

(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
3 juillet 2008 (03.07.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/078055 A2

- (51) Classification internationale des brevets : **Non classée**
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/052589
- (22) Date de dépôt international :
20 décembre 2007 (20.12.2007)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0655926 22 décembre 2006 (22.12.2006) FR
60/939,141 21 mai 2007 (21.05.2007) US
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne
d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **COU-
VREUR, Laurence** [FR/FR]; Résidence Paul Eluard,
F-64000 Pau (FR). **MAGNET, Stéphanie** [FR/FR];
Maison Cabet, F-64370 Morlanne (FR).
- (74) Mandataire : **PRAS, Jean-Louis**; Arkema France, Dé-
partement Propriété Industrielle, F-92705 Colombes Cedex
(FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**
— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)
- Publiée :**
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(54) Title: COPOLYMERS BASED ON METHACRYLATE UNITS, PREPARATION METHOD THEREOF AND USE OF SAME

(54) Titre : COPOLYMERES A BASE D'UNITES METHACRYLATES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing a copolymer having a backbone based on methacrylate units, comprising a step involving the polymerisation of one or more precursor methacrylate monomers of said units in the presence of: a polymerisation initiator, at least one RAFT-type transfer agent which can generate a primary radical, and at least one comonomer selected from among styrene monomers and acrylate monomers. The invention also relates to the resulting copolymers, in particular block copolymers, and to the use thereof as additives for plastic materials.

(57) Abrégé : L invention a trait à un procédé de préparation d un copolymère comprenant un squelette à base d unités méthacrylates comprenant une étape de polymérisation d un ou 10 plusieurs monomères méthacrylates précurseurs desdites unités en présence: -d un amorceur de polymérisation; -d au moins un agent de transfert du type ≤RAFT≥ susceptible de générer un radical primaire; et 15 -d au moins un comonomère choisi notamment parmi les monomères styréniques, les monomères acrylates. L invention concerne également les copolymères susceptibles d être obtenus selon ce procédé, notamment les copolymères blocs et leurs utilisations comme additifs de 20 matières plastiques.

WO 2008/078055 A2

**COPOLYMERES A BASE D'UNITES METHACRYLATES, LEUR PROCÉDE DE
PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée d'un ou plusieurs monomères méthacrylates en présence d'au moins un comonomère et d'au moins un agent de transfert particuliers.

Le domaine général de l'invention est donc celui de la polymérisation radicalaire contrôlée.

La polymérisation radicalaire contrôlée, grâce à l'utilisation d'agents de transfert, permet de réduire les réactions de désactivation de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier l'étape de terminaison, réactions qui, dans la polymérisation radicalaire classique, interrompent la croissance de la chaîne polymérique de façon irréversible et sans contrôle.

Afin de diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé de bloquer de façon transitoire et réversible, l'espèce radicalaire en croissance, en formant des espèces dites « radicaux intermédiaires » stables. Cela permet ainsi de redémarrer la polymérisation et d'obtenir une alternance entre des périodes de croissance des espèces radicalaires actives et des périodes d'arrêt de croissance pendant lesquelles ces espèces radicalaires sont dormantes. Cette alternance conduit à une augmentation progressive de la masse moléculaire moyenne en fonction de l'avancement de la réaction de polymérisation, laquelle se déroule, de ce fait, de manière contrôlée. Ce contrôle se traduit souvent par une distribution de masses moléculaires du polymère plus étroite (et donc un indice de polymolécularité plus faible) qu'en

polymérisation radicalaire classique. Cela permet également de synthétiser des copolymères à blocs en réactivant la polymérisation avec un nouveau monomère à partir d'une espèce polymère dormante.

Un type particulier de polymérisation radicalaire contrôlée est la polymérisation dite « RAFT » (correspondant à la terminologie anglo-saxonne « Reversible Addition Fragmentation Transfer ») qui utilise notamment des composés soufrés comme agents de transfert pour donner des polymères présentant une architecture contrôlée, notamment au niveau de l'indice de polymolécularité.

De tels agents de transfert sont par exemple décrits dans US 6.512.081, WO 98/01478, WO 99/31144, EP 825.247.

