques de diffusion de la lumière et de spectrofluorométrie sont utilisées pour étudier les propriétés de ces copolymères en solutions aqueuses.

I-A) Synthèse et hydrolyse du copolymère comparatif (1):

I-A.1) Synthèse du dibloc (1):

Synthèse d'un copolymère statistique de styrène et d'acide méthacrylique. Rapports massiques: St/AMA = 98/2.

La polymérisation est réalisée en émulsion, dans un réacteur double enveloppe muni d'une agitation tri-pâle en inox. En pied de cuve, on introduit, à température ambiante, 488,8 g d'eau, 10,13 g de sulfate de dodécyle, sel du sodium (Aldrich), 0,11 g de carbonate de sodium Na₂CO₃. Le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes (190 tr/min) sous azote. L'agitation continue pour une durée supplémentaire de 55 minutes pendant laquelle la température est élevée à 75°C, puis on incorpore un mélange comprenant 3,03 g de styrène, et 6,4 g de alpha-(o-éthylxanthyl) propionate de méthyle (CH₃CHCO₂Me)SCSOEt et 0,061 g d'acide méthacrylique. La température est ensuite élevée à 85°C et on ajoute 1,40g de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈.

Après cinq minutes, on continue à ajouter 27,22 g de styrène et 0,55 g d'acide méthacrylique pendant une heure. Après l'addition complète, on obtient un polymère en émulsion (latex), qui est maintenu à 85°C pendant une heure.

On prélève 53,77 g du copolymère en émulsion précédemment obtenu (premier bloc). A l'émulsion restante, on additionne à 85°C 0,64 g de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ et 5,5 g d'eau. Après cinq minutes, on commence l'addition d'un mélange composé de:

- 567,9 g d'acrylate d'éthyle (AET),
- 11,59 g d'acide méthacrylique (AMA),

Et simultanément un autre composé de:

- 445,9 g d'eau
- 0,65 g de Na₂CO₃

L'addition dure 1 heure. Le système est maintenu à cette température pendant trois heures supplémentaires.

I-A.2) Hydrolyse:

Le copolymère dibloc (1) ainsi obtenu est ensuite hydrolysé. La réaction est effectuée dans un réacteur double enveloppe muni d'une agitation tri-pâle en inox. On y introduit:

- 50 g du copolymère précédent (l'extrait sec à 41,37 %),
- 265 g d'eau (pour ajuster l'extrait sec à 4 %).

La température est portée à 85°C et cependant l'émulsion est agitée vigoureusement. Ensuite on y ajoute 194 g de soude 2N (correspondant à deux équivalents molaires de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle) pendant deux heures. Après addition complète de la soude, la température est portée à 95°C et le mélange réactionnel est maintenu dans ces conditions pendant 48 heures.

I-B) Synthèse et hydrolyse du copolymère comparatif (2):

I-B-1. Synthèse du dibloc (2):

Synthèse d'un copolymère statistique de styrène, d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle avec des rapports massiques: St/AMA/AEt = 75/2/23.

La polymérisation est réalisée en émulsion, dans un réacteur double enveloppe muni d'une agitation tri-pâle en inox. En pied de cuve, on introduit, à température ambiante, 840 g d'eau, 12,76 g de sulfate de dodécyle, sel du sodium (Aldrich), 0,28 g de carbonate de sodium Na₂CO₃. Le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes (190 tr/min) sous azote. L'agitation continue pour une durée supplémentaire de 55 minutes pendant laquelle la température est élevée à 75°C, puis on incorpore un mélange comprenant 5,93 g de styrène, et 8,24 g de alpha-(o-éthylxanthyl) propionate de méthyle (CH₃CHCO₂Me)SCSOEt, 0,16 g d'acide méthacrylique et 1,82 g d'acrylate d'éthyl. La température est ensuite élevée à 85°C et on ajoute 1,8992 g de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈.

Après cinq minutes, on continue à ajouter 53,46 g de styrène, 1,43 g d'acide méthacrylique et 16,41 g d'acrylate d'éthyl pendant une heure. Après l'addition complète, on obtient un polymère en émulsion (latex), qui est maintenu à 85°C pendant une heure.

