(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
19 février 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/014535 A2

(51) Classification internationale des brevets[7] : B01J

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002303

(22) Date de dépôt international : 21 juillet 2003 (21.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/09987 6 août 2002 (06.08.2002) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA CHIMIE** [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **DESTARAC, Mathias** [FR/FR]; 64, Boulevard du Port-Royal, F-75005 Paris (FR). **BAVOUZET, Bruno** [FR/FR]; 156, Avenue Parmentier, F-75010 Paris (FR). **TATON, Daniel** [FR/FR]; 80, Route de Bergerac, F-33750 Camarsac (FR).

(74) Mandataire : **ANDRIEU, Isabelle**; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

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

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

Publiée :

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

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

(54) **Title:** SYNTHESIS OF STATISTICAL MICROGELS BY MEANS OF CONTROLLED RADICAL POLYMERISATION

(54) **Titre :** SYNTHESE DE MICROGELS STATISTIQUES PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method of preparing statistical microgels. The inventive method comprises a step involving the radical polymerisation of a composition containing: at least one monoethylenically-unsaturated monomer, at least one multiethylenically-unsaturated monomer, a free radical source and a control agent. The invention also relates to first generation microgels thus prepared and all the compounds resulting from said microgels (next-generation microgels).

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un procédé de préparation de microgels statistiques qui comprend une étape de polymérisation radicalaire d'une composition comprenant : - au moins un monomère monoéthyléniquement insaturé, - au moins un monomère multiéthyléniquement insaturé, - une source de radicaux libres, et - un agent de contrôle.Elle concerne également les microgels de première génération ainsi préparés et tous les composés issus de ces microgels (microgels de génération supérieure).

WO 2004/014535 A2

SYNTHESE DE MICROGELS STATISTIQUES PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE

La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire donnant accès à des microgels statistiques et les microgels statistiques ainsi obtenus.

Les microgels statistiques représentent une classe particulière de polymères, considérée comme intermédiaire entre la famille des polymères ramifiés et celle des réseaux polymères macroscopiquement réticulés, appelés macrogels (Murray, M. J. and Snowden, M. J. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, *54*, 73). Ainsi, les microgels statistiques peuvent être définis comme étant un ensemble macroscopiquement soluble de macromolécules réticulées de manière intramoléculaire, présentant une structure globulaire de dimension colloïdale typiquement comprise entre 10 et 1000 nm (Funke, W. *Adv. Polym. Sci.* **1998**, *136*, 139) et de masse molaire de l'ordre de 10^4 à 10^6 $g.mol^{-1}$. D'autres termes parmi lesquels « microparticules », « hydrogels microsphériques », « nanoparticules », « particules latex », etc. ont été proposés pour décrire la structure des microgels statistiques.

Outre leur solubilité dans un solvant approprié, on peut citer entre autres avantages des microgels statistiques par rapport aux macrogels leur plus grande facilité de purification par des techniques classiques de précipitation.

Les microgels sont connus pour avoir de multiples propriétés, éventuellement différentes de celles des homopolymères linéaires et des macrogels correspondants. Par exemple, la viscosité en solution diluée d'un microgel est inférieure à celle d'un polymère équivalent de structure linéaire, et les films formés à partir d'un microgel statistique présentent de meilleures propriétés mécaniques sans que ne soient affectées les propriétés désirées comme par exemple la brillance ou la durabilité (Ishikura, S. and coll. *Prog. Org. Coat.* **1988**, *15*, 373).

Les microgels statistiques sont utilisés en tant qu'additifs pour diminuer la viscosité des formulations à base de solvant, ou en milieu fondu (processing aid), ou encore pour améliorer la résistance aux chocs des matériaux. Leur utilisation permet d'augmenter le taux d'extrait sec de ces formulations avec comme avantage la réduction des émissions de solvants et un maintien de la viscosité. Parmi les domaines d'applications concernés on peut citer les peintures, les puits de pétrole ou le traitement des eaux usés.

Les procédés de préparation de ces microgels statistiques peuvent être classés en plusieurs groupes. Le premier correspond à la copolymérisation en solution très diluée d'un mélange de monomères comprenant au moins un monomère réticulant (Staudinger, H. and Husemann, E. *Chem. Ber.* **1935**, *68*, 1618 ; Stőver, D. H. and coll. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2728). Dans un tel cas, la dilution favorise les réactions de réticulation intramoléculaires au détriment des réaction de réticulation intermoléculaires qui elles, conduisent à la formation d'un macrogel insoluble et infusible. Il a également été proposé un procédé de copolymérisation radicalaire en solution mettant en jeu au moins un monomère réticulant en présence d'un agent de transfert de chaîne de type mercaptan de manière à éviter la formation du macrogel (Sherrington, DS. C. *Polymer*, **2000**, *41*).

La deuxième méthode de préparation des microgels statistiques consiste à copolymériser un mélange de monomères comprenant au moins un monomère réticulant en utilisant un procédé de polymérisation en émulsion (Antonietti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1743). Dans ce cas, les réactions de réticulation intermoléculaires sont restreintes du fait de la compartimentation dans des micelles des macromolécules en formation.

Pour obtenir les chaînes polymères reliées entre elles par les points de ramification issus du (ou des) monomère(s) réticulant(s), on a généralement recours à la polymérisation radicalaire.

D'autres méthodes de préparation des microgels statistiques ont cependant été développées, notamment celle procédant par polymérisation ionique. Ainsi, l'addition du divinylbenzène utilisé comme agent de couplage à des chaînes de

polystyrène dites « vivantes » préparées par polymérisation anionique en solution conduit-elle à un microgel statistique en forme d'étoile constitué d'un cœur réticulé et de bras polystyrène autour de la portion centrale (Rempp, P. et coll. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1966**, *262*, 726). De manière alternative, la polymérisation anionique en solution diluée du divinylbenzène conduit à un microgel porteur de sites carbanioniques à partir desquels on peut faire croître des chaînes de polystyrène pour obtenir un polymère en forme d'étoile (Eschwey, H. Burchard, W. *Polymer*, **1975**, *16*, 180). D'autres agents de couplage ont été utilisés pour obtenir des microgels statistiques par polymérisation anionique, notamment ceux à base de groupements chlorosilane (Antonietti, M. et coll. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2802). Plus récemment, des microgels statistiques en forme d'étoile ont été préparés par polymérisation cationique «dite « vivante » (Higashimura, T. et coll. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1772).

Récemment, il a été proposé un procédé de synthèse de microgels statistiques en forme d'étoile, à partir du couplage de chaînes polymères linéaires préformées par polymérisation radicalaire contrôlée, avec un monomère multiéthyléniquement insaturé. Les techniques utilisées à cette fin peuvent mettre en jeu des agents de contrôle tels les nitroxyle utilisés comme contre-radicaux (T. Long, *J Polym. Sci. Part A. : Polym. Chem.* **2001**, *39*, 216), des complexes de métaux de transition utilisés dans la technologie *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP) (Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4482) ou bien des agents porteurs de groupements thiocarbonyl thio comme les dithioesters dans un procédé d'addition fragmentation réversible (WO 00/0293). Dans ce cas, les groupements réactivables issus des précurseurs linéaires se trouvent au niveau du cœur des polymères en étoile ainsi formés.

Dans la suite de la description, les termes microgels statistiques de première génération et microgels statistiques de deuxième génération sont utilisés pour décrire, respectivement, des microgels statistiques constitués d'un polymère à extrémités de chaînes activables par terminaison ou par transfert réversible et, les produits constitués du microgel statistique de première génération au cœur et

de bras polymères s'étendant à partir des extrémités de chaînes activables de ladite portion centrale.