La polymérisation dite « RAFT » permet d'obtenir des polymères d'indice de polymolécularité ou polydispersité significativement inférieur à celui obtenu pour des polymères obtenus par un procédé de polymérisation radicalaire classique (sans agent de transfert de chaîne « RAFT »)

Ce type de polymérisation a notamment déjà été mis en œuvre pour élaborer

des homopolymères comprenant des unités méthacrylates tel que du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) avec un agent de transfert de type dithiobenzoate générant un radical secondaire ou tertiaire, les agents générant des radicaux tertiaires étant préférés (cf *Macromolecules*, 2005, 38-3129-3140 ; *Macromolecules*, 2003, 36-2256-2272) ou Exemples 19 et 20 de WO 98/01478

des polymères styréniques, tels que du PS, préparé en présence d'un agent de transfert primaire, le trithiocarbonate de dibenzyle (DBTTC) dans l'exemple 23 de WO 98/01478 ; ou en présence d'un agent RAFT secondaire, le 1-phényléthyl phényldithioacétate (cf *Journal of Polymer Science*, part A, , vol 42, 6248-6258 (2004) qui décrit aussi

la synthèse du PMMA et des copolymère statistique styrène-MAM l'indice de polydispersité du PS est faible mais celui du PMMA est très élevé et il augmente pour le copolymère avec le taux de MAM présent dans le copolymère.

ainsi que des copolymères à blocs styrène-MAM décrits par exemple dans Polymer 46 (2005) 9762-9768 où ils sont synthétisés en présence d'un agent de transfert RAFT secondaire (le 1-phényléthyl phényldithioacétate) ou tertiaire (le cumyl dithioacétate),

des copolymères statistiques MAM-styrène, MAM-acrylate de butyle en présence d'un agent de transfert RAFT tertiaire (le cumyl dithioacétate).

Toutefois, jusqu'à l'heure actuelle, les polymères méthacrylates obtenus à partir de ce type d'agent de transfert présentent un indice de polymolécularité faible mais pour obtenir un taux de conversion de la réaction de polymérisation acceptable, typiquement supérieur ou égal à 50 % et de préférence supérieur à 60 %, il est alors nécessaire de prolonger la durée de la polymérisation jusqu'à plusieurs dizaines d'heures.

Ainsi, les Inventeurs se sont fixés comme but de mettre au point un procédé de préparation d'un copolymère à base d'unités méthacrylates permettant l'obtention d'un copolymère présentant en général un indice de polymolécularité inférieur ou égal à 2, ou tout au moins inférieur à celui obtenu avec les procédés de polymérisation radicalaire de l'art antérieur.

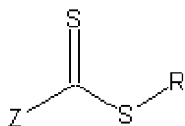
Ils ont ainsi découvert de façon surprenante qu'en polymérisant le ou les monomères méthacrylates en présence d'au moins un agent de transfert particulier et d'au moins un comonomère particulier, il était possible de diminuer l'indice de polymolécularité des copolymères obtenus, par rapport à l'indice de polymolécularité des polymères obtenus

sans la présence dudit comonomère, avec un degré de conversion de la réaction de polymérisation de plus de 50 % en général obtenu au bout de moins de 10 heures.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention a trait, selon un premier objet, à un procédé de préparation d'un copolymère comprenant un squelette à base d'unités méthacrylates, comprenant une étape de polymérisation d'un ou plusieurs monomères méthacrylates précurseurs desdites unités en présence :

- d'au moins un amorceur de polymérisation ;
- d'au moins un agent de transfert du type « RAFT » susceptible de générer un radical primaire (appelé simplement dans ce qui suit agent primaire) de formule



où R est CH_2R_1 avec R_1 sélectionné dans le groupe constitué d'un alkyle éventuellement substitué ; d'un cycle carbocyclique ou hétérocyclique saturé, non saturé ou aromatique, éventuellement substitué ; d'un groupe alkylthio éventuellement substitué, d'un groupe alkoxy éventuellement substitué ; d'un groupe dialylamino éventuellement substitué ; d'une substance organométallique ; et d'une chaîne polymère préparée par un mécanisme de polymérisation quelconque ; d'un radical R' libérant des radicaux libres, qui amorce la polymérisation par radicaux libres