On prélève 314 g du copolymère en émulsion précédemment obtenu. On lui additionne à 85°C 0,60 g de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ et 8 g d'eau. Après cinq minutes, on commence l'addition d'un mélange composé de:

- 503,96 g d'acrylate d'éthyle (AEt),
- 10,28 g d'acide méthacrylique (AMA),

Et simultanément un autre composé de:

- 320 g d'eau
- 0,57 g de Na₂CO₃

L'addition dure 1 heure. Le système est maintenu à cette température pendant trois heures supplémentaires.

I-B-2) Hydrolyse du copolymère dibloc:

L'hydrolyse aussi est effectuée dans un réacteur double enveloppe muni d'une agitation tri-pâle en inox. On y introduit:

- 49,9 g du copolymère précédent (l'extrait sec à 39,66 %),
- 264,3 g d'eau (pour ajuster l'extrait sec à 4 %).

La température est portée à 85°C et cependant l'émulsion est agitée vigoureusement. Ensuite on y ajoute 185 g de soude 2N (correspondant à deux équivalents molaires de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle) pendant deux heures. Après addition complète de la soude, la température est portée à 95°C et la réaction est maintenue dans ces conditions pendant 48 heures.

I-C) Synthèse et hydrolyse du copolymère (3):

1.C.1) Synthèse du dibloc (3):

Synthèse d'un copolymère statistique de styrène, d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle avec des rapports massiques: St/AMA/AEt = 55/2/43.

La polymérisation est réalisée en émulsion, dans un réacteur double enveloppe muni d'une agitation tri-pâle en inox. En pied de cuve, on introduit, à température ambiante, 572 g d'eau, 11,4 g de sulfate de dodécyle, sel du sodium (Aldrich), 0,25 g de carbonate de sodium Na_2CO_3 . Le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes (190 tr/min) sous azote. L'agitation continue pour une durée supplémentaire de 55 minutes pendant laquelle la température est élevée à 75°C, puis on incorpore un mélange comprenant 3,54 g de styrène, et 7,36 g de alpha-(o-éthylxanthyl) propionate de méthyle ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{Me}$)SCSOEt, 0,14 g d'acide méthacrylique et 3,39 g d'acrylate d'éthyl. La température est ensuite élevée à 85°C et on ajoute 1,65 g de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Après cinq minutes, on continue à ajouter 31,85 g de styrène, 1,27 g d'acide méthacrylique et 30,58 g d'acrylate d'éthyl pendant une heure. Après l'addition complète, on obtient un polymère en émulsion (latex), qui est maintenu à 85°C pendant une heure.

On prélève 153,10 g du copolymère en émulsion précédemment obtenu. On lui additionne à 85°C 0,62 g de persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ et 5,5 g d'eau. Après cinq minutes, on commence l'addition d'un mélange composé de:

- 519,57 g d'acrylate d'éthyle (AEt),
- 10,60 g d'acide méthacrylique (AMA),

Et simultanément un autre composé de:

- 440 g d'eau
- 0,59 g de Na_2CO_3

L'addition dure 1 heure. Le système est maintenu à cette température pendant trois heures supplémentaires.

I-C-2) Hydrolyse du copolymère dibloc:

L'hydrolyse aussi est effectuée dans un réacteur double enveloppe muni d'une agitation tri-pâle en inox. On y introduit:

- 50 g du copolymère précédent (l'extrait sec à 40,46 %),
- 269 g d'eau (pour ajuster l'extrait sec à 4 %).

La température est portée à 85°C et cependant l'émulsion est agitée vigoureusement. Ensuite on y ajoute 182 g de soude 2N (correspondant à deux équivalents molaires de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle) pendant deux heures. Après addition complète de la soude, la température est portée à 95°C et la réaction est maintenue dans ces conditions pendant 48 heures.

I-D) Synthèse et hydrolyse du copolymère (4):

I-D-1) Synthèse du diloc (4):

Synthèse d'un copolymère statistique de styrène, d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle avec des rapports massiques: St/AMA/AEt = 25/2/73.