De plus, les termes « polymère à extrémités de chaînes activables » incluent tout polymère contenant un (ou plusieurs) groupement(s) halogéné(s) ou pseudo-halogéné(s) obtenu par ARTP, ainsi que tout polymère porteur d'un groupement thiocarbonyl thio (dithiocarbamate, dithiocarbonate, trithiocarbonate, dithioester, thioether-thione, dithiocarbazate) en bout de chaîne, obtenu par un procédé d'addition-fragmentation réversible.

A titre d'exemple illustratif du procédé ATRP, citons le brevet WO96/30421. Les demandes de brevets WO 98/01478 au nom de Dupont de Nemours et WO 99/35178 au nom de Rhodia Chimie décrivent l'utilisation d'agents de contrôle (ou de transfert réversible) par addition-fragmentation de type dithioester RSC=SR' pour la synthèse de copolymères à architecture contrôlée. Une autre famille d'agents de contrôle, les xanthates RSC=SOR', a été décrite dans les demandes de brevets WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312 de la société Rhodia Chimie comme précurseurs de copolymères à blocs. Le contrôle de la polymérisation radicalaire par des dithiocarbamates $RS(C=S)NR_1R_2$ a également été récemment décrit dans les demandes de brevets WO 99/35177 au nom de Rhodia et WO 99/31144 au nom de Dupont de Nemours. Egalement, les composés thioether-thiones ont été décrits en tant qu'agents de contrôle en polymérisation radicalaire, dans la demande de brevet FR2794464 déposée au nom de la société Rhodia Chimie. Egalement, les composés dithiocarbazates ont été décrits en tant qu'agents de contrôle en polymérisation radicalaire, dans la demande de brevet WO 02/26836 déposée au nom de la société SYMYX.

Il a été décrit un procédé de préparation de microgels statistiques par la voie radicalaire contrôlée employant des radicaux nitroxyle comme agent de contrôle pour la copolymérisation du tertbutylstyrène et du divinylbenzène. (Solomon, *Polymer* **2001**, *42*, 5987). Toutefois, cette méthode est limitée à la famille des

monomères styréniques et nécessite par ailleurs des températures de polymérisation relativement élevées (110 à 130°C).

Un but de la présente invention est donc de proposer un nouveau procédé de synthèse de microgels par voie radicalaire contrôlée qui ne présente pas les inconvénients ou les limitations des procédés de synthèse des microgels statistiques proposés jusque là.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de synthèse de microgels statistiques de première génération au cours duquel on peut faire varier le taux de ramification, les masses molaires moyennes en nombre et la densité de fonctions réactives en surface, par conséquent la forme et la taille desdits microgels statistiques.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée qui est simple de mise en œuvre et qui permet d'aboutir à des microgels statistiques de génération supérieure à partir des microgels statistiques de première génération.

Un autre but est de proposer un procédé qui permet d'accéder à des microgels statistiques de deuxième génération en forme d'étoile dont les branches comportent des groupements réactivables à leur extrémité. Ces groupements peuvent être avantageusement modifiés de manière à fonctionnaliser les bras des microgels statistiques en forme d'étoile.

Un autre but de l'invention est de proposer un procédé de synthèse de microgels statistiques de génération supérieure à la première au cours duquel on peut faire varier le taux de ramification, les masses molaires moyennes en nombre et la densité de fonctions réactives en surface, par conséquent la forme et la taille desdits microgels statistiques.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée qui peut s'appliquer à une très vaste gamme de monomères, comparativement aux techniques connues de l'art antérieur.

Dans le cadre de la présente invention, la synthèse de microgels statistiques est effectuée en ayant recours au procédé ATRP ou au procédé mettant en jeu des agents de contrôle thiocarbonylthio ou thiophosphates opérant dans un procédé d'addition-fragmentation réversible.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord un procédé de préparation de microgels statistiques dits de première génération qui comprend une étape de polymérisation radicalaire contrôlée d'une composition comprenant :

- au moins un monomère monoéthyléniquement insaturé,
- au moins un monomère multiéthyléniquement insaturé,
- une source de radicaux libres, et
- un agent de contrôle.

Les monomères éthyléniquement insaturés utiles dans le procédé de la présente invention sont tous les monomères qui polymérisent en présence de l'agent de contrôle, pour donner des chaînes polymères actives.

Ces monomères éthyléniquement insaturés sont par exemple

- le styrène et les dérivés du styrène comme l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène
- les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,
- les halogénures de vinyle et de vinylidène,
- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.

- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide, le vinylacétamide, la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame,
- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou –méthacrylamide, ou des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle,
- les esters (méth)acryliques, tels que l'acrylate de glycidyle ou le méthacrylate de glycidyle,
- les nitriles vinyliques,
- les monomères comprenant au moins une fonction boronate ou un précurseur choisis, par exemple, parmi l'acide acryloylbenzène boronique, l'acide méthacryloylbenzène boronique, l'acide vinyl-4 benzène boronique, l'acide 3-acrylamido phényl boronique, l'acide 3-méthacrylamido phényl boronique, seuls ou en mélanges, ou sous forme de sels,
- les monomères comprenant des phosphonates, choisis par exemple parmi les dérivés N-methacrylamidomethylphosphonic acid esters, 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 N-methacrylamidomethylphosphonic diacid (RN 109421-20-7) ; les dérivés N-methacrylamidoethylphosphonic acid esters, tel le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 266356-40-5),

le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-dimethyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidoethylphosphonic diacid (RN 80730-17-2) ; les dérivés N-acrylamidomethylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidomethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 24610-95-5), le N-acrylamidomethyl phosphonic acid diethyl ester (RN 24610-96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidomethyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidomethyl phosphonic acid (RN 151752-38-4) ; les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diethyl (RN 726-61-4), dimethyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-dimethyl) (RN 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1) ; le diéthyl 2-(4-vinylphenyl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0) ; les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 22432-83-3), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid dimethyl ester (RN 63411-25-6), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid dimethyl ester (RN 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)methylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy) ethylphosphonic acid diethyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-(acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid ; 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), ces monomères à fonction mono ou diacide phosphonique pouvant être utilisés sous forme neutralisée, partiellement ou totalement, éventuellement par une amine, par exemple la dicyclohexylamine,

- les monomères choisis parmi les analogues phosphates des monomères phosphonatés décrits ci-dessus, les monomères comportant alors un enchaînement –C-O-P- comparativement à l'enchaînement –C-P- des phosphonates, et
- Les monomères porteurs d'un groupe alcoxysilane choisi parmi le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de triéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de tributoxysilylpropyle, le méthacrylate de diméthoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diéthoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de dibutoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diisopropoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de diéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de dibutoxysilylpropyle, le méthacrylate de diisopropoxysilylpropyle, le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de triéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de tributoxysilylpropyle, l'acrylate de triméthoxysilylpropyle, l'acrylate de triéthoxysilylpropyle, l'acrylate de tributoxysilylpropyle, l'acrylate de diméthoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diéthoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de dibutoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diméthoxysilylpropyle, l'acrylate de diéthoxysilylpropyle, l'acrylate de dibutoxysilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxysilylpropyle, l'acrylate de triméthoxysilylpropyle, l'acrylate de triéthoxysilylpropyle, ou l'acrylate de tributoxysilylpropyle.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C_1-C_{12} hydrogénés ou fluorés, de

préférence C_1-C_8. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Pour la préparation de bloc polyvinylamines, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

Pour la préparation de bloc polyalcoolvinyliques, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis, le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

De préférence, les monomères éthyléniquement insaturés utilisés dans la préparation des microgels sont choisis parmi les monomères styréniques, les esters vinyliques, les acrylates hydrophiles neutres ou chargés, les acrylates hydrophobes, les méthacrylates hydrophiles neutres ou chargés, les méthacrylates hydrophobes, les acrylamido hydrophiles, hydrophobes, neutres ou chargés, les méthacrylamido hydrophiles, hydrophobes, neutres ou chargés.