où Z est sélectionné dans le groupe constitué de l'hydrogène, du chlore, d'un groupe alkyle éventuellement substitué, d'un groupe aryle éventuellement substitué, d'un groupe hétérocycle éventuellement substitué, d'un groupe alkylthio éventuellement substitué $-\text{SR}_2$, d'un groupe alkoxy-carbonyle éventuellement substitué, d'un groupe

aryloxy-carbonyle éventuellement substitué (-COOR₂), d'un groupe carboxy (-COOH), d'un groupe acyloxy (-OOCR₂) éventuellement substitué, d'un groupe carbamoyle (-CON R₂) éventuellement substitué d'un groupe cyano (-CN), d'un groupe dialkyl- ou diarylphosphonato [-P(=O)OR₂], d'un groupe dialkyl- ou diarylphosphinato [-P(=O)R₂]₂ et d'une chaîne polymère préparée par un mécanisme de polymérisation quelconque, d'un groupe -OR₂, d'un groupe -NR₂R₃

où R₂ et R₃, identiques ou différents, sont sélectionnés dans le groupe constitué d'un alkyle en C₁ à C₁₈ éventuellement substitué ; d'un groupe alcényle en C₂ à C₁₈, d'un groupe aryle, d'un groupe hétérocyclyle, d'un groupe aralkyle, d'un groupe alkaryle, , dans lesquels les substituants sont sélectionnés indépendamment dans le groupe qui est constitué d'un groupe époxy, hydroxy, alkoxy, acyle, acyloxy, carboxy (et ses sels), acide sulfonique (et ses sels), alkoxy- ou aryloxy-carbonyle, isocyanato, cyano, silyle, halo et dialkylamino ;

; et

- d'au moins un comonomère choisi parmi les monomères styréniques, les monomères acryliques tel que l'acide acrylique et ses sels, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium (APTAC), l'acide acrylamidométhylpropane-sulfonique (AMPS) ou ses sels, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamidopropyltriméthyl ammonium (MAPTAC), l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alkoxy- ou aryloxy-polyalkylène glycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alkoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène

glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le propylène, le butène, l'hexène et le 1-octène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinyldéniques, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinyldène, de préférence le chlorure de vinyldène, seuls ou en mélange.

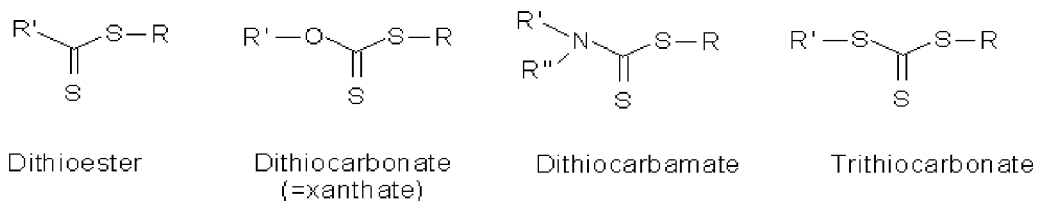
A titre d'exemples d'unités méthacrylates, on peut citer les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle ou de phényle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tel que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tel que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tel que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate

d'hydroxyéthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle.

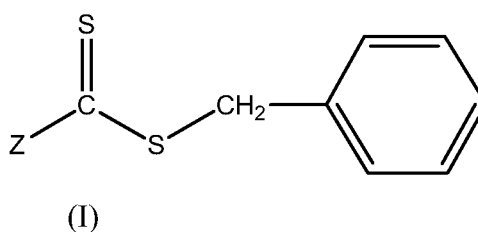
A titre d'exemples de monomères styréniques, on peut citer le styrène ou les styrènes substitués notamment l' α -méthylstyrène, le styrène sulfonate de sodium, le bromostyrène.

A titre d'exemples de monomères acryliques, on peut citer l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tel que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tel que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylène glycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylène glycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylène glycol, les acrylates de méthoxypolypropylène glycol, les acrylates de méthoxypolyéthylène glycol-polypropylène glycol ou leurs mélanges, les acrylates d'ainoalkyle tel que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylène glycol.

