

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑳ Date de dépôt : 09.11.01.

㉑ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
 demande : 16.05.03 Bulletin 03/20.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
 recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
 présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
 apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *ATOFINA Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : PAUL JEAN MICHEL, DENIS JEAN
 MARC et PRAT VIRGINIE.

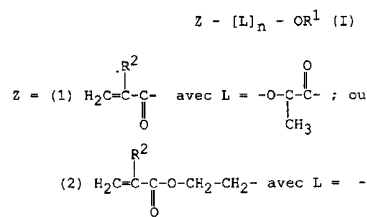
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ **PROCEDE DE FABRICATION DE MONOMERES(METH) ACRYLIQUES PORTEURS DE CHAINES
 POLYLACTIQUES, NOUVEAUX MONOMERES ET LEURS APPLICATIONS.**

⑤⑦ On prépare un composé de formule (I) lequel peut se
 présenter sous la forme d'un mélange, et peut également se
 présenter en mélange avec au moins un autre monomère
 (méth) acrylique, en faisant réagir de l'acide lactique pur ou
 un oligomère de l'acide lactique avec l'anhydride (méth)
 acrylique ou avec le (méth) acrylate de 2-hydroxyéthyle, afin
 d'obtenir un composé (I) dans lequel R¹ représente hydro-
 gène et Z a la signification respectivement (1) ou (2), puis
 en conduisant une silylation de ce dernier si l'on souhaite
 obtenir un composé (I) dans lequel R¹ représente -
 SiR³R⁴R⁵.

Application à la préparation de liants polymères pour
 peintures marines antisalissures autolissantes.



R² = H, CH₃ ; R¹ représente hydrogène ou SiR³R⁴R⁵,
 R³ à R⁵représentant chacun indépendamment méthyle,
 éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert.-butyle et
 phényle; et n est compris entre 1 et 50, n pouvant représen-
 ter un nombre moyen

(\bar{n})

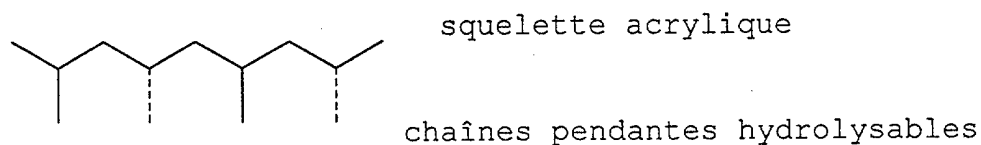
lorsque le composé (I) se présente sous la forme d'un
 mélange.



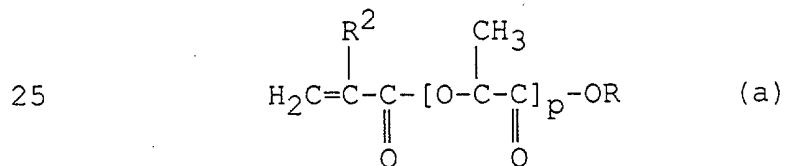
PROCÉDÉ DE FABRICATION DE MONOMÈRES (MÉTH)ACRYLIQUES
 PORTEURS DE CHAÎNES POLYLACTIQUES, NOUVEAUX MONOMÈRES ET
 LEURS APPLICATIONS

5 La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication de monomères (méth)acryliques porteurs de chaînes polylactiques, aux nouveaux monomères obtenus par ce procédé, ainsi qu'aux applications des monomères obtenus.

10 Les copolymères (méth)acryliques porteurs de chaînes pendantes du type poly(α -hydroxyacide) hydrolysables ont fait l'objet de nombreux travaux et publications. Ils constituent une sous-classe de la famille des polymères biodégradables. Ils sont préparés par copolymérisation
 15 squelette de base du polymère et des monomères (méth)acryliques porteurs de fonctions biodégradables lesquels généreront les chaînes pendantes hydrolysables.



20 Comme monomères (méth)acryliques connus porteurs de fonctions biodégradables, on peut citer les (méth)acrylates de formule (a) :



dans laquelle :

- R^2 représente hydrogène ou méthyle ;
- 30 - $p = 1, 2$ ou un nombre supérieur à 5 ; et
- R représente H ou radical alkyle.

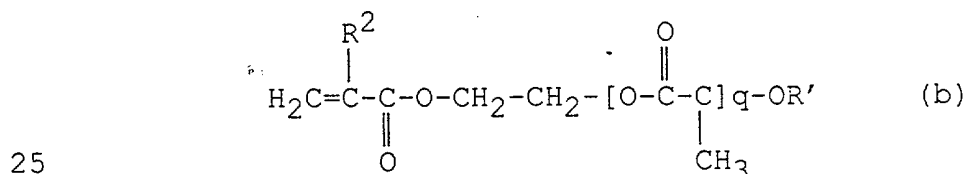
Les méthacrylates d'acide lactique de formule a avec $\text{R}^2=\text{CH}_3$ ont été décrits comme précurseurs d'élastomères (brevet américain US-A-3 067 180) et dans le domaine des

peintures marines antisalissures autolissantes (J. Environ. Poly. Degrad. 7, 27-34 (1999)).

La synthèse des monomères de formule (a) pour lesquels R = H est décrite dans la littérature comme s'effectuant par couplage de l'acide lactique (p = 1) ou de ses oligomères (p supérieur ou égal à 3) avec le chlorure de méthacryloyle (brevet américain US-A-3 067 180), ou par couplage d'oligomères de l'acide lactique (p > 5) avec l'acide méthacrylique (Eurocoat 319-927 (1997)/J. Environ. Polym. Degrad. 7, 27-34 (1999)).

Ces deux voies de synthèse ne sont pas facilement envisageables à l'échelle industrielle car elles mettent en oeuvre soit du chlorure de méthacryloyle, réactif très difficile à transporter et à utiliser, soit du 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et de la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) avec formation en grande quantité de dicyclohexylurée.