La polymérisation est réalisée en émulsion, dans un réacteur double enveloppe muni d'une agitation tri-pâle en inox. En pied de cuve, on introduit, à température ambiante, 875 g d'eau, 13,9 g de sulfate de dodécyle, sel du sodium (Aldrich), 0,31 g de carbonate de sodium Na₂CO₃. Le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes (190 tr/min) sous azote. L'agitation continue pour une durée supplémentaire de 55 minutes pendant laquelle la température est élevée à 75°C, puis on incorpore un mélange comprenant 2,16 g de styrène, et 9,01 g de alpha-(o-éthylxanthyl) propionate de méthyle (CH₃CHCO₂Me)SCSOEt, 0,17 g d'acide méthacrylique et 6,32 g d'acrylate d'éthyle. La température est ensuite élevée à 85°C et on ajoute 1,58 g de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈.

Après cinq minutes, on continue à ajouter 19,49 g de styrène, 1,56 g d'acide méthacrylique et 56,91 g d'acrylate d'éthyle pendant une heure. Après l'addition complète, on obtient un polymère en émulsion (latex), qui est maintenu à 85°C pendant une heure.

On prélève 197,29 g du copolymère en émulsion précédemment obtenu. On lui additionne à 85°C 0,79 g de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈ et 3,5g d'eau. Après cinq minutes, on commence l'addition d'un mélange composé de:

- 661,27 g d'acrylate d'éthyle (AEt),
- 13,49 g d'acide méthacrylique (AMA),

Et simultanément un autre composé de:

- 420 g d'eau
- 0,75 g de Na₂CO₃

L'addition dure 1 heure. Le système est maintenu à cette température pendant trois heures supplémentaires.

I-D-2) Hydrolyse du copolymère dibloc:

L'hydrolyse aussi est effectuée dans un réacteur double enveloppe muni d'une agitation tri-pâle en inox. On y introduit:

- 54 g du copolymère précédent (l'extrait sec à 35,09 %),
- 250,8g d'eau (pour ajuster l'extrait sec à 4 %).

La température est portée à 85°C et cependant l'émulsion est agitée vigoureusement. Ensuite on y ajoute 182 g de soude 2N (correspondant à deux équivalents molaires de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle) pendant deux heures. Après addition complète de la soude, la température est portée à 95°C et la réaction est maintenue dans ces conditions pendant 48 heures.

I-E) Synthèse et hydrolyse du copolymère (5)

I-E-1) Synthèse d'un copolymère statistique de styrène, d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle avec des rapports massiques: St/AMA/AEt = 4,6/2,4/93.

La polymérisation est réalisée en émulsion, dans un réacteur double enveloppe muni d'une agitation tri-pâle en inox. En pied de cuve, on introduit, à température ambiante, 492 g d'eau, 4,79 g de sulfate de dodécyle, sel du sodium (Aldrich), 1,39 g de carbonate de sodium Na₂CO₃. Le mélange obtenu est agité pendant 30 minutes (190 tr/min) sous azote. L'agitation continue pour une durée supplémentaire de 55 minutes pendant laquelle la température est élevée à 75°C, puis on incorpore un mélange comprenant 1,45 g de styrène, et 3,04 g de alpha-(o-éthylxanthyl) propionate de méthyle (CH₃CHCO₂Me)SCSOEt, 0,77 g d'acide méthacrylique et 29,67 g d'acrylate d'éthyl. La température est ensuite élevée à 85°C et on ajoute 1,27 g de persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈.

Après cinq minutes, on continue à ajouter 13,10 g de styrène, 6,95 g d'acide méthacrylique et 267,30 g d'acrylate d'éthyl pendant une heure. Après l'addition complète, on obtient un polymère en émulsion (latex), qui est maintenu à 85°C pendant une heure.

I-E-2) Hydrolyse du copolymère:

L'hydrolyse du copolymère est aussi effectuée dans un réacteur double enveloppe muni d'une agitation tri-pâle en inox. On y introduit:

- 83 g du copolymère précédent (l'extrait sec à 36 %),
- 136g d'eau (pour ajuster l'extrait sec à 6 %).

