

(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
14 mai 2009 (14.05.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/059887 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 293/00 (2006.01) *C08F 228/02* (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01) *C08F 230/02* (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01) *C08F 220/60* (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)

(74) Mandataires : **BOITTIAUX, Vincent** etc.; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2008/064164

(22) Date de dépôt international :
21 octobre 2008 (21.10.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

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

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

(30) Données relatives à la priorité :
07 07871 9 novembre 2007 (09.11.2007) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHODIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : **DESTARAC, Mathias** [FR/FR]; 10 rue Tolosane, F-31000 Montpellier (FR).

Publiée :

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

(54) Title: AMPHOLYTIC COPOLYMER WITH CONTROLLED ARCHITECTURE

(54) Titre : COPOLYMÈRE AMPHOLYTE A ARCHITECTURE CONTRÔLÉE

(57) Abstract: The invention relates to novel ampholytic copolymers having a controlled architecture. These copolymers can particularly be used in aqueous compositions.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet de nouveaux copolymères ampholytes, présentant une architecture contrôlée. Ces copolymères peuvent notamment être utilisés dans des compositions aqueuses.



WO 2009/059887 A1

Copolymère ampholyte à architecture contrôlée

La présente invention a pour objet de nouveaux copolymères ampholytes, présentant une architecture contrôlée. Ces copolymères peuvent notamment être
5 utilisés dans des compositions aqueuses.

Le document [Lowe et al. Chem. Rev. 2002, 102, 4177] décrit des copolymères à blocs comprenant un bloc dérivant de monomères comprenant un groupe amine tertiaire, et un bloc dérivant de monomères comprenant un groupe carboxylique. Ce
10 document mentionne aussi les documents [Beturov et al. J. Makromol. Chem. 1990, 191, 457] et [Beturov et al. J. Makromol. Chem., Rapid Commun. 1992, 13, 225] comme décrivant des copolymères à blocs comprenant un bloc dérivant du chlorure de 1-méthyl-4-vinylpyridinium et un bloc dérivant d'acide méthacrylique.

Le document [Lowe et al. Macromolecules. 1998, 31, 5991] décrit également des
15 copolymères à blocs comprenant un bloc dérivant de monomères comprenant un groupe amine tertiaire, et un bloc dérivant d'acide méthacrylique. Le procédé met en œuvre une polymérisation par transfert de groupe, et implique une protection puis déprotection de l'acide méthacrylique.

Le document [Vo et al. *Macromolecules* 2007, 40, 157 ; Cai et al. *Macromolecules*
20 2005, 38, 271] décrit des copolymères à blocs comprenant un bloc dérivant de monomères comprenant un groupe amine tertiaire, et un bloc dérivant de monomères comprenant un groupe carboxylique. Le procédé met en œuvre une polymérisation de type ATRP et une réaction d'estérification post-polymérisation avec de l'anhydride succinique pour obtenir des groupes carboxyliques.

Le document [Gabaston et al. *Polymer* 1999, 40, 4505] décrit un copolymère à blocs comprenant un bloc dérivant de VBTMAC et un bloc dérivant de styrene sulfonate de sodium. Ce copolymère n'est pas soluble dans l'eau. Le procédé met en œuvre une polymérisation à l'aide de nitroxydes.

Le document [Xin et al. *Eur. Polym. J.* 2005, 41, 1539 ; Mertoglu et al. *Polymer*
30 2005, 46, 7726] décrit des copolymères à blocs comprenant un bloc dérivant de monomères comprenant un groupe amine tertiaire, et un bloc dérivant d'acrylate de sodium.

Il existe un besoin pour d'autres copolymères ampholytes, notamment pour des
35 copolymères pouvant être utilisés dans des compositions aqueuses. Il existe notamment un besoin pour des copolymères ampholytes pouvant apporter de nouvelles propriétés à des compositions comprenant un produit stabilisé. Il existe un besoin également pour

2

des procédés de préparation plus simples des copolymères ampholytes à architecture contrôlée.

La présente invention répond à au moins un des besoins mentionnés ci-dessus en proposant un copolymère ampholyte comprenant au moins une chaîne macromoléculaire B et au moins une partie A liée à une extrémité de la chaîne macromoléculaire B, dans lequel:

- la chaîne macromoléculaire B comprend des unités B_C cationiques, dérivant de monomères B_C cationiques,
 - la partie A est une chaîne macromoléculaire A comprenant des unités A_A potentiellement anioniques, dérivant de monomères A_A potentiellement anioniques, caractérisé en ce que:
 - les unités B_C comprennent un groupe ammonium quaternaire, et
 - les unités A_A comprennent un groupe choisi parmi les groupes suivants, sous forme acide ou salifiée:
 - le groupe carboxylique $-COO^-$
 - le groupe sulfonate $-SO_3^-$
 - le groupe sulfate $-SO_4^-$
 - le groupe phosphonate $-PO_3^{2-}$
 - le groupe phosphate $-PO_4^{2-}$,
- les unités A_A étant différentes d'unités dérivant de styrène sulfonate sous forme acide ou salifiée.

L'invention concerne également un procédé de préparation de tels copolymères, où le copolymère est un copolymère à blocs, de préférence linéaire, comprenant au moins un bloc A et au moins un bloc B, où la chaîne macromoléculaire A constitue le bloc A et la chaîne macromoléculaire B constitue le bloc B,

ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

étape 1): polymérisation, de préférence par polymérisation radicalaire contrôlée, de monomères de manière à obtenir un premier bloc choisi parmi le bloc A et le bloc B, ou un bloc précurseur du premier bloc,

étape 2): polymérisation, de préférence par polymérisation radicalaire contrôlée, de monomères de manière à obtenir au moins un deuxième bloc choisi parmi le bloc A si un bloc B ou un précurseur a été obtenu à l'étape 1, et le bloc B si un bloc A ou un précurseur a été obtenu à l'étape 1), ou un bloc précurseur du deuxième bloc,

étape 3) optionnelle: si des blocs précurseurs ont été obtenus lors des étapes 1) et/ou 2), modification chimique de ces blocs de manière ou à obtenir le bloc A et le bloc B.

Le procédé de l'invention est particulièrement simple, efficace et/ou économiquement avantageux.

L'invention concerne également l'utilisation des copolymères de l'invention dans
5 des compositions par exemple aqueuses comprenant un produit dispersé ou solubilisé
dans la composition. L'invention concerne également des compositions comprenant ledit
produit et le copolymère de l'invention. Les compositions peuvent notamment être des
compositions pour le traitement et/ou les modifications de surfaces, par exemple des
compositions de revêtements, compositions cosmétiques, des compositions pour le soin
10 du linge, des compositions pour le nettoyage de la vaisselle, ces compositions pour le
soin (nettoyage par exemple) des surfaces dures. Les compositions peuvent notamment
être des compositions pour le traitement des eaux, des compositions pour le bâtiment et
les travaux publics, notamment des compositions comprenant un liant hydraulique. Les
compositions peuvent notamment être des compositions pharmaceutiques ou
15 phytosanitaires. L'invention concerne également l'utilisation des compositions dans le
cadre duquel elles sont destinées.

Définitions

Dans la présente demande, on désigne par «unité dérivant d'un monomère» une
20 unité qui peut être obtenue directement à partir dudit monomère par polymérisation.
Ainsi, par exemple, une unité dérivant d'un ester d'acide acrylique ou méthacrylique ne
couvre pas une unité de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$, ou $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$, obtenue
par exemple en polymérisant un ester d'acide acrylique ou méthacrylique, puis en
hydrolysant. Ainsi, la terminologie « unité dérivant d'un monomère » n'est relative qu'à
25 la constitution finale du polymère et est indépendante du procédé de polymérisation
utilisé pour synthétiser le polymère.

Dans la présente demande, le terme «hydrophobe», pour un monomère, est utilisé
dans son sens usuel de «qui n'a pas d'affinité pour l'eau»; cela signifie que le
monomère peut former une solution macroscopique diphasique dans de l'eau distillée à
30 25°C, à une concentration supérieure ou égale à 1% en poids, ou qu'il a été catégorisé
comme hydrophobe dans la présente demande.

Dans la présente demande, le terme «hydrophile», pour un monomère, est
également utilisé dans son sens usuel de «qui a de l'affinité pour l'eau», c'est-à-dire
n'est pas susceptible de former une solution macroscopique diphasique dans de l'eau
35 distillée à 25°C à une concentration supérieure ou égale à 1% en poids, ou qu'il a été
catégorisé comme hydrophile dans la présente demande.

Par unités anioniques ou potentiellement anioniques, on entend des unités qui comprennent un groupe anionique ou potentiellement anionique et/ou qui ont été catégorisées comme telles. Les unités ou groupes anioniques sont des unités ou groupes qui présentent au moins une charge négative (généralement associée à un ou plusieurs cations comme des cations de composés alcalins ou alcalino-terreux, par exemple le sodium, ou à un ou plusieurs composés cationiques comme l'ammonium), quel que soit le pH du milieu où est présent le copolymère. Les unités ou groupes potentiellement anioniques sont des unités ou groupes qui peuvent être neutres ou présenter au moins une charge négative selon le pH du milieu où est présent le copolymère. Dans ce cas on parlera de d'unités potentiellement anioniques sous forme neutre ou sous forme anionique. Par extension on peut parler de monomères anioniques ou potentiellement anioniques. Des groupes considérés comme anioniques sont typiquement des groupes acides forts, par exemple de pKa inférieur ou égal à 2. Des groupes considérés comme potentiellement anioniques sont typiquement des groupes acides faibles, par exemple de pKa supérieur à 2.