Comme autres monomères (méth)acryliques connus porteurs de fonctions biodégradables, on peut également citer les méthacrylates de formule (b) :



dans laquelle :

- R² représente hydrogène ou méthyle ;
- q est un nombre supérieur à 3 ; et
- R' = H ou dextrane,

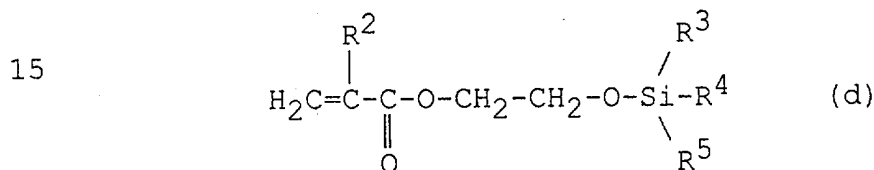
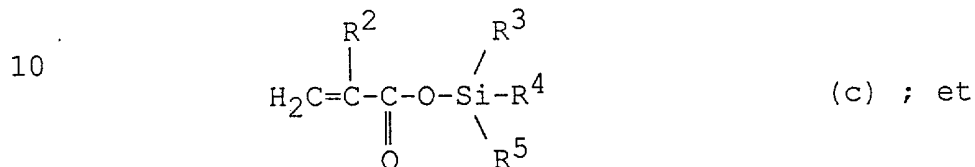
qui ont été décrits dans le domaine biomédical comme précurseurs de matrices érodables pour la diffusion contrôlée de principes actifs (Polymer, 38, 6235-6242 (1997)).

La synthèse des monomères de formule (b) avec R² = méthyle et R' = H est, quant à elle, décrite dans la littérature par condensation du méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) sur le lactide (dimère cyclique de l'acide lactique) en présence de 2-éthyl hexanoate d'étain comme

catalyseur. La longueur de la chaîne lactique caractérisée par la valeur de q est contrôlée par le rapport molaire lactide / méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (Polymer 1997; 38, 6235-42 / Polymère 1999, 40, 6877-81).

5 Cette voie de synthèse présente l'inconvénient de mettre en oeuvre du lactide qui est un produit très cher.

On connaît par ailleurs, les monomères acryliques silanés de formule (c) ou (d) :



dans lesquelles :

- 20 - R² représente hydrogène ou méthyle ; et
 - R³ à R⁵ représentent chacun indépendamment un radical alkyle,

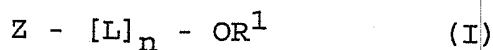
qui sont, pour leur part, connus dans le domaine des peintures autolissantes en lieu et place du méthacrylate de tributylétain dont l'interdiction totale dans ce domaine est
 25 prévue à très brève échéance.

La Société déposante a recherché une nouvelle voie de synthèse des (méth)acrylates porteurs de chaînes polylactiques, ne présentant pas les inconvénients de l'état
 30 antérieur de la technique c'est-à-dire permettant de produire ces composés à une échelle industrielle, sans grande difficulté et à un coût bien inférieur, c'est-à-dire en partant de l'acide lactique ou de ses oligomères, lesquels sont des produits extrêmement peu onéreux, et en ne
 35 partant plus de chlorure de méthacryloyle ou du lactide, sans utiliser de DCC et de DMAP.

Par ailleurs, les (méth)acrylates obtenus par cette nouvelle voie de synthèse peuvent être aisément silylés.

Les méthacrylates obtenus par le procédé de l'invention représentent une famille de monomères dont l'intérêt réside, entre autres, dans le fait que les résines obtenues après copolymérisation avec d'autres monomères (méth)acryliques présentent une balance hydrophile/hydrophobe variable suivant la composition du polymère acrylique et qu'elles portent des chaînes pendantes hydrolysables. Ceci peut être particulièrement intéressant notamment dans le domaine des peintures marines érodables ou autolissantes avec dispersion de biocides.

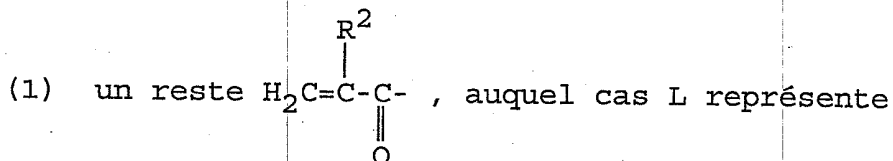
A - La présente invention a donc d'abord pour objet un procédé de fabrication d'un composé de formule (I), lequel peut se présenter sous la forme d'un mélange :



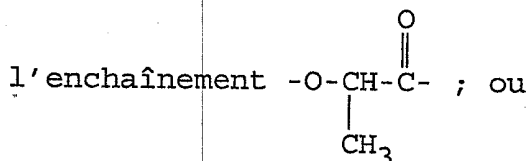
dans laquelle :

- Z représente :