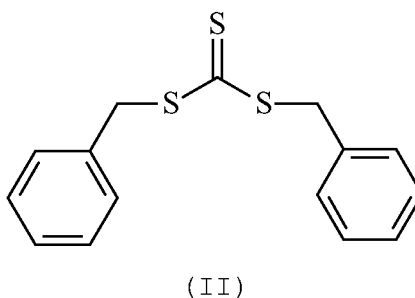
Parmi les agents de transfert de chaîne, on peut notamment citer les dithioesters, les dithiocarbonates ou xanthates, les dithiocarbamates et les trithiocarbonates que l'on peut représenter par l'une des formules ci-dessous :



Des dithioesters pouvant être avantageusement utilisés dans le cadre de l'invention sont ceux répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle Z représente un groupe choisi parmi -C₆H₅, -CH₃, un groupe pyrrole, -OC₆F₅, un groupe pyrrolidinone, -OC₆H₅, -OC₂H₅, -N(C₂H₅)₂, et avantageusement le groupe -S-CH₂-C₆H₅ (trithiocarbonate de dibenzyle de formule (II) suivante :



Généralement, l'agent de transfert est ajouté en une quantité allant de 0,1% à 20% en masse par rapport à la masse de monomère(s), préférentiellement de 0,1% à 15% et encore plus préférentiellement de 0,25% à 10%.

En sus de l'agent de transfert, le milieu de polymérisation comprend également au moins un amorceur de

polymérisation. Par amorceur de polymérisation, on entend classiquement une espèce chimique susceptible de produire des radicaux libres qui vont s'additionner aux monomères pour produire des espèces radicalaires propageantes, à partir desquelles la polymérisation peut se propager. Les amorceurs utilisés peuvent choisis les peroxydes organiques ou minéraux, des composés azoïques, des couples redox et/ou d'alcoxyamines.

A titre d'exemples de composés azo, on peut citer le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-cyano-2-butane), le diméthyl-2,2'-azobis(méthylisobutyrate), le 4,4'-azobis(acide 4-cyanopentanoïque), le 4,4'-azobis(4-cyanopentan-1-ol), le 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl]propionamide, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-hydroxyéthyl]propionamide, l'hydrochlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), l'hydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane), le 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramine), 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), l'hydrure de 2,2'-azobis(isobutyramide), le 2,2'-azobis(2,2,4-triméthylpentane), le 2,2'-azobis(2-méthylpropane).

A titre d'exemples de composés peroxydes, on peut citer le peroxyacétate de t-butyle, le peroxybenzoate de t-butyle, le peroxyoctoate de t-butyle, le peroxynéodécanoate de t-butyle, le peroxyisobutyrate de t-butyle, le peroxyphthalate de t-amyle, le peroxyphthalate de t-butyle, le peroxydicarbonate de di-isopropyle, le peroxydicarbonate de dicyclohexyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de dibenzoyle, le peroxyde de dilauroyle, le peroxydisulfate de potassium, le peroxydisulfate d'ammonium.

A titre d'exemples de composés nitrites, on peut citer l'hyponitrite de di-t-butyle, l'hyponitrite de dicumyle.

Généralement, l'initiateur de polymérisation est ajouté en une quantité allant de 1% à 50% en masse par rapport à la masse d'agent de transfert préférentiellement de 2% à 35% et encore plus préférentiellement de 5% à 20%

La présence des comonomères en sus des agents de transfert tels que définis ci-dessus permet avantageusement de diminuer l'indice de polymolécularité des copolymères obtenus.

Ces comonomères sont introduits, avantageusement, dans le milieu de polymérisation en une teneur ne dépassant pas 50% en poids par rapport au monomère méthacrylique, par exemple allant de 10% à 40% et préférentiellement de 1% à 25%.

Le procédé de préparation du copolymère à base d'unités méthacrylates selon l'invention peut se faire par voie solvant, en masse, en milieux dispersés (tels que l'émulsion, la suspension). L'émulsion peut être une miniémulsion ou une microémulsion.

Lorsque la polymérisation se déroule en émulsion, on peut ajouter au milieu de polymérisation au moins un agent émulsifiant, c'est-à-dire un tensioactif permettant de stabiliser l'émulsion. Tout agent émulsifiant habituel à ce genre d'émulsion peut être utilisé.