La température est portée à 85°C et cependant l'émulsion est agitée vigoureusement. Ensuite on y ajoute 281 g de soude 2N (correspondant à deux équivalents molaires de soude par rapport à l'acrylate d'éthyle) pendant deux heures.

Après addition complète de la soude, la température est portée à 95°C et la réaction est maintenue dans ces conditions pendant 48 heures.

Toutes les solutions de copolymères 1) à 5) sont ensuite dialysées pour éliminer l'excès de NaOH et le sodium sulfate de dodecyle. On effectue la dialyse contre de l'eau déionisée en utilisant une membrane encellulose SPECTRA/POR® de limite en poids moléculaire de 3500 (cu-off) pendant plusieurs jours jusqu'à ce que la conductivité tombe à 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La solution est ensuite filtrée et lyophilisée. La poudre obtenue est ensuite resolubilisée dans de l'eau deionisée.

Des mesures de diffusion de la lumière effectuées sur les solutions des copolymères 1 à 5 ainsi obtenues, démontrent que les copolymères 3, 4 et 5 sont solubles alors que les copolymères 1 et 2 peuvent être considérés comme insoluble. On entend par soluble comme indiqué ci-dessus, le fait que chaque macromolécule est individuellement solubilisée sans aggrégation ou micellisation. Ce résultat est également confirmé par des mesures de spectrofluorométrie et par microscopie électronique.

II) Illustration des propriétés d'agent mouillant des copolymères (1) à (5) préparés ci-dessus :

Les surfaces traitées sont, dans une première série d'expériences, des éprouvettes en verre de silice méthylées par une réaction de silanation effectuée dans un four à 90°C au moyen de trichlorosilane pendant environ une heure. Les éprouvettes sont lavées et conservées dans l'alcool avant emploi. Les angles de goutte d'avancée et de reculée d'une goutte d'eau sont mesurés respectivement à des angles de 90° et 76°.

Selon une première méthode, les éprouvettes sont immergées dans les solutions de copolymères puis rincées abondamment à l'eau ou bien ces solutions sont pulvérisées sur les éprouvettes et séchées.

Les angles d'avancée et de reculée sont mesurés avec un autogoniomètre Ramé Hart. Pour mesurer l'angle d'avancée on place une seringue d'eau déionisée de telle sorte que la pointe de la seringue soit placée à 3 mm de la surface de l'éprouvette avant de faire tomber une goutte. L'angle est automatiquement mesuré par l'autogoniomètre Ramé Hart dans les 10 secondes. Quand deux mesures d'angle consécutives sont identiques, cette mesure est alors l'angle d'avancée. L'angle de reculée est mesuré en pompant des petites quantités de liquide formant la goutte dans la seringue et en mesurant les angles entre ces réductions de volume. On répète ces mesures jusqu'à obtenir deux mesures d'angle consécutives identiques, cette mesure est alors l'angle de reculée. Les solutions de copolymères testées contiennent ou ne contiennent pas du chlorure de sodium. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Copo	Copo Concentration (wt %)	NaCl Concentration	Temps de trempage (h)	Après enduction avec la solution de copo.	Après rinçage important	Angles d'avancée	Angles de reculée
(3)	1,0	0 M	15	Un peu mouillé	Démouille vite		
(3)	1,0	0 M	23	Mouillé	Démouille vite	79,3°	28,4°
(3)	1,0	0,1 M	15/ 23	Mouillé	Démouille lentement	74,3°	10,5°
(3)	2,0	0,1 M	16,5/ 20	Mouillé	Démouille lentement		
(3)	0,5	0 M	16	Mouillé, démouille lentement	Démouille vite	84,8°	50,5°
(3)	0,5	0,1 M	16	Mouillé, démouille lentement	Démouille vite	81,5°	28,5°
(3)	4,0	0 M	1	Mouillé	Démouille très lentement	18,8°	6,9°
(4)	2	0,1 M	17,5/ 21	Sec	hydrophobe		
(4)	2,5	0,1 M	17,5/ 21	Tres peu mouillé mais démouille	Hydrophobe		
(4)	4	0,1 M	17,5/ 21	Mouillé mais démouille	Hydrophobe		
(4)	6	0,1 M	17,5/ 21	Mouillé mais démouille	Hydrophobe		
(5)	1	0 M	1	Tres peu mouillé et démouille aussitôt	hydrophobe		