Par unités cationiques ou potentiellement cationiques, on entend des unités qui comprennent un groupe cationique ou potentiellement cationique, et/ou qui ont été catégorisées comme telles. Les unités ou groupes cationiques sont des unités ou groupes qui présentent au moins une charge positive (généralement associée à un ou plusieurs anions comme l'ion chlorure, l'ion bromure, un groupe sulfate, un groupe méthylsulfate), quel que soit le pH du milieu dans lequel le copolymère est introduit. Les unités ou groupes potentiellement cationiques sont des unités ou groupes qui peuvent être neutres ou présenter au moins une charge positive selon le pH du milieu où le copolymère est introduit. Dans ce cas on parlera d'unités potentiellement cationiques sous forme neutre ou sous forme cationique. Par extension on peut parler de monomères cationiques ou potentiellement cationiques.

Par unités neutres, on entend des unités qui ne présentent pas de charge, quel que soit le pH du milieu où est présent le copolymère.

30

Dans la présente demande, le rapport en poids entre des blocs correspond au rapport entre les masses des monomères (ou mélanges de monomères) utilisés pour la préparation des blocs (en tenant compte des variations de masses liées à une éventuelle modification subséquente). Les proportions en poids des blocs sont les proportions par rapport au copolymère à blocs total, et correspondent aux proportions en poids des monomères (ou mélanges de monomères) utilisés pour la préparation des blocs, par rapport à la totalité des monomères utilisés pour préparer le copolymère à

35

blocs (en tenant compte des variations de masses liées à une éventuelle modification subséquente).

Dans la présente demande, on entend par agent de transfert, un agent susceptible d'induire une polymérisation radicalaire contrôlée en présence de monomères insaturés et éventuellement d'une source de radicaux libres.

Dans la présente demande une "composition de monomères" mise en œuvre lors d'une étape de polymérisation, est définie par la nature et la quantité relative de monomères. Il peut s'agir d'un unique monomère. Il peut s'agir d'une association de plusieurs monomères (comonomères), de natures différentes, dans des proportions données. De même, une composition d'une chaîne macromoléculaire ou une composition d'unités d'une chaîne macromoléculaire, est définie par la nature et la quantité relative des monomères dont dérivent les unités de la chaîne macromoléculaire. Il peut s'agir d'une chaîne macromoléculaire dérivant d'un unique monomère (chaîne homopolymérique). Il peut s'agir d'une chaîne macromoléculaire dont les unités dérivent de plusieurs monomères de natures différentes, dans des proportions données (chaîne copolymérique).

Dans la présente demande une composition différente de monomères désigne une composition dont la nature du ou des monomères et/ou dont leurs proportions en différents monomères sont différentes. Il en est de même par analogie pour une chaîne macromoléculaire différente ou une composition d'unités différente. Une composition de monomères comprenant 100% d'un monomère M^1 est différente d'une composition comprenant 100% d'un monomère M^2 . Une composition de monomères comprenant 50% d'un monomère M^1 et 50% d'un monomère A^1 est différente d'une composition comprenant 10% du monomère M^1 et 90% du monomère A^1 . Une composition de monomères comprenant 50% d'un monomère M^1 et 50% d'un monomère A^1 est différente d'une composition comprenant 50% du monomère M^1 et 50% d'un monomère A^2 .

Dans la présente demande, pour simplifier, on assimile parfois les unités dérivant d'un monomère au monomère lui-même, et réciproquement.

Dans la présente demande, un monomère éthyléniquement insaturé, est un composé comprenant une double liaison carbone-carbone, polymérisable. Il peut s'agir d'un monomère mono-éthyléniquement insaturé, de préférence alpha-mono-éthyléniquement insaturé, ou d'un monomère multi-éthyléniquement insaturé. Dans la présente demande, pour les composés différents des copolymères étoiles et pour des procédés différents de procédé de préparations de copolymères étoiles, un monomère éthyléniquement insaturé désigne un monomère mono-éthyléniquement insaturé, de préférence alpha-mono-éthyléniquement insaturé.

Dans la présente demande, la masse moléculaire moyenne mesurée d'un premier bloc d'une première partie ou d'un copolymère désigne la masse moléculaire moyenne en nombre en équivalents polyoxyéthylène d'un bloc ou d'un copolymère, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), avec une calibration à l'aide d'étalons de polyoxyéthylène. La masse moléculaire moyenne mesurée d'un n^{iem} bloc ou d'une n^{ieme} partie dans un copolymère à n blocs ou n parties est définie comme la différence entre la masse moléculaire moyenne mesurée du copolymère et la masse moléculaire moyenne mesurée du copolymère à (n-1) blocs ou parties à partir duquel il est préparé.

Par soucis de simplicité, il est fréquent d'exprimer les masses moléculaires moyennes des blocs ou parties en masses moléculaires moyennes "théoriques" ou "visées", à partir des quantités de monomères et d'agents de polymérisation mises en œuvre, en considérant une polymérisation complète et parfaitement contrôlée. De tels calculs peuvent être effectués de manière classique. Par exemple il peut se former une chaîne macromoléculaire par fonction de transfert d'un agent de transfert; pour obtenir la masse moléculaire il suffit de multiplier la masse molaire moyenne des unités d'un bloc par le nombre d'unités par bloc (quantité en nombre de monomère par quantité en nombre d'agent de transfert). La masse moléculaire moyenne théorique M_{bloc} d'un bloc, est typiquement calculée selon la formule suivante:

$$M_{\text{bloc}} = \sum_i M_i * \frac{n_i}{n_{\text{precursor}}},$$

où M_i est la masse molaire d'un monomère i, n_i est le nombre de moles du monomère i, $n_{\text{precursor}}$ est le nombre de moles de fonctions auquel sera liée la chaîne macromoléculaire du bloc. Les fonctions peuvent provenir d'un agent de transfert (ou un groupe de transfert) ou un amorceur, un bloc précédent etc. S'il s'agit d'un bloc précédent, le nombre de moles peut être considéré comme le nombre de moles d'un composé auquel la chaîne macromoléculaire dudit bloc précédent a été liée, par exemple un agent de transfert (ou un groupe de transfert) ou un amorceur. En pratique, les masses moléculaires moyennes théoriques sont calculées à partir du nombre de moles de monomères introduits et du nombre de moles de précurseur introduit.

La masse moléculaire moyenne "théorique" ou "visée" d'un copolymère à blocs, est considérée comme l'addition des masses moléculaires moyennes de chacun des blocs.

Copolymère ampholyte

Le copolymère ampholyte comprend:

- au moins une chaîne macromoléculaire B comprenant des unités B_C cationiques, dérivant de monomères B_C cationiques, et
- 5 - au moins une chaîne macromoléculaire A liée à une unique extrémité d'au moins une chaîne macromoléculaire B.

On note que le copolymère ampholyte peut comprendre une seule ou plusieurs partie(s) B. On note que le copolymère ampholyte peut comprendre une seule ou plusieurs partie(s) A. Si le copolymère comprend plusieurs parties A, est pourront être
10 liées à différentes extrémités de la partie B.

La chaîne macromoléculaire A, est de préférence linéaire (par opposition à une chaîne branchée et/ou en forme d'étoile et/ou réticulée). La chaîne macromoléculaire B, est de préférence linéaire (par opposition à une chaîne branchée et/ou en forme d'étoile
15 et/ou réticulée). Avantageusement, les deux chaînes macromoléculaires A et B sont linéaires. Les chaînes macromoléculaires A et B peuvent être liées entre elles par une liaison carbone-carbone, ou par un autre type de liaison.

Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère présente une ou deux
20 chaînes macromoléculaires B, liées à la chaîne macromoléculaire A à une ou deux des extrémités de celle-ci. Selon un autre mode de réalisation particulier le copolymère présente une ou deux chaînes macromoléculaires A, liées à la chaîne macromoléculaire B à une ou deux des extrémités de celle-ci.

La chaîne macromoléculaire B peut être assimilée à un "bloc B" et la chaîne
25 macromoléculaire A peut être assimilée à un "bloc A". On peut se référer au copolymère ampholyte comme un "copolymère à blocs" ampholyte. De préférence, pour cette variante, les chaînes macromoléculaires A et B sont liées entre elles par une liaison carbone-carbone. Le copolymère est de préférence un copolymère à blocs, de préférence linéaire, comprenant au moins un bloc A et au moins un bloc B, où la chaîne
30 macromoléculaire A constitue le bloc A et la chaîne macromoléculaire B constitue le bloc B.

Le copolymère ampholyte peut en particulier être choisi parmi les copolymères suivants:

- copolymère dibloc (bloc A)-(bloc B), la partie A constituant le bloc A et la chaîne
35 macromoléculaire B constituant le bloc B,
- copolymère tribloc (bloc B)-(bloc A)-(bloc B), la partie A constituant le bloc A et la chaîne macromoléculaire B constituant le bloc B,

- copolymère tribloc (bloc A)-(bloc B)-(bloc A), la partie A constituant le bloc A et la chaîne macromoléculaire B constituant le bloc B.