Les types et quantités de monomères polymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

Ces monomères éthyléniquement insaturés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

Les monomères multiéthyléniquement insaturés utiles dans le procédé de la présente invention sont tous les monomères qui polymérisent en présence de

l'agent de contrôle pour donner des microgels dits de première génération et de génération supérieure.

Les monomères multiéthyléniquement insaturés sont choisis parmi des composés organiques comportant au moins deux insaturations éthyléniques et au plus 10 insaturations et connus comme étant réactifs par voie radicalaire.

De préférence, ces monomères présentent deux ou trois insaturations éthyléniques.

Ainsi, on peut notamment citer les dérivés acryliques, méthacryliques, acrylamido, méthacrylamido, ester vinylique, éther vinylique, diénique, styrénique, alpha-méthyl styrénique et allylique. Ces monomères peuvent aussi renfermer des groupements fonctionnels autres que les insaturations éthyléniques, par exemple des fonctions hydroxyle, carboxyle, ester, amide, amino ou amino substitués, mercapto, silane, epoxy ou halogéno.

Les monomères appartenant à ces familles sont le divinylbenzène et les dérivés du divinylbenzène, le méthacrylate de vinyle, l'anhydride d'acide méthacrylique, le méthacrylate d'allyle, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le phénylène diméthacrylate, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de triéthylène glycol, le diméthacrylate de tétraéthylène glycol, le diméthacrylate de polyéthylène glycol 200, le diméthacrylate de polyéthylène glycol 400, le 1,3-diméthacrylate de butanediol, le 1,4-diméthacrylate de butanediol, le 1,6-diméthacrylate de hexanediol, le 1,12-diméthacrylate de dodécanediol, le 1,3-diméthacrylate de glycérol, le diméthacrylate de diuréthane, le triméthacrylate de triméthylolpropane. Pour la famille des acrylates multifonctionnels, on peut notamment citer l'acrylate de vinyle, le diacrylate de bisphénol A époxy, le diacrylate de dipropylèneglycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le diacrylate de polyéthylène glycol 600, le diacrylate d'éthylène glycol, le diacrylate de diéthylène glycol, le diacrylate de triéthylène glycol, le diacrylate de tetraéthylène glycol, le diacrylate de néopentyl glycol éthoxylé, le diacrylate de butanediol, le diacrylate d'hexanediol, le diacrylate d'uréthane aliphatique, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé, le triacrylate de glycérol propoxylé, le triacrylate d'uréthane aliphatique, le tétraacrylate de triméthylolpropane, le pentaacrylate de dipentaérytritol. Concernant les éthers vinyliques, on peut notamment citer le

vinyl crotonate, le diéthylène glycoldivinyléther, l'ether divinylique de butanediol-1,4, le triéthylèneglycol divinyl éther. Pour les dérivés allyliques, on peut notamment citer le diallyl phtalate, le diallyldiméthylammonium chloride, le diallyl malléate, le sodium diallyloxyacetate, le diallylphenylphosphine, le diallylpyrocarbonate, le diallyl succinate, le N,N'-diallyltartardiamide, le N,N-diallyl-2,2,2-trifluoroacétamide, l'ester allylique du diallyloxy acide acétique, le 1,3-diallylurée, la triallylamine, le triallyl trimesate, le triallyl cyanurate, le triallyl trimellitate, le triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione. Pour les dérivés acrylamido, on peut notamment citer le N,N'-méthylènebisacrylamide, le N,N'-méthylènebismethacrylamide, le glyoxal bisacrylamide, le diacrylamido acide acétique. En ce qui concerne les dérivés styréniques, on peut notamment citer le divinylbenzène et le 1,3-diisopropénylbenzène. Dans le cas des monomères diéniques, on peut notamment citer le butadiène, le chloroprène et l'isoprène.

Comme monomères multiéthyléniquement insaturés, on préfère le N,N'-méthylènebisacrylamide, le divinylbenzène, le diacrylate d'éthylène glycol, ou le triacrylate de triméthylolpropane.

Ces monomères multiéthyléniquement insaturés peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

Les types et quantités de monomères multiéthyléniquement insaturés mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le microgel statistique. Ces variations sont facilement déterminées par l'homme du métier.

La fraction molaire de monomères multiéthyléniquement insaturés par rapport aux monomères monoéthyléniquement insaturés est comprise entre 0,001 et 1. De préférence la fraction molaire est comprise entre 0,01 et 1.

Le procédé de l'invention est dans tous les cas mis en œuvre en présence d'une source de radicaux libres. Cependant, pour certains monomères, tels que le styrène, les radicaux libres permettant d'initier la polymérisation peuvent être générés par le monomère monoéthyléniquement insaturé, à des

températures suffisamment élevées généralement supérieures à 100°C. Il n'est pas, dans ce cas, nécessaire d'ajouter une source de radicaux libres supplémentaires.

Dans le cas où on met en oeuvre un procédé selon l'invention par polymérisation radicalaire vivante de type transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio ou thiophosphates, la source de radicaux libres utile est généralement un initiateur de polymérisation radicalaire. L'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butyl-peroxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalte, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

- les composés azoïques tels que : le 2-2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl]-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

- les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et des sucres réducteurs,

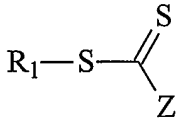
- les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs, et

- les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

Selon un mode de réalisation pour le procédé de préparation de microgels statistiques selon l'invention, la quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que la quantité de radicaux générés soit d'au plus 50 % en mole, de préférence d'au plus 20 % en mole, par rapport à la quantité d'agent de contrôle.

Parmi les agents de contrôle utilisables dans la polymérisation radicalaire par un procédé de type transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio, pour préparer le microgel de première génération, on peut notamment citer les agents d'addition-fragmentation réversible de type dithioester de formule RSC=SR', tels que décrits dans les demandes de brevets WO 98/01478 et WO 99/35178, les xanthates RSC=SOR', tels que décrits dans les demandes de brevets WO 98/58974, WO 00/75207 et WO 01/42312, les dithiocarbamates de formule $RS(C=S)NR_1R_2$, tels que ceux décrits dans les demandes de brevets WO 99/35177 et WO 99/31144, les composés thioether-thiones, tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR 2794464, déposée au nom de la société Rhodia Chimie, ou les composés dithiocarbazates tels que ceux décrits dans la demande de brevet WO 02/26836 déposée au nom de la société SYMYX.