(5)	1	0 M	18,5	Tres mouillé et démouille aussitôt	peu et hydrophobe		
(1)	1	0,1 M	19	Sec	hydrophobe	81,6°	53,1°
(3)	0,1	0 M	16	Un peu mouillé gouttes restent en surface	Un peu mouillé gouttes restent en surface	68,6°	34,5°
(3)	0,1	0,1 M	16	Mouillé mais démouille lentement	Mouille mais démouille plus vite de l'eau reste	72,4°	11,8°
(1)	2,2	0 M	19	Peu de gouttes, démouille aussitôt	Hydrophobe	100,3°	79,3°
(1)	2,2	0,1 M	19	Peu de gouttes, démouille aussitôt	Hydrophobe	94°	78,1°

Du tableau 2, il apparait que les copolymères comparatifs (1) et (5) n'ont pratiquement pas la propriété d'agent mouillant alors que les copolymères (3) et (4) présentent cette propriété, le copolymère (3) donnant les meilleurs résultats surtout en présence de NaCl. De nouvelles mesures sont réalisées en utilisant le copolymère (3) en solution aqueuse à 0,58% en poids avec 0,1 M NaCl et divers support hydrophobes, à savoir, le verre méthylé, du polychlorure de vinyle (PVC), du polypropylène (PP), un plastique acrylique et une résine ABS.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Type de Surface	Type d'angle	Avant enduction	24h d'exposition, puis rinçage intensif	Après 6 jours d'exposition	Après 6 jours puis rinçage intensif	Après 6 jours d'exposition
Silice méthylée	Avancée	90°	Mouillé	Mouillé	Reste un film d'eau	55°
	Reculée	76°				Plus petit que 13°
PVC	Avancée	90°	Démouille lentement	Mouillé	Démouille vite	75°
	Reculée	65°				Plus petit que 10°
PP	Avancée	106°	Démouille lentement	Mouillé	Reste un film d'eau	87°
	Reculée	69°				Plus petit que 13°
Plastique Acrylique	Avancée	74°	Démouille lentement	Mouillé	Démouille vite	75°
	Reculée	56,4°				Plus petit que 12°
ABS	Avancée	94°	sec	Un peu Mouillé	Démouille tres vite	89°
	Reculée	42°				17°

Du tableau 3, il apparaît que les angles de reculée obtenus sont toujours inférieurs à 18°. De façon surprenante et inattendue, on obtient des résultats convenables avec le polypropylène, support connu pour être très difficilement mouillable.

III) Illustration des propriétés en tant que primaire d'adhérence des copolymères (1) à (4) préparés ci-dessus : *

Les copolymères (1) à (4) sont utilisés en l'état après dialyse et neutralisation à pH 9 ou non. Une solution à 0.1 % dans l'eau des polymères des exemples (1) à (4) est enduite sur différentes surfaces plastiques avec un tire film afin de déposer un film de 50 micromètres d'épaisseur. Ces surfaces sont en polyamide (PA), polycarbonate (PC), polyéthylène téréphtalate (PETP), polyméthylméthacrylate (PMMA), PS (polystyrène) et polychlorure de vinyle (PVC).

Après séchage, un film de latex (latex commercial de Rhodia DS 1003) est enduit avec un tire-film afin de déposer un film de 1.5 mm d'épaisseur. Le film de latex est ensuite pelé avec un angle de 90° de la surface avec une machine de traction. La force de pelage est mesurée à une vitesse de traction constante de 300mm par minute. La force est exprimée en Newton par millimètre (force de pelage totale divisée par la largeur de la bande pelée).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4 ci-dessous.

On peut observer du tableau 4 que l'adhésion à sec du film de latex est fortement augmentée sur toutes les surfaces plastiques préalablement enduites avec les solutions des copolymères des exemples (3) et (4) selon l'invention, comparativement à l'adhésion du film de latex témoin utilisé sans préenduction ou avec préenduction avec les solutions des copolymères des exemples comparatifs (1) et (2). Il est remarquable que le copolymère de l'exemple (4) donne des résultats excellents sur tous les types de support (maximum de force), et que le copolymère de l'exemple 3 donne également de très bons résultats. Les copolymères des exemples comparatifs (1) et (2) donnent de mauvais résultats.