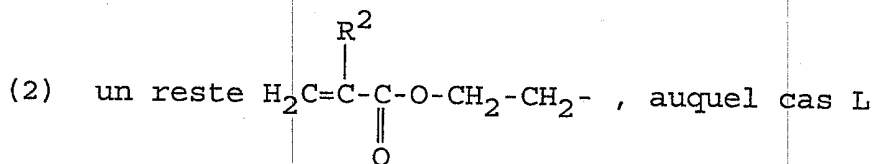
20



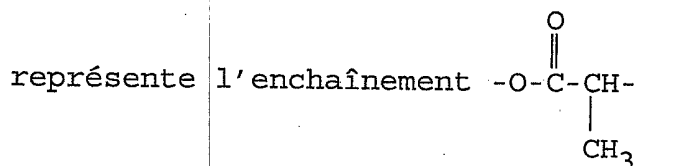
25



30



35



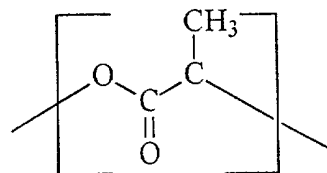
- R^2 représentant hydrogène ou méthyle ; et
- R^1 représente hydrogène, ou $\text{SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$, R^3 à R^5 représentant chacun indépendamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert.-butyle et phényle, ou $\text{Si}(\text{R}^6)_3$, R^6 représentant un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{20} ; et
- 5 - n est compris entre 1 et 50, n représentant un nombre moyen (\bar{n}) lorsque le composé (I) se présente sous la forme d'un mélange,
- 10 ledit composé (I) pouvant lui-même se présenter en mélange avec au moins un autre composé (méth)acrylique, caractérisé par le fait que l'on fait réagir de l'acide lactique pur ou un oligomère de l'acide lactique avec l'anhydride (méth)acrylique ou avec le (méth)acrylate de 2-
- 15 hydroxyéthyle, afin d'obtenir un composé (I) dans lequel R^1 représente hydrogène et Z a la signification respectivement (1) ou (2), puis que l'on conduit une silylation de ce dernier si l'on souhaite obtenir un composé (I) dans lequel R^1 représente $-\text{SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ ou $-\text{Si}(\text{R}^6)_3$.
- 20 • Conformément à un mode de réalisation du procédé selon la présente invention (Z ayant la signification (1)), on effectue la condensation de l'acide lactique pur ou d'un oligomère de l'acide lactique avec l'anhydride (méth)acrylique à une température comprise entre 10 et
- 25 120°C, de préférence à une température comprise entre 10 et 50°C, le cas échéant en présence d'un catalyseur, avec un rapport molaire anhydride (méth)acrylique / acide lactique ou oligomère de l'acide lactique compris entre 0,8 et 1,2, de préférence compris entre 0,95 et 1,05.
- 30 • Conformément à un autre mode de réalisation du procédé selon la présente invention (Z ayant la signification (2)), on effectue l'alcoolyse de l'acide lactique pur ou d'un oligomère de l'acide lactique par le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle à chaud, à une température
- 35 généralement comprise entre 70 et 130°C, de préférence à une température comprise entre 90 et 120°C, en présence d'un catalyseur, avec un rapport molaire (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle / acide lactique ou oligomère de l'acide lactique compris entre 0,5/1 et 3/1.

Aussi bien dans la condensation précitée que dans l'alcoololyse précitée, on peut utiliser un catalyseur choisi parmi les acides de Lewis peu sensibles à l'eau, tels que les alcoolates d'étain et leurs mélanges, à raison de 10^{-3} à 5×10^{-2} mole de catalyseur / mole d'acide lactique ou d'oligomère d'acide lactique. A titre d'exemple d'alcoolate d'étain, on peut mentionner le 2-éthyl hexanoate d'étain.

Le procédé selon l'invention est avantageusement effectué en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation choisi notamment parmi l'hydroquinone (HQ), l'éther monométhylque de l'hydroquinone (EMHQ), la phénothiazine (PTZ), le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy (TEMPO) et ses homologues, tels que le 3-carboxy-2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy, le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 4-méthoxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy et le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy et les inhibiteurs phénoliques encombrés, tels que le 2,4-diméthyl-6-tert.-butyl phénol (TOPANOL A) et le 2,6-di-tert.-butyl paracrésol (BHT) et leurs homologues, le ou les inhibiteurs de polymérisation étant utilisés à raison de 500 à 5000 ppm par rapport au produit final. Le procédé est avantageusement effectué sous bullage d'air sec afin de favoriser l'action du ou des inhibiteurs.

On obtient en fin de condensation ou d'alcoololyse un mélange de composé (I) et d'acide (méth)acrylique et le cas échéant d'anhydride (méth)acrylique résiduel (condensation), ou de composé (I) et de (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle (alcolyse), le composé (I) pouvant être obtenu à l'état pur si on élimine les autres composés du mélange par distillation sous pression réduite.

Le nombre de motifs



dans les composés précités obtenus par condensation est toujours supérieur à 1 car il est impossible d'éviter l'oligomérisation de l'acide lactique au cours du procédé de fabrication, ce même lorsque l'on utilise de l'acide
5 lactique préalablement purifié sous vide poussé.

En effectuant la condensation de l'anhydride (méth)acrylique et de l'acide lactique purifié à basse température et en présence de 2-éthylhexanoate d'étain, on obtient en final un (méth)acrylate (I) avec Z ayant la
10 signification (1), $R^1 = H$, et \bar{n} compris entre 1 et 1,2 (\bar{n} calculé à l'aide de la RMN 1H).

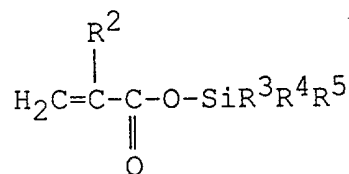
Si l'on effectue la condensation de l'anhydride (méth)acrylique et d'oligomères de l'acide lactique, on observe une augmentation du degré d'oligomérisation. Ainsi,
15 en utilisant un oligomère contenant un nombre moyen de motifs ci-dessus égal à 2,2, on obtient en final (après 14 h de réaction à 40°C en présence de 2-éthyl hexanoate d'étain (1 mole/100 g de mélange) et à un rapport molaire anhydride (méth)acrylique / oligomère = 1), un (méth)acrylate (I) pour
20 lequel Z a la signification (1), $R^1 = H$ et $\bar{n} = 3$.

Dans l'alcoolyse, en partant d'un oligomère d'acide lactique d'un degré d'oligomérisation moyen donné, on observe, lorsque l'on augmente le rapport molaire précité, une diminution de la valeur moyenne du nombre de
25 motifs dans le (méth)acrylate (I) pour lequel Z a la signification (2) et $R^2 = H$, jusqu'à une valeur proche de 1.

On va maintenant décrire la silylation qu'il est possible de conduire sur les composés obtenus par la condensation ou l'alcoolyse qui viennent d'être décrites.
30 On peut ainsi conduire la silylation de l'acide (I) pur ou, suivant le cas, en mélange avec l'acide (méth)acrylique et le cas échéant l'anhydride (méth)acrylique résiduel, ou en mélange avec le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, à l'aide d'un agent silylant, à une température comprise entre 0 et
35 20°C.