Ainsi, les agents de contrôle utilisables dans la polymérisation radicalaire par un procédé de type transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio sont des composés qui peuvent être de formule (A) suivante :



(A)

dans laquelle :

- Z représente :

. un atome d'hydrogène,

. un atome de Chlore,

. un radical alkyl éventuellement substitué, aryl éventuellement substitué,

. un hétérocycle éventuellement substitué,

. un radical alkylthio éventuellement substitué,

. un radical arylthio éventuellement substitué,

. un radical alkoxy éventuellement substitué,

. un radical aryloxy éventuellement substitué,

. un radical amino éventuellement substitué,

. un radical hydrazine éventuellement substitué,

. un radical alkoxycarbonyl éventuellement substitué,

. un radical aryloxycarbonyl éventuellement substitué,

. un radical carboxy, acyloxy éventuellement substitué,

. un radical aroyloxy éventuellement substitué,

. un radical carbamoyle éventuellement substitué,

. un radical cyano,

. un radical dialkyl- ou diaryl-phosphonato,

. un radical dialkyl-phosphinato ou diaryl-phosphinato, ou

. une chaîne polymère,

- R_1 représente :

. un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,

. un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique éventuellement substitué,

. une chaîne polymère,

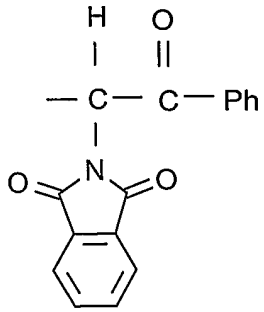
Les groupes R_1 ou Z, lorsqu'ils sont substitués, peuvent être substitués par des groupes phényles éventuellement substitués, des groupes aromatiques éventuellement substitués, des cycles carbonés saturés ou non, des hétérocycles saturé ou non, ou des groupes : alkoxycarbonyle ou

aryloxycarbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O_2CR), carbamoyle (-$CONR_2$), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR_2), halogène, perfluoroalkyle C_nF_{2n+1}, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, 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 (PEO, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle, ou une chaîne polymère.

Selon un mode de réalisation particulier, R_1 est un groupe alkyle substitué ou non, de préférence substitué.

Les composés (A) utiles dans la présente invention sont par exemple les composés dans lesquels R_1 est choisi parmi :

- $CH_2C_6H_5$
- $CH(CH_3)(CO_2Et)$
- $CH(CH_3)(C_6H_5)$
- $CH(CO_2Et)_2$
- $C(CH_3)(CO_2Et)(S\text{-}C_6H_5)$
- $C(CH_3)_2(C_6H_5)$
- $C(CH_3)_2CN$



dans lesquelles Et représente un groupe éthyle et Ph représente un groupe phényle.

Les groupes alkyle, acyle, aryle, aralkyle ou alcyne éventuellement substitués présentent généralement 1 à 20 atomes de carbone, de préférence 1 à 12, et plus préférentiellement 1 à 9 atomes de carbone. Ils peuvent être linéaires ou

ramifiés. Ils peuvent être également substitués par des atomes d'oxygène, sous forme notamment d'esters, des atomes de soufre ou d'azote.

Parmi les radicaux alkyle, on peut notamment citer le radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, isopropyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, octyle, decyle ou dodécyle.

Les groupes alcynes sont des radicaux généralement de 2 à 10 atomes de carbone, ils présentent au moins une insaturation acétylénique, tel que le radical acétylenyle.

Le groupe acyle est un radical présentant généralement de 1 à 20 atomes de carbone avec un groupement carbonyle.

Parmi les radicaux aryle, on peut notamment citer le radical phényle, éventuellement substitué notamment par une fonction nitro ou hydroxyle.

Parmi les radicaux aralkyle, on peut notamment citer le radical benzyle ou phénéthyle, éventuellement substitué notamment par une fonction nitro ou hydroxyle.

Lorsque R_1 ou Z est une chaîne polymère, cette chaîne polymère peut être issue d'une polymérisation radicalaire ou ionique ou issue d'une polycondensation.

Dans le cadre de la présente invention, on préfère les agents de contrôle suivants : les composés xanthates, dithiocarbamates, dithioesters, dithiocarbazates.

Avantageusement, on utilise, comme agent de contrôle, les composés xanthates.

Lorsque les microgels statistiques de première génération constitués de polymères à extrémités de chaînes halogénées ou pseudo-halogénées sont obtenus par le procédé *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP), l'agent de contrôle de la polymérisation est un métal de transition associé à un ligand jouant le rôle de catalyseur de la polymérisation.

On peut citer à titre d'exemple de métal de transition associé à un ligand jouant le rôle de catalyseur de la polymérisation les complexes du type CuX/2,2'-bipyridyle CuX/base de Schiff, CuX/N-alkyl-2-pyridylmethanimine, CuX/tris[2-

(dimethylamino)ethyl]amine, CuX/N,N,N',N'',N'',-pentamethyldiethylenetriamine, CuX/tris[(2-pyridyl)methyl]amine, Mn(CO)6, RuXx(PPh3)3, NiX[(o-o'-CH2NMe2)2C6H3], RhX(PPh3)3, NiX2(PPh3)2 et FeX2/P(n-Bu)3 où X est un halogène ou un pseudo-halogène.

Un trialkylate d'aluminium Al(OR)3 peut être employé comme additif pour activer la polymérisation.

Une liste détaillée de métaux de transition et ligands associés est décrite dans le document WO 96/30421, de la page 22 ligne 6 à la page 26, ligne 8.

Le mécanisme supposé du procédé *ATRP* est indiqué dans le schéma présenté sur la figure 1.

Le complexe métallique (Mt^nX) capte l'atome d'halogène de l'halogénure organique (R-X) pour former le radical $R^\bullet$ et l'espèce métallique oxydée $Mt^{n+1}X_2$. Dans l'étape suivante, $R^\bullet$ réagit avec le monomère M pour former une nouvelle espèce active radicalaire $RM^\bullet$.

La réaction entre $RM^\bullet$ et $Mt^{n+1}X_2$ conduit à la formation d'une espèce RMX potentiellement ré-activable et, dans le même temps, le composé métallique sous sa forme réduite Mt^nX. Celui-ci peut de nouveau réagir avec RX et promouvoir un nouveau cycle rédox.

En présence d'un grand excès de monomère M, les espèces RM_nX sont suffisamment réactives vis à vis du complexe Mt^nX pour promouvoir un certain nombre de cycles d'activation-désactivation, c'est à dire une réaction de polymérisation radicalaire « vivante » ou contrôlée.

Des détails sur le mécanisme de ce procédé sont décrites dans le document *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7901 .

Dans le cas où on met en oeuvre un procédé selon l'invention par polymérisation radicalaire vivante de type ATRP, la source de radicaux libres utile est généralement un halogénure organique activé par voie rédox.

Les halogénures organiques jouant le rôle de source de radicaux libres dans le procédé ATRP sont par exemple :

- un halogénure d'arènesulfonyle ou un halogénure d'alkanesulfonyle de formule RSO2X, où X est un atome de chlore, un atome de brome ou un atome d'iode et R un groupement aryle, alkyle, alkyle substitué ou aryl substitué. Une liste des groupements R qui entrent dans le cadre de l'invention est donnée par exemple dans le document WO9820050,
- un halogénure de formule R'X, où où X est généralement un atome de chlore, un atome de brome ou un atome d'iode et R' un groupement aryle, alkyle, alkyle substitué, aryl substitué ou cycloalkyle. Une liste des groupements R' qui entrent dans l'invention est donnée par exemple dans le document WO9630421, de la page 19 ligne 20 à la page 22, ligne 5, qui est incorporé par référence.

De préférence la polymérisation radicalaire contrôlée selon l'invention est effectuée selon un procédé de transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de microgels statistiques dits de deuxième génération, qui comprend une étape supplémentaire par rapport au procédé précédent consistant à ajouter au microgel obtenu à l'étape 1 au moins un monomère mono ou multi éthyléniquement insaturé en présence d'un activateur.

L'activateur dépend du mode de polymérisation radicalaire contrôlée utilisée.

Lorsque on utilise un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio, alors l'activateur est une source de radicaux libre telle que définie précédemment.

Lorsque on utilise un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP, alors l'activateur est un catalyseur organométallique.

Ce procédé conduit à la formation d'homopolymères ou copolymères à blocs à partir des points d'attache des agents de contrôle sur le microgel de première génération, qui constituent les bras du microgel de deuxième génération.