Tableau 4

Copolymère	Témoin	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
Surfaces					
PA	1,0	1,8	2,8	3	3,7
PC	0,8	2,0	1,2	3,6	3,4
PETP	0,9	2,1	1,2	1,5	3,7
PMMA	2,0	3,6	1,5	3,6	3,7
PS	1,5	3,8	1,8	4,1	3,5
PVC	1,6				3,1

REVENDEICATIONS

1. Copolymère à blocs hydrosoluble comprenant au moins un bloc de nature hydrophobe et au moins bloc de nature hydrophile, le bloc de nature hydrophobe présentant des motifs hydrophiles dans une quantité comprise entre 33 % et 99 % en poids par rapport au poids total des motifs du bloc hydrophobe.
2. Copolymère à blocs selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'en solution dans l'eau, il se présente sous forme d'une solution aqueuse fluide et transparente jusqu'à une concentration d'environ 5% en poids.
3. Copolymère à blocs selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le bloc hydrophobe présente des motifs hydrophiles dans une quantité comprise entre 33 % et 80 % en poids par rapport au poids total des motifs du bloc hydrophobe.
4. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bloc de nature hydrophile présente des motifs hydrophobes dans une quantité comprise entre 1 et 20 % en poids, par rapport au poids total des motifs du bloc hydrophile.
5. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bloc de nature hydrophile est un bloc totalement hydrophile.
6. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'au moins l'un desdits blocs est un copolymère issu de la copolymérisation de monomères hydrophiles et hydrophobes.
7. Copolymère à blocs selon la revendication 6, caractérisé en ce que les quantités de motifs hydrophiles et hydrophobes dans chacun desdits blocs sont contrôlées par les teneurs respectives en monomères hydrophiles et en monomères hydrophobes lors de la polymérisation des blocs.
8. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce qu'au moins l'un desdits blocs est un copolymère issu:
 - de la polymérisation de monomères pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse, de monomères hydrophobes non hydrolysables et de monomères hydrophiles,
 - puis de l'hydrolyse du polymère obtenu.

9. Copolymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les quantités de motifs hydrophiles et hydrophobes dans chacun desdits blocs sont contrôlées par la quantité de monomères pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse et par le taux d'hydrolyse.
10. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que les monomères hydrophobes sont choisis parmi:
- les monomères vinyloaromatiques,
 - les dioléfiniques,
 - les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone.
11. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que les monomères hydrophiles sont choisis parmi:
- les acides carboxyliques à insaturation éthylénique,
 - les monomères hydrophiles neutres choisis parmi l'acrylamide et ses dérivés (N-méthylacrylamide, N-isopropylacrylamide), le méthacrylamide, les macromonomères (méth)acrylate de polyéthylène glycol, (méth)acrylate d'alcool polyvinylique, (méth)acrylate de poly(hydroxy (C₁-C₄)-alkyl(méth)acrylate), (méth)acrylate de poly(N-méthylol acrylamide), et (méth)acrylate de poly((méth)acrylamide).
 - les monomères hydrophiles anioniques tels que le 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonate de sodium (AMPS), le styrène sulfonate de sodium, le vinylsulfonate de sodium.
12. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 5 à 11, caractérisé en ce que les monomères pouvant être rendus hydrophiles par hydrolyse sont choisis parmi:
- les esters acryliques et méthacryliques hydrolysables en acide tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'hydroxyéthyle acrylate, l'hydroxyéthyle méthacrylate, le tertiobutyle acrylate,
 - l'acétate de vinyle hydrolysable en unités alcool vinylique,
 - le méthacrylate et l'acrylate de 2-diméthylaminoéthyle quaternisé (madamquat et adamquat),
 - l'acrylamide et le (méth)acrylamide.
13. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les copolymères sont des copolymères diblocs.

14. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 5 à 11, caractérisé en qu'il s'agit d'un copolymère dibloc dans lequel:
- le bloc de nature hydrophile comprenant des motifs acide acrylique (AA) et des motifs acrylate d'éthyle (AEt),
 - et le bloc de nature hydrophobe comprenant des motifs de styrène (St) et d'acide méthacrylique (AMA) et/ou d'hydroxyéthylméthacrylate (HEA).
15. Copolymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le bloc de nature hydrophile est issu:
- de la polymérisation d'acide acrylique (AA) et d'acrylate d'éthyle (AEth) dans un rapport en poids AEt/AA de 98/2,
 - puis de l'hydrolyse du polymère obtenu à un taux d'au moins 33 % en mole.
16. Copolymère à blocs selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que le bloc de nature hydrophobe est issu de la polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins 33 % en poids de styrène.
17. Copolymère à blocs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire en nombre d'au plus 100 000 g/mol.
18. Copolymères à blocs selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'ils sont préparés par un procédé de polymérisation dit vivant ou contrôlé.
19. Procédé de préparation de copolymères à blocs tels que définis à la revendication 18, caractérisé en ce que:
- a) on met en contact:
- au moins un monomère éthyléniquement insaturé,
 - au moins une source de radicaux libres, et
 - au moins un composé de formule (I):
- $$\begin{array}{c} \text{S} \\ \backslash \\ \text{C} - \text{S} - \text{R1} \quad \quad \quad (\text{I}) \\ / \\ \text{R} \end{array}$$
- dans laquelle:
- . R représente un groupe R2O-, R2R'2N- ou R3- où :
 - R2 et R'2, identiques ou différents, représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène

ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

. R3 représente H, Cl, un groupe alkyle, aryle, alcène ou alcyne, un cycle saturé ou non, un hétérocycle, saturé ou non, un groupe alkylthio, alkoxy-carbonyle, aryloxy-carbonyle, carboxy, acyloxy, carbamoyles, cyano, dialkyl- ou diaryl-phosphonato, dialkyl- ou diaryl-phosphinato, une chaîne polymère,

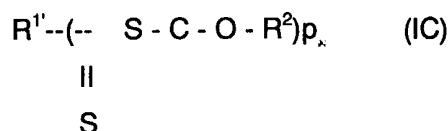
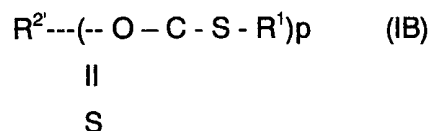
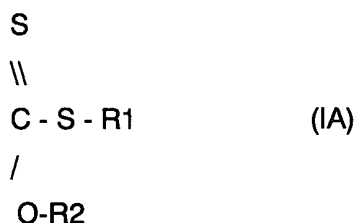
. R1 représente un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, une chaîne polymère,

b) on répète au moins une fois la mise en contact précédente en utilisant:

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
- à la place du composé précurseur de formule (I), le polymère issu de la mise en oeuvre précédente, et

c) éventuellement, hydrolyser le copolymère obtenu.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est un dithiocarbonate choisi parmi les composés de formules (IA), (IB) et (IC) suivantes:



dans lesquelles:

. R2 et R2' représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués,

. R1 et R1' représentent un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne

éventuellement substitué, ou un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué, une chaîne polymère,

. p est compris entre 2 et 10.

21. Procédé de contrôle de la balance hydrophile/hydrophobe de copolymères à blocs tels que définis à la revendication 1 et présentant au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles et au moins un bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, caractérisé en ce qu'on introduit :
 - des motifs hydrophiles dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophobes, et/ou
 - des motifs hydrophobes dans le bloc issu de la polymérisation de monomères hydrophiles.
22. Utilisation des copolymères à blocs selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 en tant que promoteur d'adhérence ou agent mouillant.
23. Utilisation selon la revendication 22 en tant que promoteur d'adhérence pour peinture devant être déposée sur un support en matière plastique suivant une quantité de 0,1 à 10 %, de préférence de 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la peinture.
24. Utilisation selon la revendication 22 en tant qu'agent mouillant en solution aqueuse suivant une quantité de 0,01 à 3 %, de préférence de 0,1 à 1% en poids par rapport au poids total de ladite solution.