L'agent émulsifiant peut être anionique, cationique ou non ionique. L'agent émulsifiant peut être un tensioactif amphotère ou quaternaire ou fluoré. Il peut être choisi parmi les sulfates d'alkyle ou d'aryle, les sulfonates d'alkyle ou d'aryle, les sels d'acide gras, les alcools polyvinyliques, les alcools gras polyéthoxylés. A titre

d'exemple, l'agent émulsifiant peut être choisi dans la liste suivante :

- laurylsulfate de sodium,
- dodécylbenzenesulfonate de sodium,
- stéarate de sodium,
- nonylphénolpolyéthoxylé,
- dihexylsulfosuccinate de sodium,
- dioctylsulfosuccinate de sodium,
- bromure de lauryl diméthyl ammonium,
- lauryl amido bétaine,
- perfluoro octyl acétate de potassium.

L'agent émulsifiant peut également être un copolymère amphiphile à blocs ou statistique ou greffé, comme les copolymères du styrène sulfonate de sodium et en particulier le polystyrène-b-poly(styrène sulfonate de sodium) ou tout copolymère amphiphile préparé par toute autre technique de polymérisation.

L'agent émulsifiant peut être introduit dans le milieu de polymérisation à raison de 0,1% à 10% en masse par rapport à la masse de monomère(s).

Généralement, le procédé de l'invention est réalisé à une température s'échelonnant de 20°C à 200°C préférentiellement de 40°C à 150°C et plus préférentiellement de 50°C à 120°C.

La présente invention a également pour objet les copolymères à base d'unités méthacrylates susceptibles d'être obtenus selon le procédé de préparation défini précédemment et plus particulièrement les copolymères, dans lesquels le monomère est le méthacrylate de méthyle, le comonomère est l'acrylate de n-butyle et/ou le styrène, l'agent de transfert étant de préférence un trithiocarbonate, tel que le trithiocarbonate de dibenzyle.

Le procédé de l'invention est un procédé radicalaire contrôlé et vivant, dans la mesure où il a été constaté que :

- la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) en fonction de la conversion des monomères en polymères évolue de manière linéaire et que le logarithme népérien du rapport (M_0/M) (M_0 représentant la concentration initiale en monomère(s) et M représentant la concentration en monomères à un instant donné de la polymérisation) évolue de manière linéaire en fonction du temps ;

- il est possible de réamorcer au moins une partie des chaînes de polymères obtenues par ce procédé par l'ajout d'un monomère, pour fabriquer un bloc greffé au polymère vivant obtenu.

C'est donc tout naturellement que le procédé de l'invention mentionné ci-dessus s'applique à la préparation de copolymères blocs.

Ainsi, l'invention a trait, selon un troisième objet, à un procédé de préparation d'un copolymère bloc comprenant au moins un bloc comprenant des unités méthacrylates issues de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères méthacrylates, dit bloc A, dans lequel le ou lesdits blocs A sont préparés par la mise en œuvre du procédé de préparation du copolymère à base d'unités méthacrylates tel que défini ci-dessus, le copolymère étant ainsi intégré dans le copolymère à blocs sous forme d'un bloc.

Du fait du caractère vivant de ce bloc, l'on peut ainsi accéder à un très grand nombre d'architectures de copolymères à blocs, selon l'ordre d'introduction des monomères constitutifs de chacun des blocs et la nature de l'initiateur et agent de contrôle utilisé.

Ainsi, l'on peut obtenir, conformément à l'invention, des copolymères comprenant au moins un bloc A et au moins un

bloc B, reliés entre eux par une liaison covalente, par un procédé comprenant successivement :

a) une étape de mise en œuvre du procédé tel que défini ci-dessus;

b) une étape d'ajout des monomères constitutifs du bloc B.

Entre les étapes a) et b), il peut être prévu une étape d'élimination des monomères résiduels n'ayant pas réagi lors de l'étape a).

Les monomères constitutifs du bloc B peuvent choisis parmi des monomères méthacrylates différents de ceux utilisés dans le bloc A, comprenant éventuellement des fonctionnalités acide, anhydride, hydroxy, amine, poly(éthylène glycol), poly(oxyde d'éthylène), les monomères acrylates, comprenant éventuellement des fonctionnalités telles que définies ci-dessus, des monomères styréniques et des mélanges de ceux-ci.