De préférence le monomère utilisé dans l'étape 2 est un monomère monoéthyléniquement insaturé tel que défini ci-dessus.
De préférence le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée utilisée dans l'étape 2 est de type transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de microgels statistiques dits de n-ième génération, qui comprend une étape supplémentaire par rapport au procédé de préparation de microgels statistiques dits de (n-1)-ième génération, consistant à ajouter au microgel de génération n-1 obtenu au moins un monomère mono ou multi éthyléniquement insaturé en présence d'un activateur tel que défini ci-dessus.
n est un nombre entier compris entre 2 et 50, de préférence entre 2 et10 et de manière encore plus préférentielle entre 2 et 5.

De préférence le monomère utilisé dans l'étape n est un monomère monoéthyléniquement insaturé tel que défini ci-dessus.
De préférence le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée utilisée dans l'étape n est de type transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en masse, en solution, en émulsion, en dispersion ou en suspension. De préférence, il est mis en œuvre en solution ou en émulsion.
Lorsqu'il est réalisé en solution, en émulsion, en dispersion ou en suspension, l'extrait sec peut être compris entre 0,1% et 99%. L'extrait sec est avantageusement compris entre 1 et 70% en poids, encore plus avantageusement entre 4 et 50% en poids.

La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature de la source de radicaux libres et des agents de contrôle utilisés.

Généralement, le procédé est mis en œuvre en l'absence de source UV, par amorçage thermique dans le cas d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio, ou par amorçage rédox dans le cas d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP.

Il est possible de moduler les propriétés des microgels obtenus en sélectionnant des monomères à insaturation éthylénique spécifiques, et en choisissant l'ordre ou le mode d'introduction ou les quantités respectives des monomères introduits.

Par exemple, dans le cas d'agents de contrôle peu réactifs, il peut être avantageux d'introduire le ou les monomères en continu.

On peut à titre d'exemple prévoir des associations de monomères hydrophiles neutres avec des monomères hydrophiles chargés, présentant soit des charges positives, soit des charges négatives.
On peut également prévoir des associations de monomères hydrophiles avec des monomères hydrophobes.
On peut également prévoir des associations de monomères hydrophobes durs avec des monomères hydrophobes mous.
Par monomère dur, on entend un monomère menant à un polymère de température de transition vitreuse supérieure à 20°C.
Par monomère mou, on entend un monomère menant à un polymère de température de transition vitreuse inférieure à 20°C.

Il est également possible de faire varier le taux de ramification, les masses molaires moyennes en nombre et la densité de fonctions réactives en surface, par conséquent la forme et la taille desdits microgels statistiques.
Ces caractéristiques moléculaires peuvent être obtenues en faisant varier un certain nombre de paramètres expérimentaux parmi lesquels la concentration du

milieu réactionnel, la nature du solvant de polymérisation, la proportion et la nature chimique du monomère multiéthyléniquement insaturé, la proportion et la nature chimique de l'agent de contrôle ou la température de polymérisation.

La présente invention a également pour objet les microgels susceptibles d'être obtenus par l'un quelconque des procédés précédemment décrits.

La présente invention a également pour objet des polymères en forme d'étoile susceptibles d'être obtenus par un procédé de préparation de microgel de génération n, avec n compris entre 2 et 50, lorsque le ou les monomère(s) utilisé(s) à l'étape n est ou sont un ou des monomère(s) monoéthyléniquement insaturé(s).

Ainsi, ces polymères en étoile sont caractérisés en ce qu'ils présentent (1) une portion centrale sous forme d'un microgel de première génération à base d'un polymère réticulé issu de la polymérisation des monomères mono et multiéthyléniquement insaturés, et (2) de bras constitués par les monomères monoéthyléniquement insaturés uniquement ajoutés à partir de l'étape 2, tels que définis ci-dessus et comprenant à leur extrémité la partie active de l'agent de contrôle (fonction –S(C=S)-) dans le cas d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio, à leur extrémité, ou la partie halogénée ou pseudo-halogénée dans le cas d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP.

Quelle que soit la génération du microgel, la partie active de l'agent de contrôle (fonction –S(C=S)- dans le cas d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio, peut être substituée en tout ou partie par un atome d'hydrogène ou une fonction thiol en mettant en œuvre des procédés connus de l'homme de l'art.

Ces procédés consistent en une étape de clivage, telles que notamment celle décrite dans le document WO 02/090424 et dans Mori et al. dans J. Org. Chem., 34, 12, 1969, 4170 (transformation de xanthate en thiol) ou encore celle décrite par Udding et al. dans le document WO 02/090397 et dans J. Org. Chem., 59, 1994, 6671 (transformation en atome d'hydrogène).

Les microgels selon l'invention présentent alors des extrémités de chaînes à base d'atomes d'hydrogène ou de fonctions thiol se substituant en tout ou partie à la partie active (fonction –S(C=S)-) de l'agent de contrôle.

Les extrêmités de chaînes halogénées issues du procédé ATRP peuvent être également modifiées chimiquement de diverses manières. On peut citer par exemple la réaction de déhydrohalogénation en présence d'un composé insaturé, décrite dans le brevet WO99/54365, qui génère une insaturation en bout de chaîne. L'extrêmité halogénée peut également être transformée en d'autres fonctionnalités, par exemple par substitution nucléophile ou addition électrophile, ou encore par addition radicalaire. L'ensemble de ces techniques de transformation des bouts de chaîne halogénés est décrit dans le document « Progress in Polymer Science (2001), 26(3), 337 ».

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

EXEMPLES:

Dans les exemples donnés ci-dessous, les réactions de polymérisation sont effectuées sous léger balayage d'azote dans des réacteurs en verre immergés dans un bain d'huile préchauffé à une température donnée. Les réactifs sont introduits dans l'ordre suivant : agent de contrôle, solvant, monomère(s) éthyléniquement inaturé(s), monomère(s) multiéthyléniquement insaturé(s) et amorceur. Comme générateurs de radicaux libres, on utilise l'azobis-de l'acide 4,4'-cyanopentanoique (ACP) dans le cas où les polymérisations sont effectuées selon le procédé utilisant des agents de contrôle porteurs de groupements thiocarbonyl thio ou des groupements thiophosphate. La conversion du monomère est évaluée par gravimétrie, ou le cas échéant, par HPLC. L'analyse

des (co)polymères est réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), en utilisant soit le THF, soit un mélange eau/acétonitrile (80% /20% en vol.) comme solvant d'élution. Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en masse (M_w) ($g.mol^{-1}$), exprimées en équivalents polystyrène ou poly(oxyde d'éthylène), et la distribution des masses molaires évaluée par l'indice de polymolécularité (I_p) correspondant au rapport M_w/M_n sont ici données à titre indicatif.

Ces exemples démontrent que l'utilisation de quantités appropriées de l'agent de contrôle permet d'obtenir des polymères solubles dans le solvant de polymérisation, comparativement aux expériences témoins mettant en jeu les mêmes réactifs à l'exception de l'agent de contrôle. Dans ce cas, en effet, on obtient un gel insoluble. Le contrôle de la polymérisation est notamment mis en évidence par le fait que les microgels statistiques de première génération peuvent être réactivés en servant de cœurs multifonctionnels au cours d'une étape ultérieure de polymérisation. Ceci permet de générer des microgels statistiques de deuxième génération constitués du cœur à base du microgel statistique de première génération et de bras polymères dont la masse molaire moyenne en nombre augmente avec le taux de conversion du monomère.