5 Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère est un copolymère dibloc ou tribloc linéaire dont le bloc A et/ou le bloc B, de préférence les deux, dérive de monomères éthyléniquement insaturés, de préférence de monomères mono- α -éthyléniquement insaturés et/ou de type di-allylique cyclopolymérisable (comme le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium "DADMAC").

10 Les unités A_A comprennent un groupe dit anionique ou potentiellement anionique, choisis parmi les groupes suivants, sous forme acide ou salifiée:

- le groupe carboxylate $-\text{COO}^-$
- le groupe sulfonate $-\text{SO}_3^-$
- le groupe sulfate $-\text{SO}_4^-$
- 15 - le groupe phosphonate $-\text{PO}_3^{2-}$
- le groupe phosphate $-\text{PO}_4^{2-}$.

Des groupes considérés comme anionique sont typiquement des groupes acides forts, par exemple de pKa inférieur ou égal à 2. Des groupes considérés comme potentiellement anionique sont typiquement des groupes acides faibles, par exemple de
20 pKa supérieur à 2.

Les unités A_A sont différentes des unités dérivant de styrène sulfonate sous forme acide ou salifiée. On mentionne toutefois que le copolymère peut comprendre des unités dérivant de styrène sulfonate (unités anioniques) associées à d'autres unités telles que définies ci-dessus. De préférence le copolymère ne comprend pas d'unités
25 dérivant de styrène sulfonate. Selon un mode particulier de réalisation le groupe anionique ou potentiellement anionique est différent d'un groupe sulfonate.

Si le groupe est sous forme acide, il est associé à au moins un ou plusieurs protons. Le groupe peut être associé à un contre ion (un cation) différent d'un proton. Il peut notamment s'agir d'un cation d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, en particulier
30 l'ion sodium ou potassium, ou d'un cation organique par exemple un ion ammonium. On note que les groupes cationiques de la partie B peuvent constituer tout ou partie des contre ions associés au groupe anionique ou potentiellement anionique. On mentionne que les groupes anioniques ou potentiellement anioniques ne sont pas des groupes zwitterioniques comprenant à la fois un groupe cationique et un groupe anionique ou
35 potentiellement anionique (ils seraient alors de charge globalement nulle).

Les unités B_C sont les unités cationiques. Elles comprennent des groupes cationiques, comprenant un groupe ammonium quaternaire. Dans la présente demande, les groupes cationiques ne couvrent pas des groupes potentiellement cationiques, de type bases faibles, susceptibles de devenir cationiques par adjonction d'un proton
5 comme des amines primaires, ou secondaires, ou même comme des groupes amides. Les groupes cationiques peuvent notamment être des groupes de type:

- ammonium quaternaire (de formule $-N^+R_3$ où R, identique ou différent, est un groupe différent de l'atome d'hydrogène, par exemple un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué, le cas échéant interrompu par des hétéroatomes, par exemple un groupe
10 alkyle linéaire ou branché en C_1-C_{22} , par exemple un groupe méthyle).

Il n'est pas exclu d'associer des groupe de type ammonium quaternaire à des groupes cationiques de type:

- inium (de formule $=N^+R_2$ où R, identique ou différent, est un groupe différent de l'atome d'hydrogène, dont l'un fait le cas échéant partie d'un cycle relié à la double liaison, ledit
15 cycle étant le cas échéant aromatique, au moins un des groupes R pouvant être par exemple un groupe hydrocarboné, éventuellement substitué, le cas échéant interrompu par des hétéroatomes, par exemple un groupe alkyle linéaire ou branché en C_1-C_{22} , par exemple un groupe méthyle).

Dans le cas des groupes de type ammonium quaternaire il peut notamment s'agir
20 d'un groupe triméthylammonium.

Dans le cas des groupes inium, il peut notamment s'agir d'un groupe pyridinium, de préférence d'un groupe alkyipyridinium, de préférence d'un groupe méthylpyridinium.

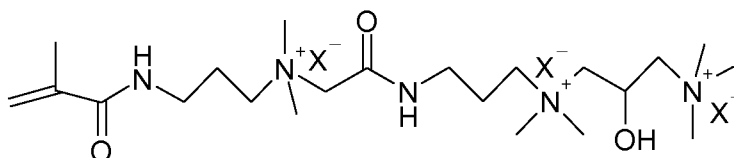
Le groupe cationique peut être associé à un contre ion (un anion). Il peut notamment s'agir d'un ion chlorure, bromure, iodure, nitrate, méthylsulfate ou
25 éthylsulfate. On note que les groupes anioniques ou potentiellement anioniques de la partie A peuvent constituer tout ou partie des contre ions associés au groupe cationique. On mentionne que les unités cationiques ne sont pas des unités zwitterioniques comprenant à la fois un groupe cationique et un groupe anionique ou potentiellement anionique (ils seraient alors de charge globalement nulle). En d'autres termes, les
30 groupes R mentionnés ci-dessous ne comprennent pas de substituant anionique.

La charge nette du copolymère peut notamment être positive à au moins un pH supérieur ou égal à 4,5, de préférence à 7.

35 A titre d'exemples de monomères B_C dont peuvent dériver les unités B_C , on peut mentionner:

- le chlorure de triméthylammoniumpropylméthacrylate,

- le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide,
- le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide,
- le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MAPTA MeS),
- le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC),
- 5 - le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC),
- le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium,
- les sels d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium (ADAMQUAT),
- le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;
- le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide,N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)
- 10 triméthylammonium (DIQUAT) ;
- le monomère de formule



où X^- est un anion, de préférence chlorure ou méthylsulfate,

- leurs mélanges ou associations.

15

A titre d'exemples de monomères dont peuvent dériver des unités comprenant un groupe de type inium, on peut notamment citer le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium.

- 20 Les unités B_C peuvent notamment être obtenues par polymérisation, afin de former au moins une chaîne macromoléculaire B, de monomères comprenant les monomères B_C (le cas échéant en mélange avec d'autres monomères). Elles peuvent être obtenues également par polymérisation, afin de former au moins une chaîne macromoléculaire précurseur $B_{\text{précurseur}}$, de monomères comprenant des monomères
- 25 précurseurs de unités B_C (le cas échéant en mélange avec d'autres monomères), conduisant à des unités précurseurs des unités B_C , puis modification chimique des unités précurseurs afin d'obtenir les unités B_C dans une chaîne macromoléculaire B. De telles modifications sont connues. Il peut par exemple s'agir de quaternisations, par exemple à l'aide de diméthyle sulfate ou d'halogénoalkylammonium quaternaires ou
- 30 d'halogénoalkylhydroxyalkylammonium quaternaires.

La chaîne macromoléculaire B peut comprendre des unités B_{autres} , différentes des unités B_C , ne comprenant pas de groupe cationique, dérivant de monomères B_{autre} ,

différent des monomères B_C , ne comprenant pas de groupe cationique. Il peut notamment s'agir:

- d'unités N_{phile} , neutres hydrophiles, dérivant de monomères N_{phile} neutres hydrophiles,
- d'unités N_{phobe} , neutres hydrophobes, dérivant de monomères N_{phobe} neutres hydrophobes
- d'unités anioniques ou potentiellement anioniques B_A , dérivant de monomères B_A anioniques ou potentiellement anioniques
- d'unités Z zwitterioniques, dérivant de monomères Z zwitterioniques,
- d'unités C potentiellement cationiques dérivant de monomères potentiellement cationiques.
- de leurs mélanges ou association.

La proportion en poids d'unités B_{autre} dans la chaîne macromoléculaire B peut être de 0 à 99%, de préférence de 0 à 90%, de préférence de 0 à 50%, par exemple de 0 à 25%. Elle peut avantageusement être nulle (pas d'unités B_{autre}). La chaîne macromoléculaire B comprend de préférence de 1 à 100%, en poids, d'unités B_C , de préférence de 50% à 100%.

Dans le cas où une chaîne macromoléculaire B comprend des unités B_A , leur proportion en nombre dans ladite chaîne est de préférence inférieure à celle dans de la chaîne macromoléculaires A si une telle chaîne est présente. De préférence la proportion en nombre d'unités B_A dans une chaîne macromoléculaire B est inférieure à la proportion en nombre d'unités B_C . De préférence la proportion en nombre d'unités B_A dans une chaîne macromoléculaire B est inférieure à 10%, de préférence nulle.

A titre d'exemples de monomères C, dont peuvent dériver des unités C, on peut mentionner:

- le N,N-diméthylaminométhyl -acrylamide ou -méthacrylamide,
- le 2(N,N-diméthylamino)éthyl-acrylamide ou -méthacrylamide,
- le 3(N,N-diméthylamino)propyl-acrylamide ou -méthacrylamide,
- le 4(N,N-diméthylamino)butyl-acrylamide ou -méthacrylamide
- le 2(diméthyl amino)éthyl acrylate (ADAM),
- le 2(diméthyl amino)éthyl méthacrylate (DMAM ou MADAM),
- le 3(diméthyl amino)propyl méthacrylate, le 2(tertiobutylamino)éthyl méthacrylate,
- le 2(dipentylamino)éthyl méthacrylate,
- le 2(diéthylamino)éthyl méthacrylate
- les vinylpyridines
- la vinyl amine

- les vinylimidazolines.