Grâce à la mise en œuvre de l'étape a), il est possible d'obtenir des copolymères à blocs présentant un indice de polymolécularité proches de 2, cette caractéristique permettant ainsi d'obtenir des produits à rhéologie améliorée allant dans des applications telles que les lubrifiants, les modifiants de rhéologie pour vernis, les peintures, les revêtements, les dispersants.

Le contrôle de la polymérisation des monomères méthacrylates ouvre la possibilité de préparer des copolymères à haut poids moléculaire, ce qui peut s'avérer bénéfique comme adjuvant de fabrication pour la transformation des thermoplastiques, du polychlorure de vinyle, par exemple.

Les copolymères blocs pouvant être préparés selon l'invention peuvent être des copolymères ternaires (c'est-à-dire comprenant trois blocs), ces copolymères ternaires, pouvant notamment être utilisés en tant qu'additifs

polymériques. Ces copolymères peuvent par exemple jouer le rôle de compatibilisants de matrices de nature différente, et ce grâce à la présence des blocs d'extrémité de nature chimique différente, tout en jouant éventuellement le rôle d'additif choc si le bloc central est choisi dans la famille des élastomères.

L'invention va maintenant être décrite par rapport aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 est un graphique illustrant le taux de conversion en fonction du temps pour différents mélanges (acrylate de n-butyle/méthacrylate de méthyle).

La figure 2 est un graphique illustrant le taux de conversion en fonction du temps pour différents mélanges (styrène/méthacrylate de méthyle).

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE COMPARATIF 1

Cet exemple illustre la polymérisation du méthacrylate de méthyle en solution en présence de trithiocarbonate de dibenzyle (DBTTC).

Dans un réacteur de polymérisation équipé d'un moteur d'agitation à vitesse variable, d'entrées pour l'introduction des réactifs, de piquages pour l'introduction de gaz inertes permettant de chasser l'oxygène, comme l'azote, et de sondes de mesure (par exemple, de température), d'un système de condensation de vapeurs avec reflux, d'une double enveloppe permettant de chauffer/refroidir le contenu du réacteur grâce à la circulation dans celle-ci d'un fluide caloporteur, on introduit 150 g de méthacrylate de méthyle (soit 1,5 moles),

150 g d'acétate de méthoxypropyle (soit 1,14 moles), 0,038 g d'azo-bis-isobutyronitrile (soit 0,231 moles) et 0,658 g de trithiocarbonate de dibenzyle (soit 2,27 mmoles).

Après plusieurs dégazages à l'azote, le milieu réactionnel est porté à 80°C et cette température est maintenue par régulation thermique plusieurs heures. Des prélèvements sont réalisés tout au long de la réaction afin de :

- déterminer la cinétique de polymérisation par gravimétrie (mesure d'extrait sec) ;

- suivre l'évolution de la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) en fonction de la conversion du monomère en polymère.

Au bout de 6h15, une conversion de 56% est atteinte et le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante puis soutiré du réacteur et les monomères et solvants résiduels sont éliminés par évaporation sous vide.

Les masses moléculaires du poly(méthacrylate de méthyle) en équivalent PMMA déterminées par chromatographie par exclusion stérique sont de 147.000 g/mol pour la masse molaire moyenne en nombre (Mn) et de 420.000 g/mol pour la masse molaire moyenne en poids (Mw). L'indice de polymolécularité est de 2,87.

EXEMPLE COMPARATIF 2

Cet exemple illustre la polymérisation de l'acrylate de n-butyle en solution en présence de trithiocarbonate de dibenzyle (DBTTC).

Le mode opératoire est identique à celui cité dans l'exemple 1. On introduit 150 g d'acrylate de n-butyle (soit 1,17 moles), 150 g d'acétate de méthoxypropyle (soit 1,13 moles), 0,038 g d'azo-bis-isobutyronitrile (soit 0,231 moles) et 0,659 g de trithiocarbonate de dibenzyle (soit 2,27 mmoles).

Au bout de 4h15, une conversion de 93% est atteinte et le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante puis soutiré du réacteur et les monomères et solvants résiduels sont éliminés par évaporation sous vide.