Exemple 1. Synthèse de microgels statistiques à base de polyacrylamide préparé à partir de l'agent de contrôle $EtOC(=S)SCH(CH_3)COOCH_3$

Les polymérisations de l'acrylamide sont effectuées à 70°C en présence de N-méthylène(bis-acrylamide) (MBA) et d'ACP pendant 4 heures.

Exemple 1.1

On ajoute 0,355 g ($1,71x10^{-3}$ mol) du xanthate $EtOC(=S)SCH(CH_3)COOCH_3$, 2,37 g (0,0333 mol) d'acrylamide, 0,053 g ($3,44x10^{-4}$ mol) de MBA et 0,099 g ($3,53x10^{-4}$ mol) d'ACP dans un mélange comprennant 9,1 g d'eau déionisée et 2,3 g d'isopropanol. Après 4 heures de réaction à 70°C, la caractérisation du produit brut par SEC dans l'éluent aqueux montre l'absence de monomères

résiduels et la présence d'une population majoritaire de masse molaire au sommet du pic correspondant à M_p = 1650 g.mol^{-1}.

Exemple 1.2.

On ajoute 0,297 g (1,42x10^{-3} mol) du xanthate EtOC(=S)SCH(CH_3)$COOCH_3$, 1,03 g (0,0142 mol) d'acrylamide, 0,106 g (6,8x10^{-4} mol) de MBA et 0,070 g (2,5x10^{-4} mol) d'ACP dans un mélange comprennat 4,2 g d'eau déionisée et 1,05 g d'isopropanol. Après 4 heures de réaction à 70°C, la caractérisation du produit brut par SEC dans l'éluent aqueux montre l'absence de monomères résiduels. L'analyse SEC conduit aux valeurs suivantes : M_n = 1550 g.mol^{-1} et I_p = 3,45.

Exemple 1.3.

On ajoute 0,047 g (2,25x10^{-4} mol) du xanthate EtOC(=S)SCH(CH_3)$COOCH_3$, 1,64 g (0,0231 mol) d'acrylamide, 0,036 g (2,33x10^{-4} mol) de MBA et 0,030 g (1,07x10^{-4} mol) d'ACP dans un mélange comprennat 6,7 g d'eau déionisée et 1,7 g d'isopropanol. Après 4 heures de réaction à 70°C, on obtient un produit soluble dont la caractérisation par SEC dans l'éluent aqueux montre l'absence de monomères résiduels.

Exemple 1.4.

On ajoute 0,047 g (2,25x10^{-4} mol) du xanthate EtOC(=S)SCH(CH_3)$COOCH_3$, 1,64 g (0,0231 mol) d'acrylamide, 0,070 g (4,54x10^{-4} mol) de MBA et 0,030 g (1,07x10^{-4} mol) d'ACP dans un mélange comprennat 6,7 g d'eau déionisée et 1,7 g d'isopropanol. Après 4 heures de réaction à 70°C, la caractérisation du produit brut par SEC dans l'éluent aqueux montre l'absence de monomères résiduels. L'analyse SEC conduit aux valeurs suivantes : M_n = 6990 g.mol^{-1} et I_p = 22,3.

Les exemples qui suivent concernent la synthèse de microgels statistiques de deuxième génération à partir d'une solution aqueuse d'un microgel statistique de

première génération décrit dans les exemples 1.1 à 1.4. Les polymérisations sont effectuées à 70°C pendant 15 heures en ajustant la concentration de la solution par addition d'eau déionisée et en ajoutant des quantités variables d'acide acrylique et de l'ACP. Dans ces exemples, le caractère contrôlé de la réaction de polymérisation est démontrée par le fait que la masse molaire des polymères est d'autant plus élevée que l'on augmente la quantité d'acide acrylique ajouté. A noter que la viscosité des solutions obtenues augmentent avec des quantités croissantes d'acide acrylique ajouté.

Exemple 1.5.

On ajoute 0,34 g ($4,72x10^{-3}$ mol) d'acide acrylique, 0,7 g d'eau déionisée et 0,030 g ($1,10x10^{-4}$ mol) à 2,21 g de la solution du polymère obtenu dans l'exemple 1.1 décrit ci-dessus. On obtient un produit soluble dans l'eau dont la caractérisation par SEC dans l'éluent conduit aux valeurs suivantes : M_n = 3610 $g.mol^{-1}$ et I_p = 2,42.

Exemple 1.6.

On ajoute 0,76 g ($1,05x10^{-2}$ mol) d'acide acrylique, 1,1 g d'eau déionisée et 0,030 g ($1,10x10^{-4}$ mol) à 2,08 g de la solution du polymère obtenu dans l'exemple 1.3. décrit ci-dessus. On obtient un produit soluble dans l'eau dont la caractérisation par SEC dans l'éluent conduit aux valeurs suivantes : M_n = 5080 $g.mol^{-1}$ et I_p = 3,02.

Exemple 1.7.

On ajoute 1,44 g ($2,0x10^{-2}$ mol) d'acide acrylique, 1,8 g d'eau déionisée et 0,030 g ($1,10x10^{-4}$ mol) à 2,04 g de la solution du polymère obtenu dans l'exemple 1.1 décrit ci-dessus. On obtient un produit soluble dans l'eau dont la caractérisation par SEC dans l'éluent conduit aux valeurs suivantes : M_n = 8400 $g.mol^{-1}$ et I_p = 3,37.

Exemple 1.8.

On ajoute 2,58 g ($3,58x10^{-2}$ mol) d'acide acrylique, 2,9 g d'eau déionisée et 0,030 g ($1,10x10^{-4}$ mol) à 2,14 g de la solution du polymère obtenu dans l'exemple 1.1 décrit ci-dessus. On obtient un produit soluble dans l'eau dont la caractérisation par SEC dans l'éluent conduit aux valeurs suivantes : M_n = 13600 $g.mol^{-1}$ et I_p = 11,29.

Exemple 1.9.

On ajoute 0,48 g ($6,66x10^{-3}$ mol) d'acide acrylique, 0,8 g d'eau déionisée et 0,005 g ($1,78x10^{-5}$ mol) à 2,02 g de la solution du polymère obtenu dans l'exemple 1.3. décrit ci-dessus. On obtient un produit soluble dans l'eau dont la caractérisation par SEC dans l'éluent conduit aux valeurs suivantes : M_n = 5620 $g.mol^{-1}$ et I_p = 2,77.

Exemple 1.10.

On ajoute 0,66 g ($9,16x10^{-3}$ mol) d'acide acrylique, 1 g d'eau déionisée et 0,005 g ($1,78x10^{-5}$ mol) à 2,16 g de la solution du polymère obtenu dans l'exemple 1.3 décrit ci-dessus. On obtient un produit soluble dans l'eau dont la caractérisation par SEC dans l'éluent conduit aux valeurs suivantes : M_n = 7660 $g.mol^{-1}$ et I_p = 3,25.

Exemple 1.11.

On ajoute 1,31 g ($1,81x10^{-2}$ mol) d'acide acrylique, 1,63 g d'eau déionisée et 0,005 g ($1,78x10^{-5}$ mol) à 2,05 g de la solution du polymère obtenu dans l'exemple 1.3 décrit ci-dessus. On obtient un produit soluble dans l'eau dont la caractérisation par SEC dans l'éluent conduit aux valeurs suivantes : M_n = 11240 $g.mol^{-1}$ et I_p = 3,87.

Exemple 1.12.

On ajoute 2,54 g ($3,52x10^{-2}$ mol) d'acide acrylique, 2,86 g d'eau déionisée et 0,005 g ($1,78x10^{-5}$ mol) à 2,09 g de la solution du polymère obtenu dans l'exemple 1.3 décrit ci-dessus. On obtient un produit soluble dans l'eau dont la caractérisation par SEC dans l'éluent conduit aux valeurs suivantes : M_n = 13780 $g.mol^{-1}$ et I_p = 5,90.