A titre d'exemples de monomères N_{phile} dont peuvent dériver des unités N_{phile} , on peut mentionner:

- 5 - les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés comme les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, le glycérol monométhacrylate...
- les amides α - β éthyléniquement insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N,N-diméthyl méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ...
- les monomères α - β éthyléniquement insaturés portant un segment polyoxyalkyléné
- 10 hydrosoluble du type polyoxyde d'éthylène, comme les polyoxyde d'éthylène α -méthacrylates (BISOMER S20W, S10W, ... de LAPORTE) ou α,ω -diméthacrylates, le SIPOMER BEM de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -bénényle), le SIPOMER SEM-25 de RHODIA (méthacrylate de polyoxyéthylène ω -tristyrylphényle) ...
- l'alcool vinylique,
- 15 - les monomères α - β éthyléniquement insaturés précurseurs d'unités ou de segments hydrophiles tels que l'acétate de vinyle qui, une fois polymérisés, peuvent être hydrolysés pour engendrer des unités alcool vinylique ou des segments alcool polyvinylique
- les vinyl-lactames, comme les vinylpyrrolidones, ou le N-vinylcaprolactame,
- 20 - les monomères α - β éthyléniquement insaturés de type uréido et en particulier le méthacrylamido de 2-imidazolidinone éthyle (Sipomer WAM II de RHODIA)
- le nonethyleneglycolmethyletheracrylate ou le nonethyleneglycolmethylethermethacrylate
- leurs mélanges ou associations.

25

A titre d'exemples de monomères N_{phobe} dont peuvent dériver des unités N_{phobe} , on peut mentionner:

- les monomères vinylaromatiques tels que styrène, alpha-méthylstyrène, vinyltoluène...
- les halogénures de vinyle ou de vinylidène, comme le chlorure de vinyle,
- 30 chlorure de vinylidène, les halogénures de vinyle aromatiques comme le pentafluorure styrène
- les C_1 - C_{12} alkylesters d'acides α - β monoéthyléniquement insaturés tels que les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, acrylate de 2-éthylhexyle ...
- les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés tels que les acétates,
- 35 propionates, versatates, stéarates ... de vinyle ou d'allyle
- les nitriles α - β monoéthyléniquement insaturés contenant de 3 à 12 atomes de carbone, comme l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ...

- les α -oléfines comme l'éthylène ...
 - les diènes conjugués, comme le butadiène, l'isoprène, le chloroprène,
 - les monomères susceptibles de générer des chaînes polydiméthylsiloxane (PDMS).
- Ainsi la partie B peut être un silicone, par exemple une chaîne polydiméthylsiloxane ou
- 5 un copolymère comprenant des unités diméthylsiloxo,
- le diethyleneglycolethyletheracrylate ou le diethyleneglycolethylethermethacrylate
 - leurs mélanges ou associations.

A titre d'exemples de monomères zwitterioniques Z dont peuvent dériver des unités

10 zwitterioniques Z, on peut mentionner:

- les monomères portant un groupe carboxybétaine,
- les monomères portant un groupe sulfobétaine, par exemple le sulfopropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate (SPE), le sulfoéthyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate, le sulfobutyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate, le
- 15 sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate (SHPE), le sulfopropyl diméthylammonium propyl acrylamide, le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide (SPP), le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium propyl méthacrylamido (SHPP), le sulfopropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate, ou le sulfohydroxypropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate,
- 20 - les monomères portant un groupe phosphobétaïnes, comme le phosphatoéthyl triméthylammonium éthyl méthacrylate.
- leurs mélanges ou associations.

A titre d'exemples de monomères B_A dont peuvent dériver des unités B_A , on peut

25 mentionner les monomères A_A détaillés plus bas.

La chaîne macromoléculaire A du deuxième mode de réalisation comprend des unités A_A anioniques ou potentiellement anioniques, dérivant de monomères A_A .

A titre d'exemples de monomères A_A dont peuvent dériver les unités A_A , on peut

30 mentionner:

- des monomères possédant au moins une fonction carboxylique, comme les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés ou les anhydrides correspondants, tels que les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine, le paracarboxystyrène,
- 35 et leurs sels hydrosolubles

- des monomères précurseurs de fonctions carboxylates, comme l'acrylate de tertiobutyle, qui engendrent, après polymérisation, des fonctions carboxyliques par hydrolyse,
- des monomères possédant au moins une fonction sulfate ou sulfonate, comme le 2-sulfooxyethyl méthacrylate, l'acide vinylbenzène sulfonique, l'acide allyl sulfonique, le 2-acrylamido-2méthylpropane sulfonique, l'acrylate ou le méthacrylate de sulfoethyle , l'acrylate ou le méthacrylate de sulfopropyle et leurs sels hydrosolubles
- des monomères possédant au moins une fonction phosphonate ou phosphate, comme l'acide vinylphosphonique,... les esters de phosphates éthyléniquement insaturés tels que les phosphates dérivés du méthacrylate d'hydroxyéthyle (Empicryl 6835 de RHODIA) et ceux dérivés des méthacrylates de polyoxyalkylènes et leurs sels hydrosolubles,
- leurs mélanges ou associations.

A titre d'exemples de monomères comprenant une fonction phosphate ou phosphonate, on cite notamment:

- les dérivés d'esters d'acide N-méthacrylamidométhylphosphonique, en particulier l'ester n-propylique (RN 31857-11-1), l'ester méthylique (RN 31857-12-2), l'ester éthylique (RN 31857-13-3), l'ester n-butylique (RN 31857-14-4), l'ester isopropylique (RN 51239-00-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le diacide N-méthacrylamidométhylphosphonique (RN 109421-20-7),
- les dérivés d'esters d'acide N-méthacrylamidoéthylphosphonique, tel le diméthyl ester de l'acide N-méthacrylamidoéthylphosphonique (RN 266356-40-5), le di(2-butyl-3,3-diméthyl) ester de l'acide N-méthacrylamidoéthyl phosphonique (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le diacide N-méthacrylamidoéthylphosphonique (RN 80730-17-2),
- les dérivés d'esters d'acide N-acrylamidométhylphosphonique tels le diméthyl ester de l'acide N-acrylamidométhyl phosphonique (RN 24610-95-5), le diéthyl ester de l'acide N-acrylamidométhyl phosphonique (RN 24610-96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidométhyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel l'acide N-acrylamidométhyl phosphonique (RN 151752-38-4),
- les dérivés dialkyl ester vinylbenzylphosphonate, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diéthyl (RN 726-61-4), diméthyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-diméthyl) (RN 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le diacide vinylbenzylphosphonique (RN 53459-43-1), le diéthyl 2-(4-vinylphenyl)éthanephosphonate (RN 61737-88-0),

- les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le diméthyl ester de l'acide 2-(acryloyloxy)éthylphosphonique (RN 54731-78-1) et le diméthyl ester de l'acide 2-(méthacryloyloxy)éthylphosphonique (RN 22432-83-3), le diéthyl ester de l'acide 2-(méthacryloyloxy)méthylphosphonique (RN 60161-88-8), le diméthyl ester de l'acide 2-(méthacryloyloxy)méthylphosphonique (RN 63411-25-6), le diméthyl ester de l'acide 2-(méthacryloyloxy)propylphosphonique (RN 252210-28-9), le diisopropyl ester de l'acide 2-(acryloyloxy)méthylphosphonique (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy) éthylphosphonique acide diéthyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel l'acide 2-
- (méthacryloyloxy)éthylphosphonique (RN 80730-17-2), l'acide 2-(méthacryloyloxy)méthylphosphonique (RN 87243-97-8), l'acide 2-(méthacryloyloxy)propylphosphonique (RN 252210-30-3), l'acide 2-(acryloyloxy)propylphosphonique (RN 254103-47-4) et l'acide 2-(acryloyloxy)éthylphosphonique
- l'acide vinyl phosphonique, éventuellement substitué par des groupements cyano, phényle, ester ou acétate, l'acide vinylidene phosphonique, sous forme de sel de sodium ou son ester isopropylique, le vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle)
- le 2-(méthacryloyloxy)éthyl phosphate,
- le 2-(acryloyloxy)éthyl phosphate,
- le 2-(méthacryloyloxy)propyl phosphate,
- le 2-(acryloyloxy)propyl phosphate, et
- l'acide vinyl phosphonique,
- l'acide 2-(méthacryloyloxy)éthyl phosphonique,
- l'acide 2-(acryloyloxy)éthyl phosphonique,
- le 2-(méthacryloyloxy)éthyl phosphate, et
- le 2-(acryloyloxy)éthyl phosphate.

Les unités A_A peuvent notamment être obtenues par polymérisation, afin de former la chaîne macromoléculaire A, de monomères comprenant les monomères A_A (le cas échéant en mélange avec d'autres monomères). Elle peuvent être obtenue également par polymérisation, afin de former au moins une chaîne macromoléculaire précurseur $A_{\text{précurseur}}$, de monomères comprenant des monomères précurseurs de unités A_A (le cas échéant en mélange avec d'autres monomères), conduisant à des unités précurseurs des unités A_A , puis modification chimique des unités précurseurs afin d'obtenir les unités A_A dans la chaîne macromoléculaire A. De telles modifications sont connues. Il peut par exemple s'agir d'hydrolyses d'unités comprenant un groupe ester

hydrolysable (unités dérivant d'acrylate ou de méthacrylate d'éthyle ou de tertibutyle par exemple).