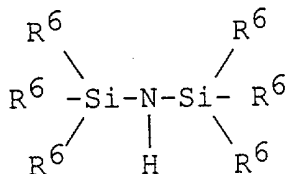
• Conformément à un premier mode de réalisation, on conduit la silylation du composé (I) acide pour lequel Z a

la signification (1) avec l'agent silylant $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$, R^3 à R^5 étant tels que définis ci-dessus, avec un rapport molaire composé (I) / chlorosilane $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ compris entre 0,7/1 et 1,3/1, de préférence compris entre 0,95/1 et 1,05/1, en présence d'une amine tertiaire, telle que la triéthylamine, comme catalyseur, à raison de 1 mole de l'amine tertiaire par mole de chlorosilane $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$. Si le composé (I) avant silylation n'a pas été débarrassé au préalable de l'acide (méth)acrylique qu'il contient, on obtient un mélange du composé (I) silylé et du (méth)acrylate silylé :



15

Conformément à un second mode de réalisation, on conduit la silylation du composé (I) acide pour lequel Z a la signification (1) ou (2) donnée ci-dessus avec l'agent silylant hexaalkyldisilazane:



25

où R^6 est tel que défini ci-dessus, étant par exemple CH_3 , avec un rapport molaire acide (I) / hexaalkyldisilazane compris entre 1/2 et 2/1, de préférence entre 1/1 et 1,1/1, le radical R^1 du (méth)acrylate silylé (I) résultant étant $-\text{Si}(\text{R}^6)_3$. La réaction avec l'hexaalkyldisilazane peut être avantageusement conduite à 30°C sous bullage d'air sec afin d'éliminer par strippage l'ammoniac généré.

Conformément à un troisième mode de réalisation, on conduit la silylation du composé (I) acide pour lequel Z a la signification (2) donnée ci-dessus avec l'agent silylant $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$, R^3 à R^5 étant tels que définis ci-dessus, avec un rapport molaire composé (I) / chlorosilane $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ compris entre 1/1 et 1/1,3, en milieu

35

solvant (diméthylformamide) et en présence d'imidazole, avec un rapport molaire imidazole / ClSiR³R⁴R⁵ compris entre 2/1 et 3/1, de préférence compris entre 2/1 et 2,2/1.

Le nombre moyen de motifs lactiques présents dans le composé (I) silylé est le même que celui du précurseur dans les trois modes de réalisation de silylation qui viennent d'être décrits.

B - La présente invention a également pour objet un composé de formule (I) lequel peut se présenter sous la forme d'un mélange :



dans laquelle :

- Z représente :

(1) un reste $H_2C=C(R^2)-C(=O)-$, auquel cas L représente

l'enchaînement $-O-CH(CH_3)-C(=O)-$; ou

(2) un reste $H_2C=C(R^2)-C(=O)-O-CH_2-CH_2-$, auquel cas L

représente l'enchaînement $-O-C(=O)-CH(CH_3)-$,

R² représentant hydrogène ou méthyle ; et
 - R¹ représente hydrogène ou SiR³R⁴R⁵, R³ à R⁵ représentant chacun indépendamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert.-butyle et phényle, ou Si(R⁶)₃, R⁶ représentant un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C₁ à C₂₀ ; et

- n est compris entre 1 et 50, n pouvant représenter un nombre moyen (\bar{n}) lorsque le composé (I) se présente sous la forme d'un mélange,

ledit composé (I) pouvant par ailleurs se présenter en mélange avec au moins un autre monomère (méth)acrylique, avec la condition que, dans la définition du composé (I), sont exclus (a) les composés pour lesquels à la fois Z a la signification (1), n représente 1, 2 ou un nombre supérieur à 5, et R¹ représente hydrogène ; et (b) les composés pour lesquels à la fois Z a la signification (2), n est un nombre supérieur à 3, et R¹ représente hydrogène.

C - La présente invention porte également sur un polymère (méth)acrylique comportant au moins un motif issu du composé de formule (I) préparé par le procédé défini ci-dessus en A ou tel que défini ci-dessus en B.

Comme déjà indiqué, l'intérêt des monomères (méth)acryliques de l'invention réside entre autre dans le fait que les résines obtenues après copolymérisation avec d'autres monomères acryliques présentent une balance hydrophile / hydrophobe variable suivant la composition du polymère acrylique et qu'elles portent des chaînes pendantes hydrolysables. Dans le cas des copolymères silylés, en combinant le caractère biodégradable conféré par l'enchaînement de groupements lactiques sur les chaînes latérales des polymères (méth)acryliques constituant la matrice de la résine avec le caractère hydrolysable des esters ou éthers silanés (silylés) terminaux, on peut moduler la vitesse d'hydrolyse. Les esters ou éthers silanés (silylés) situés en bout de chaînes pendantes s'hydrolysent les premiers, la vitesse d'hydrolyse pouvant elle-même être modulée par le choix des substituants R³ à R⁵ ou R⁶. La vitesse d'hydrolyse des groupements lactiques peut quant à elle être modulée par le nombre de motifs L dans la chaîne pendante. L'ajustement de la vitesse d'hydrolyse est réalisée en copolymérisant des monomères (méth)acryliques avec les monomères de l'invention ou préparés selon l'invention.

On peut citer les copolymères d'au moins un composé de formule (I) préparé par le procédé défini ci-dessus en A ou tel que défini ci-dessus en B, et d'au moins un (méth)acrylate $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^7$ avec $\text{R}^2 = \text{H}$ ou CH_3 et
 5 $\text{R}^7 =$ alkyle en C_1 à C_{40} et aryle en C_1-C_{40} .

D - La présente invention concerne également l'utilisation comme monomère hydrolysable d'une composition de monomères dont la polymérisation conduit à un liant destiné aux peintures marines antisalissures autolissantes,
 10 d'un monomère de formule (I) préparé par le procédé défini ci-dessus en A ou tel que défini ci-dessus en B.

Le liant est généralement présent dans la composition de peinture à raison de 10 à 30% en poids (à l'état sec).

15 E - La présente invention a également pour objet une peinture marine antisalissures autolissante comportant comme liant au moins un polymère comportant au moins un motif provenant d'un monomère de formule (I) préparé par le procédé défini ci-dessus en A, ou tel que défini ci-dessus
 20 en B, avec la seule exclusion des composés (a) pour lesquels à la fois Z a la signification (1) avec $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, n représente 1, 2 ou un nombre supérieur à 5, et R^2 représente hydrogène.