Exemple 2. Synthèse de microgels statistiques à base d'acrylate de butyle préparé à partir de l'agent de contrôle $EtOC(=S)SCH(CH_3)COOCH_3$

Les polymérisations de l'acrylate de butyle sont effectuées à 75 °C en présence de MBA et de 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile), (AMBN).

Exemple 2.1.

On ajoute 0,625 g ($3,0x10^{-3}$ mol) du xanthate $EtOC(=S)SCH(CH_3)COOCH_3$, 15 g (0,117 mol) d'acrylate de butyle, 1,386 g ($9x10^{-3}$ mol) de MBA et 0,1154 g ($6,0x10^{-4}$ mol) d'AMBN dans 113 mL d'éthanol. Après 5 heures de réaction à 75°C, on ajoute 0,0577 g ($3,0x10^{-4}$ mol) d'AMBN au milieu réactionnel. Après un recuit de 5 heures la caractérisation du produit brut par SEC dans l'éluent THF montre l'absence de monomères résiduels. L'analyse SEC conduit aux valeurs suivantes : M_n = 9100 $g.mol^{-1}$ et I_p = 3,2.

Les exemples qui suivent concernent la synthèse de microgels statistiques de deuxième génération à partir d'une solution d'un microgel statistique de première génération décrit dans l'exemples 2.1. La polymérisation est effectuée à 75°C pendant 10 heures en ajustant la concentration de la solution par addition d'éthanol et en ajoutant des quantités variables d'acrylate de butyle et de l'AMBN. Dans ces exemples, le caractère contrôlé de la réaction de polymérisation est démontrée par le fait que la masse molaire des polymères est d'autant plus élevée que l'on augmente la quantité d'acrylate de butyle ajouté. A noter que la viscosité des solutions obtenues augmentent avec des quantités croissantes d'acrylate de butyle.

Exemple 2.2.

On ajoute 12 g ($9,36x10^{-2}$ mol) d'acrylate de butyle, 0,0154 g ($8,0x10^{-5}$ mol) d'AMBN et 17,53 g d'éthanol, en mode continu sur une durée de 2 heures à 18,074 g de la solution polymère obtenue dans l'exemple 2.1, qui aura été préalablement chauffée à 75 °C. A la fin de l'ajout en continu, on maintient le recuit pendant 4 heures avant l'ajout de $7,690x10^{-3}$ g ($4,0x10^{-5}$ mol) d'AMBN. Après un recuit final de 4 heures, le produit obtenu est analysé par SEC dans l'éluent THF et conduit aux valeurs suivantes. M_n = 36 900 g.mol^{-1} et I_p = 2,9.

Exemple 2.3.

On ajoute 24 g ($1,873x10^{-1}$ mol) d'acrylate de butyle, 0,0154 g ($8,0x10^{-5}$ mol) d'AMBN et 45,54 g d'éthanol, en mode continu sur une durée de 2 heures à 18,074 g de la solution polymère obtenue dans l'exemple 2.1, qui aura été préalablement chauffée à 75 °C. A la fin de l'ajout en continu, on maintient le recuit pendant 4 heures avant l'ajout de $7,690x10^{-3}$ g ($4,0x10^{-5}$ mol) d'AMBN. Après un recuit final de 4 heures, le produit obtenu est analysé par SEC dans l'éluent THF et conduit aux valeurs suivantes. M_n = 48 600 g.mol^{-1} et I_p = 2,6

REVENDICATIONS

1- Procédé de préparation de microgels statistiques dits de première génération qui comprend une étape de polymérisation radicalaire contrôlée d'une composition comprenant :

- au moins un monomère monoéthyléniquement insaturé,
- au moins un monomère multiéthyléniquement insaturé,
- une source de radicaux libres, et
- un agent de contrôle.

2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère monoéthyléniquement insaturé est choisi parmi :

- le styrène et les dérivés du styrène comme l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène
- les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,
- les halogénures de vinyle et de vinylidène,
- les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,
- les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.
- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,
- les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide, le vinylacétamide, la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame,

- les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl-acrylate ou -méthacrylate, le diméthylamino méthyl-acrylamide ou –méthacrylamide, ou des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle,
- les esters (méth)acryliques, tels que l'acrylate de glycidyle ou le méthacrylate de glycidyle,
- les nitriles vinyliques,
- les monomères comprenant au moins une fonction boronate ou un précurseur choisis, par exemple, parmi l'acide acryloylbenzène boronique, l'acide méthacryloylbenzène boronique, l'acide vinyl-4 benzène boronique, l'acide 3-acrylamido phényl boronique, l'acide 3-méthacrylamido phényl boronique, seuls ou en mélanges, ou sous forme de sels,
- les monomères comprenant des phosphonates, choisis par exemple parmi les dérivés N-methacrylamidomethylphosphonic acid esters, 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 N-methacrylamidomethylphosphonic diacid (RN 109421-20-7) ; les dérivés N-methacrylamidoethylphosphonic acid esters, tel le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 266356-40-5), le N-methacrylamidoethyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-dimethyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-methacrylamidoethylphosphonic diacid (RN 80730-17-2) ; les dérivés N-acrylamidomethylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidomethyl phosphonic acid dimethyl ester (RN 24610-95-5), le N-acrylamidomethyl phosphonic acid diethyl ester (RN 24610-

96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidomethyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidomethyl phosphonic acid (RN 151752-38-4) ; les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diethyl (RN 726-61-4), dimethyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-dimethyl) (RN 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1) ; le diéthyl 2-(4-vinylphenyl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0) ; les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid dimethyl ester (RN 22432-83-3), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid dimethyl ester (RN 63411-25-6), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid dimethyl ester (RN 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)methylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy) ethylphosphonic acid diethyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(methacryloyloxy)methylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-(acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid ; 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), ces monomères à fonction mono ou diacide phosphonique pouvant être utilisés sous forme neutralisée, partiellement ou totalement, éventuellement par une amine, par exemple la dicyclohexylamine,

- les monomères choisis parmi les analogues phosphates des monomères phosphonatés décrits ci-dessus, les monomères

comportant alors un enchaînement –C-O-P- comparativement à l'enchaînement –C-P- des phosphonates, et

- Les monomères porteurs d'un groupe alcoxysilane choisi parmi le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de triéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de tributoxysilylpropyle, le méthacrylate de diméthoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diéthoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de dibutoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diisopropoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de diéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de dibutoxysilylpropyle, le méthacrylate de diisopropoxysilylpropyle, le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de triéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de tributoxysilylpropyle, l'acrylate de triméthoxysilylpropyle, l'acrylate de triéthoxysilylpropyle, l'acrylate de tributoxysilylpropyle, l'acrylate de diméthoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diéthoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de dibutoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diméthoxysilylpropyle, l'acrylate de diéthoxysilylpropyle, l'acrylate de dibutoxysilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxysilylpropyle, l'acrylate de triméthoxysilylpropyle, l'acrylate de triéthoxysilylpropyle, ou l'acrylate de tributoxysilylpropyle.

3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le monomère monoéthyléniquement insaturé est choisi parmi les monomères styréniques, les esters vinyliques, les acrylates hydrophiles neutres ou chargés, les acrylates hydrophobes, les méthacrylates hydrophiles neutres ou chargés, les méthacrylates hydrophobes, les acrylamido hydrophiles, hydrophobes, neutres ou chargés, les méthacrylamido hydrophiles, hydrophobes, neutres ou chargés.

4- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le monomère multiéthyléniquement insaturé est choisi parmi des composés

organiques réactifs par voie radicalaire comportant au moins deux insaturations éthyléniques et au plus 10 insaturations éthyléniques.

5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le monomère multiéthyléniquement insaturé est choisi parmi les dérivés acryliques, méthacryliques, acrylamido, méthacrylamido, ester vinylique, éther vinylique, diénique, styrénique, alpha-méthyl styrénique et allylique.

6- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le monomère multiéthyléniquement insaturé comprend en outre un ou plusieurs groupements fonctionnels autres que les insaturations éthyléniques choisis parmi les fonctions hydroxyle, carboxyle, ester, amide, amino ou amino substitués, mercapto, silane, epoxy ou halogéno.

7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le monomère multiéthyléniquement insaturé est choisi parmi le divinylbenzène et les dérivés du divinylbenzène, le méthacrylate de vinyle, l'anhydride d'acide méthacrylique, le méthacrylate d'allyle, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le phénylène diméthacrylate, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de triéthylène glycol, le diméthacrylate de tétraéthylène glycol, le diméthacrylate de polyéthylène glycol 200, le diméthacrylate de polyéthylène glycol 400, le 1,3-diméthacrylate de butanediol, le 1,4-diméthacrylate de butanediol, le 1,6-diméthacrylate de hexanediol, le 1,12-diméthacrylate de dodécanediol, le 1,3-diméthacrylate de glycérol, le diméthacrylate de diuréthane, le triméthacrylate de triméthylolpropane ; l'acrylate de vinyle, le diacrylate de bisphénol A époxy, le diacrylate de dipropylèneglycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le diacrylate de polyéthylène glycol 600, le diacrylate d'éthylène glycol, le diacrylate de diéthylène glycol, le diacrylate de triéthylène glycol, le diacrylate de tetraéthylène glycol, le diacrylate de néopentyl glycol éthoxylé, le diacrylate de butanediol, le diacrylate d'hexanediol, le diacrylate d'uréthane aliphatique, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé, le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé, le triacrylate de glycérol propoxylé, le triacrylate d'uréthane

aliphatique, le tétraacrylate de triméthylolpropane, le pentaacrylate de dipentaérytritol ;le vinyl crotonate, le diéthylène glycoldivinyléther, l'ether divinylique de butanediol-1,4, le triéthylèneglycol divinyl éther ; le diallyl phtalate, le diallyldiméthylammonium chloride, le diallyl malléate, le sodium diallyloxyacetate, le diallylphenylphosphine, le diallylpyrocarbonate, le diallyl succinate, le N,N'-diallyltartardiamide, le N,N-diallyl-2,2,2-trifluoroacétamide, l'ester allylique du diallyloxy acide acétique, le 1,3-diallylurée, la triallylamine, le triallyl trimesate, le triallyl cyanurate, le triallyl trimellitate, le triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6(1H, 3H, 5H)-trione ; le N,N'-méthylènebisacrylamide, le N,N'-méthylènebismethacrylamide, le glyoxal bisacrylamide, le diacrylamido acide acétique ; le divinylbenzène et le 1,3-diisopropénylbenzène ; le butadiène, le chloroprène ou l'isoprène.

8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le monomère multiéthyléniquement insaturé est choisi parmi le N,N'-méthylènebisacrylamide, le divinylbenzène, le diacrylate d'éthylène glycol, ou le triacrylate de triméthylolpropane.

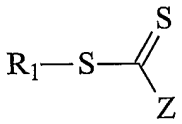
9- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la fraction molaire de monomères multiéthyléniquement insaturés par rapport aux monomères monoéthyléniquement insaturés est comprise entre 0,001 et 1.

10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la fraction molaire de monomères multiéthyléniquement insaturés par rapport aux monomères monoéthyléniquement insaturés est comprise entre 0,01 et 1.

11- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la polymérisation radicalaire contrôlée est effectuée selon un procédé de type Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) ou par un procédé de transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio.

12- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la polymérisation radicalaire contrôlée est effectuée selon un procédé de transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio.

13- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les composés thiocarbonylthio sont des composés de formule (A) ou (B) suivante :



(A)

dans laquelle :

- Z représente :

. un atome d'hydrogène,

. un atome de Chlore,

. un radical alkyl éventuellement substitué, aryl éventuellement substitué,

. un hétérocycle éventuellement substitué,

. un radical alkylthio éventuellement substitué,

. un radical arylthio éventuellement substitué,

. un radical alkoxy éventuellement substitué,

. un radical aryloxy éventuellement substitué,

. un radical amino éventuellement substitué,

. un radical hydrazine éventuellement substitué,

. un radical alkoxycarbonyl éventuellement substitué,

. un radical aryloxycarbonyl éventuellement substitué,

. un radical carboxy, acyloxy éventuellement substitué,

. un radical aroyloxy éventuellement substitué,

. un radical carbamoyle éventuellement substitué,

. un radical cyano,

. un radical dialkyl- ou diaryl-phosphonato,

. un radical dialkyl-phosphinato ou diaryl-phosphinato, ou

. une chaîne polymère,

- R_1 représente :

. un groupe alkyle, acyle, aryle, aralkyle, alcène ou alcyne éventuellement substitué,

. un cycle carboné ou un hétérocycle, saturé ou non, aromatique éventuellement substitué, ou

. une chaîne polymère.

14- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les composés thiocarbonylthio sont des composés xanthates, dithiocarbamates, dithioesters porteurs d'une seule fonction de formule –S(C=S)-.

15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les composés sont des xanthates.

16- Procédé de préparation de microgels statistiques dits de deuxième génération, qui comprend les étapes suivantes :

1) on met en œuvre le procédé de préparation du microgel de première génération selon l'une quelconque des revendications 1 à 15,

2) on ajoute au microgel obtenu à l'étape 1 au moins un monomère mono ou multi éthyléniquement insaturé en présence d'un activateur.

17- Procédé de préparation de microgels statistiques dits de n-ième génération, n étant un nombre entier compris entre 2 et 50 qui comprend les étapes suivantes :

1) on met en œuvre le procédé de préparation du microgel de (n-1)-ième génération selon l'une quelconque des revendications 1 à 16,

2) on ajoute au microgel obtenu à l'étape 1 au moins un monomère mono ou multi éthyléniquement insaturé en présence d'un activateur.

18- Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 ou 17 et selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée en ce que l'activateur est une source de radicaux libre.

19- Produit susceptible d'être obtenu par l'un quelconque des procédés des revendications 1 à 18.

20- Polymère en forme d'étoile susceptible d'être obtenu par un procédé de préparation de microgel de n-ième génération, avec n compris entre 2 et 50, caractérisé en ce que le ou les monomère(s) utilisé(s) à l'étape n est ou sont un ou des monomère(s) monoéthyléniquement insaturé(s).

21- Polymère selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il présente (1) une portion centrale sous forme d'un microgel de première génération à base d'un polymère réticulé issu de la polymérisation des monomères mono et multiéthyléniquement insaturés, et (2) de bras constitués par les monomères monoéthyléniquement insaturés uniquement ajoutés à partir de l'étape 2, tels que définis ci-dessus et comprenant à leur extrémité la partie active de l'agent de contrôle (fonction –S(C=S)-) dans le cas d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type transfert réversible par addition-fragmentation de composés thiocarbonylthio, à leur extrémité, ou la partie halogénée ou pseudo-halogénée dans le cas d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP.

22- Polymère selon les revendications 12 et 21, caractérisée en ce que la partie active de l'agent de contrôle (fonction –S(C=S)-) est substituée en tout ou partie par un atome d'hydrogène ou une fonction thiol.

Figure 1