- La chaine macromoléculaire A peut comprendre des unités A_{autres} , différentes des
- 5 unités A_A , ne comprenant pas de groupe anionique ou potentiellement anionique, dérivant de monomères A_{autre} , différents des monomères A_A , ne comprenant pas de groupe anionique ou potentiellement anionique. Il peut notamment s'agir:
- d'unités N_{phile} , neutres hydrophiles, dérivant de monomères N_{phile} neutres hydrophiles (de tels unités et monomères sont décrits plus haut),
 - 10 - d'unités N_{phobe} , neutres hydrophobes, dérivant de monomères N_{phobe} neutres hydrophobes (de tels unités et monomères sont décrits plus haut)
 - d'unités cationiques A_C , dérivant de monomères A_C cationiques,
 - d'unités Z zwitterioniques, dérivant de monomères Z zwitterioniques (de tels unités et monomères sont décrits plus haut),
 - 15 - d'unités C potentiellement cationiques dérivant de monomères potentiellement cationiques (de tels unités et monomères sont décrits plus haut),
 - de leurs mélanges ou association.

La proportion en poids d'unités A_{autre} dans la chaine macromoléculaire A peut être

20 de 0 à 99%, de préférence de 0 à 90%, de préférence de 0 à 50%, par exemple de 0 à 25%. Elle peut avantageusement être nulle (pas d'unités A_{autre}). La chaine macromoléculaire A comprend de préférence de 1 à 100%, en poids, d'unités A_A , de préférence de 50% à 100%.

25 Dans le cas où une chaine macromoléculaire A comprend des unités A_C , leur proportion en nombre dans ladite chaîne est de préférence inférieure à celle dans de la chaine macromoléculaires B. De préférence la proportion en nombre d'unités A_C dans une chaine macromoléculaire A est inférieure à la proportion en nombre d'unités A_A . De préférence la proportion en nombre d'unités A_C dans une chaine macromoléculaire A est

30 inférieure à 10%, de préférence nulle.

A titre d'exemples de monomères A_C dont peuvent dériver des unités A_C , on peut mentionner les monomères B_C détaillés plus haut.

A titre d'exemple aussi, le copolymère ampholyte peut être un copolymère à

35 blocs dans lequel le bloc A dérive de l'acide acrylique et le bloc B dérive d'un monomère cationique choisi parmi le DADMAC, le MAPTAC et l'APTAC.

Le copolymère ampholyte comprend de préférence plus, en nombre, d'unités B_C que d'unités A_A anioniques ou potentiellement anioniques. De préférence il comprend plus en nombre d'unités B_C que d'unités A_A.

De préférence, le rapport en poids entre la ou les chaîne(s) macromoléculaire(s) B, de préférence le ou les bloc(s) B, et la ou les chaîne(s) macromoléculaire(s) A, de préférence le ou les bloc(s) A, est supérieur à 1, par exemple supérieur à 2. Le rapport en poids entre la chaîne macromoléculaire A et la partie B peut alternativement être supérieur à 1, de préférence supérieur à 2.

Le copolymère ampholyte peut notamment présenter une masse moléculaire moyenne théorique ou mesurée comprise entre 500 et 50000 g/mol. La ou les chaîne(s) macromoléculaire(s) B, de préférence le ou les bloc(s) B, peut notamment présenter une masse moléculaire moyenne théorique ou mesurée comprise entre 500 et 49000 g/mol, de préférence entre 2000 et 48000 g/mol. La ou les chaîne(s) macromoléculaire(s) A, de préférence le ou les bloc(s) A, peut notamment présenter une masse moléculaire moyenne théorique ou mesurée comprise entre 250 et 20000 g/mol, de préférence entre 500 et 10000 g/mol.

Le copolymère ampholyte est de préférence hydrosoluble, et de préférence hydrosoluble sur la totalité de la gamme de pH allant de 5 à 8, de préférence de 4 à 9, de préférence de 1 à 11. La nature et les proportions des différentes unités peuvent être choisies à cet effet. De préférence il comprend moins de 50% en poids d'unités N_{phobe}, de préférence moins de 25%, de préférence moins de 10%, par exemple pas du tout.

Le copolymère peut se présenter sous forme solide ou sous forme d'une solution, par exemple une solution aqueuse, alcoolique et/ou hydroalcoolique (par exemple dans un mélange éthanol ou isopropanol / eau). La concentration de la solution peut par exemple être de 5 à 75% en poids, typiquement de 10 à 50%.

Procédés utiles pour la préparation des copolymères ampholytes.

Le copolymère ampholyte peut être préparé par tout procédé approprié, comprenant des polymérisations séquentielles. De tels procédés sont connus. On peut notamment préparer le copolymère par des polymérisations séquentielles, de préférence de type polymérisations radicalaires contrôlées.

On peut notamment mettre en œuvre un procédé comprenant les étapes suivantes pour préparer des copolymères à blocs:

étape 1): polymérisation, de préférence par polymérisation radicalaire contrôlée, de monomères de manière à obtenir un premier bloc choisi parmi le bloc A et le bloc B, ou un bloc précurseur du premier bloc,

étape 2): polymérisation, de préférence par polymérisation radicalaire contrôlée, de monomères de manière à obtenir au moins un deuxième bloc choisi parmi le bloc A si

un bloc B ou un précurseur a été obtenu à l'étape 1, et le bloc B si un bloc A ou un précurseur à été obtenu à l'étape 1), ou un bloc précurseur du deuxième bloc, étape 3) optionnelle: si des blocs précurseurs ont été obtenus lors des étapes 1) et/ou 2), modification chimique de ces blocs de manière à obtenir le bloc A et le bloc B.

5

Le bloc B est de préférence préparé par polymérisation de monomères comprenant des monomères B_C cationiques. Le bloc A est de préférence préparé par polymérisation de monomères comprenant des monomères A_A potentiellement anioniques.

10

Les étapes 1) et 2) sont séquentielles. Il n'est pas exclu d'opérer d'autres étapes de polymérisation avant l'étape 3). On peut préparer le bloc B lors de l'étape 1) puis un bloc A lors de l'étape 2), et éventuellement un autre bloc B lors d'une étape subséquente. On préfère toutefois préparer le bloc A lors de l'étape 1), puis au moins un bloc B, lors de l'étape 2). Dans tous les cas, on préfère opérer l'étape 2) sur un bloc issu de l'étape 1) ne portant pas de charge. A cet effet, si on prépare le bloc B lors de l'étape 2), en particulier si on opère directement à l'aide de monomères B_C (sans modification chimique subséquente), on opère de préférence à un pH tel que les unités A_A sont sous une forme neutre, de préférence en milieu acide, par exemple à un pH inférieur ou égal à 4 de préférence à 3, par exemple à 2. Si toutefois on prépare le bloc A lors de l'étape 2), alors on peut préférer préparer un précurseur du bloc B lors de l'étape 1), non ionique ou potentiellement cationique sous forme neutre, puis le modifier chimiquement lors de d'une étape 3). Si le monomère B_C est de type ammonium diallylique, on préfère le polymériser lors de l'étape 2).

25

Des modifications chimiques pouvant être menées dans le cadre de l'étape 3) ont été décrites plus haut: il s'agit par exemple de quaternisations pour obtenir le bloc B, d'hydrolyse pour obtenir le bloc A. De préférence on n'opère pas d'étape 3) de modification chimique, en polymérisant directement des monomères B_C lors d'une des étapes 1) ou 2) et des monomères A_A lors de l'autre étape.

30

Le procédé peut notamment comprendre une étape de désactivation de groupes de transfert portés par des chaînes macromoléculaires, et/ou de purification du copolymère et/ou de destruction de sous-produits de modification chimique et/ou de désactivation. Une telle étape peut être opérée après les étapes de polymérisation. Elle peut être opérée avant ou après l'étape 3) si celle-ci est mise en œuvre. Lors de l'étape de purification et/ou désactivation et/ou destruction, optionnelle, les copolymères à blocs

35

obtenus ou les sous-produits peuvent subir une réaction de purification ou de destruction de certaines espèces, par exemple par des procédés de type hydrolyse, oxydation, réduction, pyrolyse, ozonolyse ou substitution. Une étape d'oxydation avec de l'eau oxygénée est particulièrement appropriée pour traiter des espèces soufrées. On

5 mentionne que certaines de ces réactions ou opérations peuvent avoir lieu en tout ou partie lors de l'étape 3). Dans ce cas, pour ces réactions ou opérations, les deux étapes sont simultanées.

De manière préférée, pour les étapes de polymérisation (étapes 1) et 2) notamment), on met en œuvre des méthodes de polymérisation radicalaire dite vivante ou contrôlée, et de manière particulièrement préférée des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée ou vivante mettant en œuvre un agent de transfert comprenant un groupe de transfert de formule $-S-CS-$, notamment connues sous les dénominations de RAFT ou MADIX.