Les Exemples suivants illustrent la présente
 25 invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les pourcentages sont en moles sauf indication contraire, et les abréviations suivantes ont été utilisées :

- AMA : acide méthacrylique ;
- AMA2O : anhydride méthacrylique ;
- 30 - HEMA : méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ;
- EMHQ : éther monométhyle de l'hydroquinone (inhibiteur de polymérisation) ;
- SnOct2 : 2-éthylhexanoate d'étain (catalyseur) ;

- "MA L \bar{n} OR¹" : composé de formule (I), avec Z ayant la signification (1), R² = CH₃ et \bar{n} et R¹ variables (\bar{n} et R¹ étant tels que définis ci-dessus) ;
- 5 - "HEMA L' \bar{n} OR¹" : composé de formule (I), avec Z ayant la signification (2), R² = CH₃ et n et R¹ variables (\bar{n} et R¹ étant tels que définis ci-dessus) ;
- ClSi(CH₃)₂(terBu) : chlorure de tert.-butyldiméthylsilyle ;
- 10 - HMDS : hexaméthylidisilazane.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur agité surmonté d'une colonne à distiller, on introduit 30 g de (DL)-acide lactique en solution à 85% (massique) dans l'eau.

- 15 L'eau est éliminée à 40 °C par évaporation sous une pression de 13,332 Pa (0,1 mmHg).

L'acide (D,L)-lactique est ensuite distillé sous la même pression (température 90 °C) afin d'éliminer les oligomères qu'il contient.

- 20 5 g d'acide lactique ainsi purifié sont mis à réagir avec 8,55 g d'AMA20 en présence de 0,225 g de SnOct₂ et de 200 mg d'EMHQ à 40 °C pendant 10 heures.

Après refroidissement, on obtient 14 g d'un mélange contenant :

- 25 - 40% de "MA L_{1,28} OH" ; et
- 60% d'AMA.

- 30 Le "MA L_{1,28} OH" obtenu est un mélange des monomères individuels "MA L₁ OH", "MA L₂ OH", "MA L₃ OH"... , la proportion de "MA L₁ OH" étant dans ces conditions très importante.

EXEMPLE 2

30 g d'acide lactique en solution à 85% (massique) dans l'eau sont chauffés à 40 °C sous une pression de 13,332 Pa (0,1 mmHg) afin d'en chasser l'eau.

5 Cet acide est ensuite chauffé à pression atmosphérique à 130 °C pendant 2,5 heures en présence de 0,11 g de SnOct₂ sous courant d'azote, afin de l'oligomériser.

Après élimination des composés les plus légers par 10 distillation sous 13,332 Pa (0,1 mmHg) on obtient 22,1 g d'oligomères d'acide lactique ayant un degré de polymérisation moyen d'environ 2,2.

14,4 g de cet oligomère sont mis à réagir avec 12,6 g d'AMA20 en présence de 0,33 g de SnOct₂ et de 100 mg 15 d'EMHQ.

Le mélange réactionnel est chauffé à 40 °C pendant 14 heures. Après refroidissement à température ambiante, on obtient 27 g de brut contenant :

- 30% de "MA L3 OH" ;
- 20 - 58% d'AMA ; et
- 12% d'AMA20.

EXEMPLES 3 à 7

On reprend l'Exemple 1 en faisant varier les conditions opératoires à rapport molaire anhydride 25 méthacrylique / acide lactique pur égal à 1.

Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1 suivant :

Tableau 1

| Exemples | Catalyseur (mole/100 moles d'anhydride) | T °C | Temps de réaction | Rapport molaire * "AMA / MALnOH" (AMA20 %) | \bar{n} |
|----------|--|------|----------------------|---|-----------|
| 3 | 0 | 40 | 8 jours | 70/30 (0) | 1,56 |
| 4 | 0 | 80 | 6 heures | 62/30 (8) | 1,80 |
| 5 | 1 | 80 | 2 heures | 59/35 (6) | 1,52 |
| 6 | 1 | 16 | 7 jours | 54/39 (7) | 1,20 |
| 7 | 2 | 16 | 7 jours | 59/39.5 (1,5) | 1,20 |

* : déterminé à l'aide de la RMN 1H

EXEMPLE 8

10 On fait réagir 8,5 g d'HEMA avec 15 g d'oligomères d'acide lactique (degré de polymérisation moyen de 2,3), en présence de 0,7 mg de SnOct₂ et de 20 mg d'EMHQ à 110°C, sous bullage d'air.

15 Après 4 h de réaction, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante. On ajoute alors 250 ml d'éther éthylique. La phase étherée est lavée 2 fois avec 100 ml d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium.

20 Après décantation, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium.

Après élimination du solvant, on récupère 14 g d'une huile constituée de :

- 90% d'"HEMA L2 OH" ; et
- 10% d'HEMA.

25 Le "HEMA L2 OH" obtenu est en fait un mélange des monomères individuels "HEMA L1 OH", "HEMA L2 OH", "HEMA L3 OH" et "HEMA L4 OH", riche en "HEMA L2 OH"

EXEMPLE 9

On opère comme à l'Exemple 8 en mélangeant 4,25 g d'HEMA (32,6 mmoles) avec 3 g d'oligomères d'acide lactique (degré de polymérisation moyen de 2,3) en présence de 0,13 g de SnOct₂ et de 100 mg d'EMHQ à 110°C pendant 12h.

On obtient en final une huile jaune contenant :

- 63% d'"HEMA L1,5 OH" ; et
- 37% d'HEMA.

Dans le mélange "HEMA L1,5 OH" obtenu, le monomère individuel "HEMA L1 OH" est majoritaire.

EXEMPLE 10

14 g du mélange obtenu à l'Exemple 1 : "MA L1,28 OH" + AMA sont dissous dans 40 ml d'éther anhydre. Dans le mélange refroidi à 0°C on introduit goutte à goutte 17 ml de triéthylamine.

On ajoute ensuite goutte à goutte à 0°C 18,4 g de ClSi(CH₃)₂(terBu) dissous dans 45 ml d'éther éthylique. Après 12 heures de réaction à température ambiante, le mélange est repris avec 60 ml d'eau glacée. Après 20 décantation, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé.

On récupère en final 25,6 g d'un liquide jaune contenant :

- 40% de "MA L1,28 OSi(CH₃)₂(terBu)" ; et
- 25 - 60% de méthacrylate de tert.-butyldiméthylsilyle.

EXEMPLE 11

On reprend l'Exemple 10 en partant du "MA L3 OH" préparé à l'Exemple 2 comme macromonomère précurseur.

On obtient en final un mélange constitué de :

- 30 - 30% de "MA L2,2 OSi(CH₃)₂(terBu)" ;
- 60% de méthacrylate de tert.-butyldiméthylsilyle ; et
- 10% d'AMA20.

EXEMPLE 12

Le mélange obtenu à l'Exemple 8 (1,1 g) est solubilisé dans 10 ml de diméthylformamide anhydre. On y ajoute à 0°C, 0,9 g d'imidazole, puis peu à peu 0,96 g de
5 ClSi(CH₃)₂(terBu).

Après 12 h de réaction à température ambiante, le mélange réactionnel est versé dans 25 ml d'eau glacée, puis extrait à l'éther éthylique.

La phase organique est lavée trois fois avec une
10 solution de chlorure de sodium, puis séchée sur sulfate de magnésium.

Après évaporation du solvant, on récupère 1,7 g d'un mélange constitué de :

- 90% de "HEMA L2 OSi(CH₃)₂(terBu)" ; et
- 15 - 10% de H₂C=C(CH₃)COOCH₂CH₂OSi(CH₃)₂(terBu).

"HEMA L2 OSi(CH₃)₂(terBu)" est en fait un mélange des monomères individuels "HEMA L1 OSi(CH₃)₂(terBu)", "HEMA L2 OSi(CH₃)₂(terBu)", "HEMA L3 OSi(CH₃)₂(terBu)" et "HEMA L4 OSi(CH₃)₂(terBu)", riche en "HEMA L2 OSi(CH₃)₂(terBu)".

20 EXEMPLE 13

On fait réagir 5 g du mélange obtenu à l'Exemple 1 solubilisé dans 20 ml d'éther anhydre avec 4,6 g de HMDS que l'on introduit goutte à goutte à 20°C.

Après 1 heure de mise en réaction sous agitation
25 à 30°C sous bullage d'air sec, on filtre le brut obtenu. On évapore ensuite le solvant sous pression réduite et l'excès d'HMDS. On récupère 8,2 g d'un liquide incolore contenant :

- 40% de "MA L1,28 OSi(CH₃)₃"; et
- 30 - 60% de méthacrylate de triméthylsilyle.

EXEMPLE 14

On fait réagir 5 g du mélange obtenu à l'Exemple 8 : 90% de "HEMA L2 OH" et 10% de HEMA, avec 2,3 g de HMDS à 30°C sous bullage d'air sec afin d'éliminer l'ammoniac généré au fur et à mesure de sa formation.

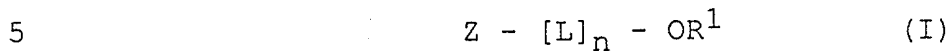
Après 1 heure de réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante, et l'excès de HMDS est éliminé sous pression réduite.

10 On obtient en final 6,1 g d'une huile constituée de :

- 90% de "HEMA L2 OSi(CH₃)₃ ; et
- 10% de H₂C=C(CH₃)COOCH₂CH₂OSi(CH₃)₃.

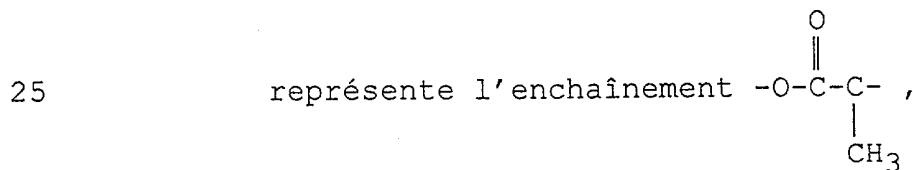
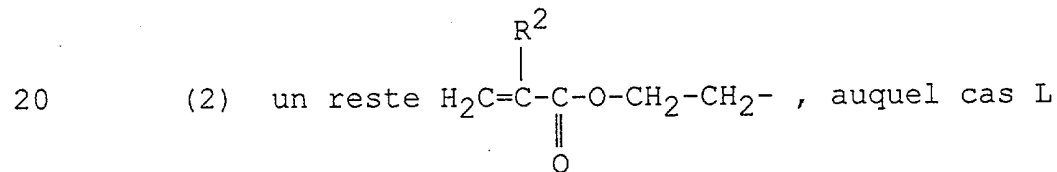
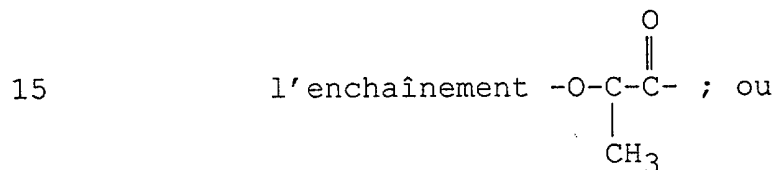
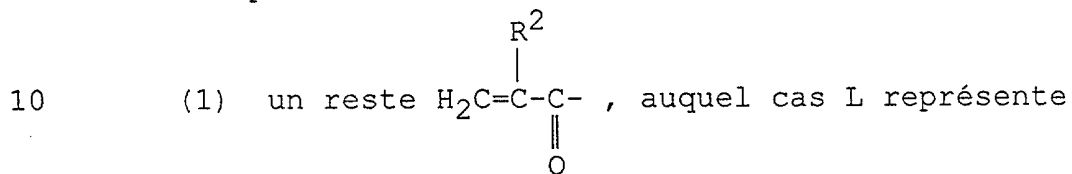
REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'un composé de formule (I) lequel peut se présenter sous la forme d'un mélange :



dans laquelle :