10

15 A titre d'exemples de procédés de polymérisation dite vivante ou contrôlée, on peut notamment se référer :

- aux 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,
- 20 - au procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôles de type dithioesters ou trithiocarbonates de la demande WO 98/01478,
- au 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
- 25 dithiocarbazates de la demande WO 02/26836,
- au procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des agents de contrôle de type dithiophosphoroesters de la demande WO 02/10223,
- au procédé de la demande WO 99/03894 qui met en œuvre une polymérisation en présence de précurseurs nitroxydes, ou les procédés mettant en œuvre d'autres
- 30 nitroxydes ou complexes nitroxydes / alkoxyamines
- au procédé de la demande WO 96/30421 qui utilise une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
- au 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, 127
- 35 (1982),

-au 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),

5 - au procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par les dérivés du tetraphényléthane, divulgué par D. Braun et al. Dans Macromol. Symp. 111,63 (1996), ou encore,

- au procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par des complexes organocobalt décrit par Wayland et al. Dans J.Am.Chem.Soc. 116,7973 (1994)

10 - au procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par du diphényléthylène (WO 00/39169 ou WO 00/37507).

Les étapes 1) et 2) peuvent typiquement être mises en œuvre par mise en présence des monomères, d'un agent de contrôle, et éventuellement d'au moins une source de radicaux libres. La source de radicaux libres peut être un initiateur. On utilise de préférence un tel initiateur lors de l'étape 1). On peut introduire à nouveau un
15 initiateur lors de l'étape 2). On peut aussi utiliser des radicaux libres présents dans le milieu réactionnel issu de l'étape 1).

Les polymérisations peuvent être mises en œuvre en présence d'initiateurs de radicaux libres, connus de l'homme du métier. On peut par exemple utiliser du persulfate de sodium. On peut typiquement mettre en œuvre des quantités d'initiateurs
20 de 5 à 50% en nombre par rapport à la quantité d'agent de transfert.

Les polymérisations sont avantageusement mises en œuvre en solution, de préférence en milieu aqueux, alcoolique, ou hydro-alcoolique.

Des agents de transfert utiles pour la mise en œuvre du procédé (lors des étapes
25 1) et 2)) sont connus de l'homme du métier et incluent notamment des composés comprenant un groupe de transfert -S-CS-, pour la mise en œuvre de procédés de polymérisation connus sous les termes de RAFT et/ou MADIX. On met de préférence en œuvre un agent de transfert comprenant un groupe de transfert de formule -S-CS-O- (Xanthate). De tels procédés et agents sont détaillés plus loin.

30 Lors des étapes de polymérisation, on peut opérer la préparation d'un premier bloc à partir de monomères ou d'un mélange de monomères, d'initiateurs et/ou d'agents favorisant le contrôle de la polymérisation (agents de transferts à groupes -S-CS-, nitroxydes etc...), puis la croissance d'un deuxième bloc sur le premier bloc pour obtenir un copolymère dibloc avec des compositions de monomères différentes de celles
35 utilisées pour la préparation du bloc précédent (notamment avec des monomères différents), et éventuellement avec ajout d'initiateurs et/ou d'agents favorisant le contrôle de la polymérisation. Ces procédés de préparation de copolymères à blocs sont connus

de l'homme du métier. On mentionne que le copolymère peut présenter en bout de chaîne ou au centre des chaînes un groupe de transfert ou un résidu d'un groupe de transfert, par exemple un groupe comprenant un groupe -S-CS- (par exemple issu d'un Xanthate, d'un dithioester, d'un dithiocarbamate ou d'un trithiocarbonate) ou un résidu
5 d'un tel groupe.

On mentionne qu'on ne sortirait pas du cadre de l'invention en mettant en œuvre et en adaptant des procédés de préparation conduisant à des copolymères tribloc le cas échéant modifiés par la suite (par exemple lors d'une étape spécifique ou lors d'une étape de destruction et/ou désactivation et/ou purificatoir) de manière à obtenir des
10 copolymères dibloc. Notamment il est envisageable de mettre en œuvre des agents de transfert comprenant plusieurs groupes de transferts (par exemple des trithiocarbonates Z-S-CS-S-Z) conduisant à des copolymères téléchéliques de type $R-[(\text{bloc B})-(\text{bloc A})]_w$ comme des tribloc de type (cœur)-[(bloc A)-(bloc B)]_x (par exemple (bloc A)-(bloc B)-R-(bloc B)-(bloc A) comme des tribloc (bloc A)-(bloc B)-(cœur)-(bloc B)-(bloc A)), puis de
15 casser au niveau du cœur (sectionner, "cliver") les copolymères téléchéliques, pour obtenir des copolymères dibloc (bloc A)-(bloc B). La section peut intervenir lors d'une hydrolyse. Dans de tels cas, l'homme du métier adaptera les conditions de mise en œuvre pour viser des masses moléculaires moyennes équivalentes à celles indiquées, par exemple en multipliant les quantités de monomères introduites par le nombre de
20 groupes de transfert compris dans l'agent de transfert.

Utilisations

Les copolymères peuvent notamment être utilisés dans des compositions, par exemples aqueuses, comprenant un produit dispersé ou solubilisé dans la composition.
25 Le produit est typiquement un produit différent du copolymère, ce dernier étant de préférence un additif. Le copolymère peut notamment être utilisé, de préférence dans les compositions aqueuses, pour stabiliser un produit dispersé et/ou pour contrôler une stabilisation ou déstabilisation d'un produit sous l'impact d'un changement appliqué à la composition, comme l'ajout d'un composé, la dilution et/ou un changement de pH, ou
30 comme un changement de température. Il peut être utilisé à titre d'agent de libération contrôlée d'actifs.

A titre de compositions, aqueuses où le copolymère peut être utilisé, on cite notamment:

- des compositions phytosanitaires,
- 35 - des encres,
- des compositions de pigments

- des compositions cosmétiques, notamment des compositions destinées à être rincées, ou des compositions destinées à être laissées sur la peau, par exemple des produits de protection solaire
- des compositions de traitement des eaux
- 5 - des compositions pour les soins ménagers, par exemple des détergents ou des compositions de nettoyage de surfaces dures ou des compositions de nettoyage ou de rinçage du linge ou des compositions de nettoyage ou de rinçage de la vaisselle, en machine ou à la main,
- des compositions de traitement des plastiques,
- 10 - des compositions de revêtements, ou de prétraitement avant revêtement,
- des compositions de fluides mis en œuvre dans l'exploitation des gisements de pétrole et/ou de gaz,
- des lubrifiants aqueux,
- des compositions pharmaceutiques.

15

D'autres détails ou avantages de l'invention pourront apparaître au vu des exemples qui suivent sans caractère limitatif.

EXEMPLES

- 20 La caractérisation des masses molaires relatives des polymères hydrophiles neutres ou anioniques (ex : homopolymères poly(acide acrylique) et poly(acrylamide)) est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) utilisant une précolonne Shodex OH pak SB-G, (n° L410061) et de trois colonnes Shodex de 30 cm OH pak SB-806M HQ (n° L 411 054 ; L 411 055 ; L 411 056) et une phase mobile contenant
- 25 de l'acétonitrile dans une solution eau permutée additivée avec 0,1 mol/L de NaNO₃, le ratio volumique acétonitrile/eau est 20/80. Les caractérisations des masses molaires relatives des copolymères contenant un bloc cationique est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique (CES) utilisant une précolonne Shodex OH pak SB-G, (n° L211067) et de trois colonnes Shodex de 30 cm OH pak SB-806M HQ (n° L
- 30 301011 ; L 301013; L 301014) et une phase mobile contenant de l'acétonitrile dans une solution eau permutée additivée par 1 mol/L NH₄NO₃ et de 100 ppm de DADMAC (de façon à passiver les colonnes), le ratio volumique acétonitrile/eau est 20/80. Toutes les mesures des masses molaires relatives sont effectuées par rapport à des étalons de poly(oxyde d'éthylène).
- 35 Dans les exemples l'eau utilisée est de l'eau permutée.

Exemple 1 - Synthèse d'un copolymère dibloc poly(acide acrylique) [500]-bloc-poly(chlorure de diallyldiméthyl ammonium) [3000]

- 5 Les valeurs entre crochets correspondent aux masses molaires moyennes théoriques pour chaque bloc.

Exemple 1.1. Synthèse du bloc poly(acide acrylique)

Dans un réacteur en verre à double enveloppe de 2 L muni d'une agitation
10 mécanique et d'une colonne réfrigérante, 31,87 g de O-éthyl-S-(1-methoxycarbonyl)éthyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$), 101,3 g d'éthanol, 8,5 g d'acide acrylique et 23,64 g d'eau permutée sont introduits à température ambiante. La température de la solution est augmentée jusqu'à 70°C. Dès que cette température a été atteinte, 0,49 g d'acide 4,4'-azobis(cyanovalérique) sont introduits.
15 Dès l'introduction de cet amorceur, une solution de 76,5 g d'acide acrylique dans 212,8 g d'eau est introduite pendant une heure. En fin d'introduction, 0,49 g d'acide 4,4'-azobis(cyanovalérique) sont à nouveau introduits. La réaction est prolongée pendant trois heures après la fin de l'introduction.