- Z représente :



- 30 R^2 représentant hydrogène ou méthyle ; et
- R^1 représente hydrogène, ou $\text{SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$, R^3 à R^5 représentant chacun indépendamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert.-butyle et phényle, ou $\text{Si}(\text{R}^6)_3$, R^6 représentant un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{20} ; et
- n est compris entre 1 et 50, n pouvant représenter un
- 35 nombre moyen (\bar{n}) lorsque le composé (I) se présente sous la forme d'un mélange,

ledit composé (I) pouvant par ailleurs se présenter en mélange avec au moins un autre monomère (méth)acrylique, caractérisé par le fait que l'on fait réagir de l'acide

lactique pur ou un oligomère de l'acide lactique avec l'anhydride (méth)acrylique ou avec le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, afin d'obtenir un composé (I) dans lequel R¹ représente hydrogène et Z a la signification respectivement
5 (1) ou (2), puis que l'on conduit une silylation de ce dernier si l'on souhaite obtenir un composé (I) dans lequel R¹ représente -SiR³R⁴R⁵ ou -Si(R⁶)₃.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on effectue la condensation de l'acide
10 lactique pur ou d'un oligomère de l'acide lactique avec l'anhydride (méth)acrylique à une température comprise entre 10 et 120°C, le cas échéant en présence d'un catalyseur, avec un rapport molaire anhydride (méth)acrylique / acide lactique ou oligomère de l'acide lactique compris entre 0,8
15 et 1,2.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on effectue la condensation à une température comprise entre 10 et 50°C.

4 - Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que l'on effectue la condensation
20 avec un rapport molaire anhydride (méth)acrylique / acide lactique ou oligomère de l'acide lactique compris entre 0,95 et 1,05.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé
25 par le fait que l'on effectue l'alcoolyse de l'acide lactique pur ou d'un oligomère de l'acide lactique par le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle à chaud, généralement à une température comprise entre 70 et 130°C, en présence d'un catalyseur, avec un rapport molaire (méth)acrylate de 2-
30 hydroxyéthyle / acide lactique ou oligomère de l'acide lactique compris entre 0,5/1 et 3/1.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que l'on effectue l'alcoolyse à une température comprise entre 90 et 120°C.

7 - Procédé selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé par le fait que l'on utilise un catalyseur
35 choisi parmi les alcoolates d'étain et leurs mélanges, à

raison de 10^{-3} à 5×10^{-2} mole de catalyseur / mole d'acide lactique ou d'oligomère d'acide lactique.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on effectue la réaction en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation choisi notamment parmi l'hydroquinone, l'éther monométhyle de l'hydroquinone, la phénothiazine, le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy et ses homologues, tels que le 3-carboxy-2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy, le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 4-méthoxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy et le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy et les inhibiteurs phénoliques encombrés, le ou les inhibiteurs de polymérisation étant utilisés à raison de 500 à 5000 ppm par rapport au produit final.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on obtient en fin de condensation un mélange de composé (I) et d'acide (méth)acrylique et le cas échéant d'anhydride (méth)acrylique résiduel, ou de composé (I) et de (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, le composé (I) pouvant être obtenu à l'état pur si on élimine les autres composés du mélange par distillation sous pression réduite.

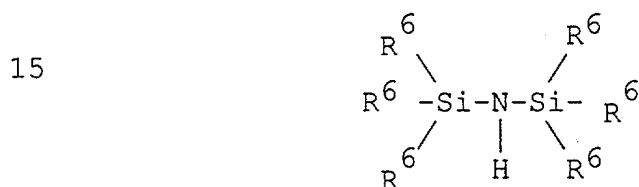
10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'on conduit la silylation de l'acide (I) pur ou en mélange avec l'acide (méth)acrylique et le cas échéant l'anhydride (méth)acrylique résiduel, ou en mélange avec le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, avec un agent silylant, à une température comprise entre 0 et 20 °C.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'on conduit la silylation du composé (I) acide pour lequel Z a la signification (1) donnée à la revendication 1 avec l'agent silylant $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$, R^3 à R^5 étant tels que définis à la revendication 1, avec un rapport molaire composé (I) /

chlorosilane $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ compris entre 0,7/1 et 1,3/1, en présence d'une amine tertiaire, telle que la triéthylamine comme catalyseur à raison de 1 mole de l'amine tertiaire par mole de chlorosilane $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$.

5 12 - Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que l'on conduit la silylation avec un rapport molaire composé (I) / chlorosilane $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ compris entre 0,95/1 et 1,05/1.

10 13 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'on conduit la silylation du composé (I) acide pour lequel Z a la signification (1) ou (2) donnée à la revendication 1 avec l'agent silylant hexaalkyldisilazane :

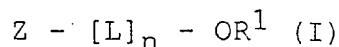


où R^6 est tel que défini à la revendication 1, avec un rapport molaire acide (I) / hexaalkyldisilazane compris entre 2/1 et 1/2, le radical R^1 du (méth)acrylate silylé (I) résultant étant $-\text{Si}(\text{R}^6)_3$.

14 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'on conduit la silylation du composé (I) acide pour lequel Z a la signification (2) donnée à la revendication 1 avec l'agent silylant $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$, R^3 à R^5 étant tels que définis à la revendication 1, avec un rapport molaire composé (I) / chlorosilane $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ compris entre 1/1 et 1/1,3, en milieu solvant et en présence d'imidazole, avec un rapport molaire imidazole / $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ compris entre 2/1 et 3/1.

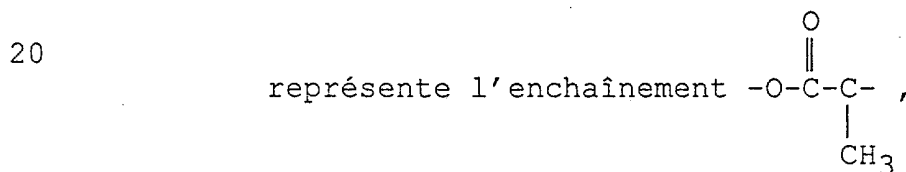
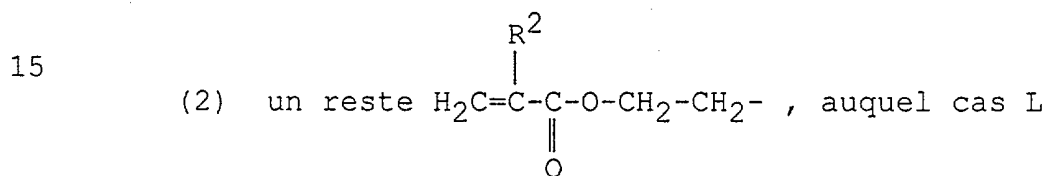
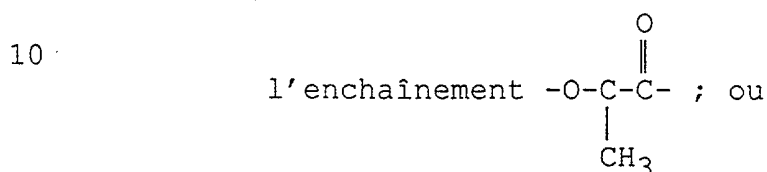
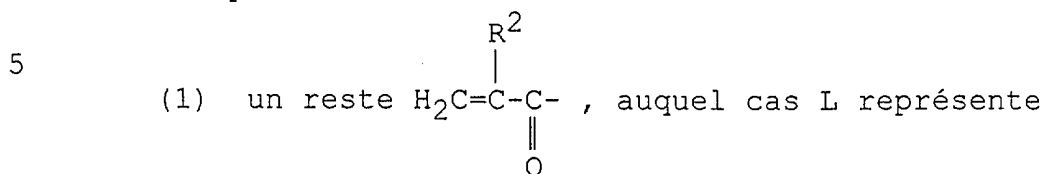
15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le rapport molaire imidazole / $\text{ClSiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ est compris entre 2/1 et 2,2/1.

16 - Composé de formule (I) lequel peut se présenter sous la forme d'un mélange :



dans laquelle :

- Z représente :



25 - R^2 représentant hydrogène ou méthyle ; et
 R^1 représente hydrogène ou $\text{SiR}^3\text{R}^4\text{R}^5$; R^3 à R^5
représentant chacun indépendamment méthyle, éthyle,
propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert.-butyle et
phényle, ou $\text{Si}(\text{R}^6)_3$, R^6 représentant un groupement
alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_{20} ; et

30 - n est compris entre 1 et 50, n pouvant représenter un
nombre moyen (\bar{n}) lorsque le composé (I) se présente
sous la forme d'un mélange,

ledit composé (I) pouvant par ailleurs se présenter en
mélange avec au moins un autre monomère (méth)acrylique,
35 avec la condition que, dans la définition du composé (I),
sont exclus (a) les composés pour lesquels à la fois Z a la
signification (1), n représente 1, 2 ou un nombre supérieur
à 5, et R^1 représente hydrogène ; et (b) les composés pour
lesquels à la fois Z a la signification (2), n est un nombre
40 supérieur à 3, et R^1 représente hydrogène.

17 - Polymère (méth)acrylique comportant au moins un motif issu du composé de formule (I) tel que préparé par le procédé de l'une des revendications 1 à 15, ou tel que défini à la revendication 16.

5 18 - Polymère selon la revendication 17, caractérisé par le fait qu'il consiste en un copolymère d'au moins un composé de formule (I) préparé par le procédé de l'une des revendications 1 à 15, ou tel que défini à la revendication 16, et d'au moins un méthacrylate
10 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^7$ avec $\text{R}^2 = \text{H}$ ou CH_3 et $\text{R}^7 =$ alkyle en C_1 à C_{40} et aryle en C_1-C_{40} .

15 19 - Utilisation comme monomère hydrolysable d'une composition de monomères dont la polymérisation conduit à un liant destiné aux peintures marines antisalissures autolissantes, d'un monomère de formule (I) préparé par le procédé de l'une des revendications 1 à 15 ou tel que défini à la revendication 16.

20 20 - Peinture marine antisalissures autolissante comportant comme liant au moins un polymère comportant au moins un motif provenant d'un monomère formule (I) préparé par le procédé de l'une des revendications 1 à 15, ou tel que défini à la revendication 16, avec la seule exclusion des composés (a) pour lesquels à la fois Z a la signification (1) avec $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, n représente 1, 2 ou un nombre supérieur
25 à 5, et R^2 représente hydrogène.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 609876
FR 0114535

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|---|--|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| D,X A | US 3 067 180 A (V. A. MILLER) 4 décembre 1962 (1962-12-04) * colonne 5, ligne 73 - colonne 6, ligne 3; exemples V-VIII * | 16,17 1 | C07C69/593 C07F7/08 C09D5/16 C08F22/10 C08F30/08 |
| D,X A | J. A. CADÉE: "Synthesis, characterization of 2-(methacryloyloxy)ethyl-(di-) L-lactate and their application in dextran-based hydrogels" POLYMER., vol. 40, 1999, pages 6877-6881, XP004177323 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB ISSN: 0032-3861 * page 6878, colonne 2, alinéa 2.5 - page 6879, colonne 2, alinéa 2.6; figure 1 * | 16,17 1 | |
| D,X A A | K. VALLÉE-REHEL: "Graft copolymers, for erodible resins, from alpha-hydroxyacids oligomers macromonomers and acrylic monomers" JOURNAL OF ENVIRONMENTAL POLYMER DEGRADATION, vol. 7, no. 1, 1999, pages 27-33, XP008001243 * le document en entier * C. E. REHBERG: "Polymerizable esters of lactic acid. alpha-Carbalkoxyethyl acrylates and methacrylates" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 67, 1945, pages 208-210, XP002212087 DC US * page 210, colonne 1, alinéa 2; tableau I * | 17-20 1 1 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C07C C07F C08F C09D |
| | | Date d'achèvement de la recherche | Examineur |
| | | 12 septembre 2002 | Wright, M |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0114535 FA 609876**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12-09-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 3067180 | A | 04-12-1962 | AUCUN |