Un échantillon de polymère est prélevé. L'analyse du produit par
20 chromatographie liquide haute performance (CLHP) permet de conclure que tout l'acide acrylique a réagi pendant la polymérisation. Une analyse en chromatographie d'exclusion stérique (CES) avec un étalonnage relatif de poly(oxyde d'éthylène) fournit les valeurs de masse molaire moyenne en nombre (M_n) et d'indice de polymolécularité (M_w/M_n) suivants : $M_n=650$ g/mole, $M_w/M_n=1,60$.

25

Exemple 1.2. Obtention du copolymère dibloc

En fin de synthèse du premier bloc, telle que décrite dans l'exemple 1.1, la température est diminuée jusqu'à 65°C. Une fois cette température stabilisée, une solution de 706 g de chlorure de diallyl diméthyl ammonium (DADMAC) à 65% en
30 poids dans l'eau, ainsi que 4 g d'amorceur V50 vendu par la société Wako (2,2'-azobis(2-méthylproprionamidine)dihydrochloride) sont introduits. La réaction est ensuite maintenue à cette température pendant douze heures. Au bout de 4 heures et 8 heures de réaction, 4 g d'amorceur V50 sont rajoutés à chaque fois au milieu réactionnel. En fin de réaction, un échantillon est prélevé. Une analyse en RMN ^1H
35 donne une conversion en DADMAC égale à 98,2%. M_n et M_w/M_n sont mesurés par CES dans l'eau avec une courbe d'étalonnage poly(oxyde d'éthylène): $M_n=2500$; $M_w/M_n=1,50$. La superposition des deux chromatogrammes des produits de l'exemple

1.1 et de l'exemple 1.2 permet de conclure à la nature dibloc du copolymère formé. En effet, le chromatogramme CES du produit de l'exemple 1.1 est totalement déplacé vers le domaine des plus hautes masses moléculaires à la fin de la synthèse du produit de l'exemple 1.2.

5

Le copolymère dibloc est soluble dans l'eau (notamment à 2% en poids).

Il permet de stabiliser (avec une quantité de 1% en poids) une suspension colloïdale minérale sur une gamme de pH allant de 3 à 10. A titre de comparaison, une même suspension colloïdale n'est pas stable (floculation) à un pH supérieur à 3 en l'absence
10 du copolymère, ou en présence d'un copolymère dibloc de type neutre-bloc-cationique comprenant un bloc dérivant d'acrylamide de masse molaire théorique de 500 g/mol, et un bloc dérivant d'APTAC de masse molaire théorique de 3000 g/mol.

**Exemple 2 - Synthèse d'un copolymère dibloc poly(acide acrylique) [1000]-bloc-
15 poly(3-acrylamidopropyltriméthylammonium "APTAC") [3000]**

Les valeurs entre crochets correspondent aux masses molaires moyennes théoriques pour chaque bloc.

20 Exemple 2.1. Synthèse du bloc poly(acide acrylique)

Dans un réacteur en verre à double enveloppe de 250 mL muni d'une agitation magnétique et d'une colonne réfrigérante, 6,2 g de O-éthyl-S-(1-méthoxycarbonyl)éthyl) xanthate ($\text{CH}_3\text{CHCO}_2\text{CH}_3$)S(C=S)OEt, 23,7 g d'éthanol, 30 g d'acide acrylique et 74,9 g d'eau permutée sont introduits à température ambiante et
25 soumis à un reflux d'azote pendant 5min. La température de la solution est augmentée jusqu'à 70°C. Dès que cette température a été atteinte, 0,167 g d'acide 4,4'-azobis(cyanovalérique) est introduit. Au bout de trois heures de reflux, 0,167 g d'acide 4,4'-azobis(cyanovalérique) est à nouveau introduit. La réaction est prolongée pendant quatre heures de plus sous agitation magnétique.

30 Un échantillon de polymère est prélevé. L'analyse du produit par chromatographie liquide haute performance (CLHP) permet de conclure que tout l'acide acrylique a réagi pendant la polymérisation. Une analyse en chromatographie d'exclusion stérique (CES) avec un étalonnage relatif de poly(oxyde d'éthylène) fournit les valeurs de masse molaire moyenne en nombre (M_n) et d'indice de polymolécularité (M_w/M_n) suivants : $M_n=960$ g/mol, $M_w/M_n=1,70$.
35

Exemple 2.2. Obtention du copolymère dibloc

En fin de synthèse du premier bloc, telle que décrite dans l'exemple 2.1, la température est diminuée jusqu'à 65°C. Une fois cette température stabilisée, une solution de 15,7 g de chlorure de 3-acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC) à 75% en poids dans l'eau, 0,073 g d'amorceur V50 (2,2'-azobis(2-méthylpropionamidine)dihydrochloride) et 10 g d'eau permutée, préalablement dégagée par un flux d'azote (5min), sont introduits dans la solution du premier bloc. La réaction est ensuite maintenue à cette température (65°C) pendant 9h30 sous agitation magnétique. Au bout de 4 heures de réaction, 0,073 g d'amorceur V50 est rajouté au milieu réactionnel. En fin de réaction, un échantillon est prélevé. Une analyse en RMN ^1H donne une conversion en APTAC égale à 99%. M_n et M_w/M_n sont mesurés par CES, après étalonnage avec du poly(oxyde d'éthylène) donnent : $M_n=2740$ g/mol; $M_w/M_n=1,50$. La superposition des deux chromatogrammes des produits de l'exemple 2.1 et de l'exemple 2.2 permet de conclure à la nature dibloc du copolymère formé. En effet, le chromatogramme CES du produit de l'exemple 3 est totalement déplacé vers le domaine des plus hautes masses moléculaires à la fin de la synthèse du produit de l'exemple 2.2.

Le copolymère dibloc est soluble dans l'eau (notamment à 2% en poids). Il permet de stabiliser (avec une quantité de 1% en poids) une suspension colloïdale minérale sur une gamme de pH allant de 3 à 10. A titre de comparaison, une même suspension colloïdale n'est pas stable (floculation) à un pH supérieur à 3 en l'absence du copolymère, ou en présence d'un copolymère dibloc comprenant de type neutre-bloc-cationique comprenant un bloc dérivant d'acrylamide de masse molaire théorique de 500 g/mol, et un bloc dérivant d'APTAC de masse molaire théorique de 3000 g/mol.

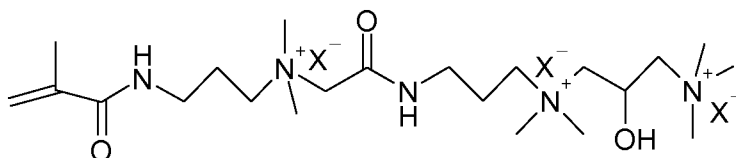
REVENDICATIONS

1. Copolymère ampholyte comprenant au moins une chaîne macromoléculaire B et au moins une partie A liée à une extrémité de la chaîne macromoléculaire B, dans lequel:
- 5 - la chaîne macromoléculaire B comprend des unités B_C cationiques, dérivant de monomères B_C cationiques,
- la partie A est une chaîne macromoléculaire A comprenant des unités A_A potentiellement anioniques, dérivant de monomères A_A potentiellement anioniques, caractérisé en ce que:
- 10 - les unités B_C comprennent un groupe ammonium quaternaire, et
- les unités A_A comprennent un groupe choisi parmi les groupes suivants, sous forme acide ou salifiée:
- le groupe carboxylate $-COO^-$
- le groupe sulfonate $-SO_3^-$
- 15 - le groupe sulfate $-SO_4^-$
- le groupe phosphonate $-PO_3^{2-}$
- le groupe phosphate $-PO_4^{2-}$,
- les unités A_A étant différentes d'unités dérivant de styrène sulfonate sous forme acide ou salifiée.
- 20
2. Copolymère selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la charge nette du copolymère est positive à au moins un pH supérieur ou égal à 4,5, de préférence à 7.
3. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il
- 25 comprend plus, en nombre, d'unités B_C que d'unités A_A .
4. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le copolymère est un copolymère à blocs, de préférence linéaire, comprenant au moins un bloc A et au moins un bloc B, où la chaîne macromoléculaire A constitue le bloc A et la
- 30 chaîne macromoléculaire B constitue le bloc B.
5. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère est parmi les copolymères suivants:
- copolymère dibloc (bloc A)-(bloc B), la partie A constituant le bloc A et la chaîne
- 35 macromoléculaire B constituant le bloc B,
- copolymère tribloc (bloc B)-(bloc A)-(bloc B), la partie A constituant le bloc A et la chaîne macromoléculaire B constituant le bloc B,

- copolymère tribloc (bloc A)-(bloc B)-(bloc A).

6. Copolymère selon la revendication 5, caractérisé en ce que le copolymère est un copolymère dibloc ou tribloc linéaire dont le bloc A et le bloc B dérivent de monomères éthyléniquement insaturés.

7. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités B_c sont des unités cationiques choisies parmi les unités dérivant des monomères cationiques suivants:
- 10 - le chlorure de triméthylammoniumpropylméthacrylate,
 - le chlorure ou le bromure de triméthylammoniuméthylacrylamide ou méthacrylamide,
 - le méthylsulfate de triméthylammoniumbutylacrylamide ou méthacrylamide,
 - le méthylsulfate de triméthylammoniumpropylméthacrylamide (MAPTA MeS),
 - le chlorure de (3-méthacrylamidopropyl)triméthylammonium (MAPTAC),
 - 15 - le chlorure de (3-acrylamidopropyl)triméthylammonium (APTAC),
 - le chlorure ou le méthylsulfate de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium,
 - les sels d'acryloyloxyéthyl triméthylammonium (ADAMQUAT),
 - le bromure, chlorure ou méthylsulfate de 1-éthyl 2-vinylpyridinium, de 1-éthyl 4-vinylpyridinium ;
 - 20 - le chlorure de N,N-diméthyldiallylammonium (DADMAC) ;
 - le chlorure de diméthylaminopropylméthacrylamide,N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) triméthylammonium (DIQUAT) ;
 - le monomère de formule



- 25 où X⁻ est un anion, de préférence chlorure ou méthylsulfate
- leurs mélanges ou associations.

8. Copolymère selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les unités A_A sont des unités potentiellement anioniques choisies parmi les unités dérivant des monomères A_A potentiellement anioniques suivants:

- les acides ou anhydrides acrylique, méthacrylique, maleique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, le N-méthacroyl alanine, le N-acryloylglycine et leurs sels hydrosolubles,
- l'acide vinylphosphonique, les esters de phosphates éthyléniquement insaturés.

9. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire B comprend des unités B_{autre} différentes des unités B_C ,
dérivant d'au moins un monomère B_{autre} , de préférence choisies parmi les unités B_N
5 neutres hydrophiles ou hydrophobes, dérivant d'un monomère B_N neutre hydrophile ou hydrophobe.
10. Copolymère selon la revendication 9, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire B comprend de 1 à 100%, en poids, d'unités B_C , de préférence de
10 50% à 100%.
11. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire A comprend des unités A_{autre} différentes des unités A_A ,
dérivant d'au moins un monomère A_{autre} , de préférence choisies parmi les unités A_N
15 neutres hydrophiles ou hydrophobes, dérivant d'un monomère A_N neutre hydrophile ou hydrophobe.
12. Copolymère selon la revendication 11, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire A comprend de 1 à 100%, en poids, d'unités A_A , de préférence de
20 50% à 100%.
13. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport en poids entre la chaîne macromoléculaire A et la partie B, est supérieur à 1, de préférence supérieur à 2.
25
14. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une masse molaire moyenne théorique comprise entre 500 et 50000 g/mol.
15. Copolymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les chaînes macromoléculaires A et B sont liées entre elles par une liaison carbone-carbone.
30
16. Procédé de préparation d'un copolymère selon l'une des revendications précédentes où le copolymère est un copolymère à blocs, de préférence linéaire, comprenant au moins un bloc A et au moins un bloc B, où la chaîne macromoléculaire A constitue le bloc A et la chaîne macromoléculaire B constitue le bloc B,
35 ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

29

étape 1): polymérisation, de préférence par polymérisation radicalaire contrôlée, de monomères de manière à obtenir un premier bloc choisi parmi le bloc A et le bloc B, ou un bloc précurseur du premier bloc,

- 5 étape 2): polymérisation, de préférence par polymérisation radicalaire contrôlée, de monomères de manière à obtenir au moins un deuxième bloc choisi parmi le bloc A si un bloc B ou un précurseur a été obtenu à l'étape 1, et le bloc B si un bloc A ou un précurseur a été obtenu à l'étape 1), ou un bloc précurseur du deuxième bloc,

étape 3) optionnelle: si des blocs précurseurs ont été obtenus lors des étapes 1) et/ou 2), modification chimique de ces blocs de manière à obtenir le bloc A et le bloc B.

10

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que les polymérisations des étapes 1) et 2) sont mises en œuvre par mise en présence des monomères, d'un agent de contrôle, et d'au moins une source de radicaux libres.

- 15 18. Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que l'agent de contrôle est un agent présentant un groupe de formule $-S-CS-$, de préférence un xanthate présentant un groupe de formule $-S-CS-O-$.

- 20 19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'on prépare le bloc A lors de l'étape 1), puis le bloc B lors de l'étape 2).

20. Procédé selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que les polymérisations sont mises en œuvre en solution, de préférence en milieu aqueux, alcoolique, ou hydro-alcoolique.

25

21. Procédé selon l'une des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que
- si le bloc B est préparé lors de l'étape 2) alors l'étape 2) est mise en œuvre dans des conditions de pH telles que les unités A_A sont sous forme neutre.

- 30 22. Procédé selon l'une des revendications 16 à 21, caractérisé en ce que le bloc B est préparé par polymérisation de monomères comprenant des monomères B_C cationiques.

- 35 23. Procédé selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisé en ce que le bloc A est préparé par polymérisation de monomères comprenant des monomères A_A potentiellement anioniques.

24. Procédé selon l'une des revendications 16 à 23, caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'étape 3).

5 25. Utilisation des copolymères selon l'une des revendications 1 à 15, dans des compositions de préférence aqueuses, comprenant un produit dispersé ou solubilisé dans la composition.

10 26. Utilisation selon la revendication 25 pour stabiliser un produit dispersé et/ou pour contrôler une stabilisation ou déstabilisation d'un produit sous l'impact d'un changement appliqué à la composition, comme l'ajout d'un composé, la dilution et/ou un changement de pH, ou comme un changement de température.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/064164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F293/00 B01F17/00 C08F220/06 C08F220/38 C08F228/02
C08F230/02 C08F220/60

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)

B01F 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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/044023 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; DESTARAC MATHIAS [FR]) 27 May 2004 (2004-05-27) page 13 page 7, lines 30-35 page 10 page 11, lines 5-10 page 13 page 3 page 9 page 5 page 11, lines 11-17 pages 1-2	1-26
Y	the whole document ----- -/--	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 mars 2009

Date of mailing of the international search report

30/03/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/064164

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/052942 A (HERCULES INC [US]) 24 June 2004 (2004-06-24) paragraphs [0017] - [0019] paragraph [0021] pages 1-2 -----	1-13,15
X	WO 00/71591 A (RHODIA [US]) 30 November 2000 (2000-11-30) examples 3,5 page 15 page 1 pages 5-6 pages 16-17 pages 36-40 page 8	1-26
Y	the whole document -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/064164

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004044023 A	27-05-2004	AU 2003292304 A1	03-06-2004
		BR 0316048 A	13-09-2005
		EP 1558658 A1	03-08-2005
		JP 2006505686 T	16-02-2006
		US 2006217285 A1	28-09-2006
WO 2004052942 A	24-06-2004	AT 423792 T	15-03-2009
		AU 2003296364 A1	30-06-2004
		BR 0316149 A	11-10-2005
		CA 2507575 A1	24-06-2004
		EP 1581564 A1	05-10-2005
		JP 2006509096 T	16-03-2006
		KR 20050084164 A	26-08-2005
		US 2004143039 A1	22-07-2004
WO 0071591 A	30-11-2000	AT 410455 T	15-10-2008
		AU 781532 B2	26-05-2005
		AU 5160900 A	12-12-2000
		BR 0010927 A	16-04-2002
		EP 1194461 A1	10-04-2002
		JP 2003500496 T	07-01-2003
		US 6864314 B1	08-03-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2008/064164

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08F293/00 B01F17/00 C08F220/06 C08F220/38 C08F228/02
C08F230/02 C08F220/60

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)

B01F 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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2004/044023 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; DESTARAC MATHIAS [FR]) 27 mai 2004 (2004-05-27) page 13 page 7, ligne 30-35 page 10 page 11, ligne 5-10 page 13 page 3 page 9 page 5 page 11, ligne 11-17 pages 1-2	1-26
Y	le document en entier ----- -/--	1-26

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 mars 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/03/2009

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

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

Fonctionnaire autorisé

Dalet, Pierre

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2008/064164

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2004/052942 A (HERCULES INC [US]) 24 juin 2004 (2004-06-24) alinéas [0017] - [0019] alinéa [0021] pages 1-2	1-13,15
X	----- WO 00/71591 A (RHODIA [US]) 30 novembre 2000 (2000-11-30) exemples 3,5 page 15 page 1 pages 5-6 pages 16-17 pages 36-40 page 8	1-26
Y	le document en entier -----	1-26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2008/064164

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2004044023 A	27-05-2004	AU 2003292304 A1	03-06-2004
		BR 0316048 A	13-09-2005
		EP 1558658 A1	03-08-2005
		JP 2006505686 T	16-02-2006
		US 2006217285 A1	28-09-2006
WO 2004052942 A	24-06-2004	AT 423792 T	15-03-2009
		AU 2003296364 A1	30-06-2004
		BR 0316149 A	11-10-2005
		CA 2507575 A1	24-06-2004
		EP 1581564 A1	05-10-2005
		JP 2006509096 T	16-03-2006
		KR 20050084164 A	26-08-2005
		US 2004143039 A1	22-07-2004
WO 0071591 A	30-11-2000	AT 410455 T	15-10-2008
		AU 781532 B2	26-05-2005
		AU 5160900 A	12-12-2000
		BR 0010927 A	16-04-2002
		EP 1194461 A1	10-04-2002
		JP 2003500496 T	07-01-2003
		US 6864314 B1	08-03-2005