Les masses moléculaires du poly(acrylate de n-butyle) en équivalent polystyrène déterminées par chromatographie par exclusion stérique sont de 36.000 g/mol pour la masse molaire moyenne en nombre (Mn) et de 53.000 g/mol pour la masse molaire moyenne en poids (Mw). L'indice de polymolécularité est de 1,55.

EXEMPLE COMPARATIF 3

Cet exemple illustre la polymérisation du styrène en masse en présence de trithiocarbonate de dibenzyle (DBTTC).

Le mode opératoire est identique à celui cité dans l'exemple 1. On introduit 300 g de styrène (soit 2,88 moles), 0,0747 g d'azo-bis-isobutyronitrile (soit 0,455 moles) et 1,32 g de trithiocarbonate de dibenzyle (soit 4,54 mmoles).

Au bout de 6h15, une conversion de 21% est atteinte et le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante puis soutiré du réacteur et les monomères et solvants résiduels sont éliminés par évaporation sous vide.

Les masses moléculaires du poly(styrène) en équivalent polystyrène déterminées par chromatographie par exclusion stérique sont de 11300 g/mol pour la masse molaire moyenne en nombre (Mn) et de 16 000 g/mol pour la masse molaire moyenne en poids (Mw). L'indice de polymolécularité est de 1,41.

EXEMPLE 4 SELON L'INVENTION

Cet exemple illustre, conformément à l'invention, la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence de trithiocarbonate de dibenzyle (DBTTC) et d'acrylate de n-butyle.

Le mode opératoire est identique à celui cité dans l'exemple 1. On introduit Xg de méthacrylate de méthyle et Yg d'acrylate de n-butyle (tels que X+Y=150g), 150 g d'acétate de méthoxypropyle (soit 1,14 moles), 0,038 g d'azo-bis-isobutyronitrile (soit 0,233 mmoles) et 0,661 g de trithiocarbonate de dibenzyle (soit 2,28 mmoles).

En fin de réaction, le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante puis soutiré du réacteur et les monomères et solvants résiduels sont éliminés par évaporation sous vide. La figure 1 illustre l'évolution de la conversion avec le temps selon le type de mélange.

Les masses moléculaires des polymères ainsi obtenus, en fonction du rapport (acrylate de n-butyle/méthacrylate de méthyle), en équivalent polyméthacrylate de méthyle déterminées par chromatographie d'exclusion stérique sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

| N° exemple | 2 | 4-a | 4-b | 4-c | 1 |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Rapport BA/MMA | BA/MMA 100:0 | BA/MMA 50:50 | BA/MMA 25:75 | BA/MMA 10:90 | BA/MMA 0:100 |
| Masse moléculaire en nombre (Mn) | 36.000 | 28.000 | 36.000 | 65.500 | 147.000 |
| Masse moléculaire en masse (Mw) | 53.500 | 51.000 | 78.000 | 148.000 | 421.000 |
| Mw/Mn | 1,5 | 1,8 | 2,2 | 2,3 | 2,9 |
| Conversion | 0,93 | 0,51 | 0,47 | 0,49 | 0,56 |
| Temps (en min) | 258 | 400 | 383 | 300 | 373 |

A durée de polymérisation sensiblement égale, on observe ainsi une diminution de l'indice de polymolécularité pour les exemples selon l'invention, lorsque la quantité d'acrylate de n-butyle augmente.

EXEMPLE 5 SELON L'INVENTION

Cet exemple illustre, conformément à l'invention, la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence de trithiocarbonate de dibenzyle (DBTTC) et de styrène.

Le mode opératoire est identique à celui cité dans l'exemple 1. On introduit Xg de méthacrylate de méthyle et Yg de styrène (tels que X+Y=300), 0,075 g d'azo-bis-isobutyronitrile (soit 0,456 mmoles) et 1,321 g de trithiocarbonate de dibenzyle (soit 4,55 mmoles).

En fin de réaction, le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante puis soutiré du réacteur et les monomères et solvants résiduels sont éliminés par évaporation sous vide. La figure 2 illustre l'évolution de la conversion avec le temps selon le type de mélange.

Les masses moléculaires des polymères ainsi obtenus, en fonction du rapport (styrène/méthacrylate de méthyle), en équivalent polyméthacrylate de méthyle déterminées par chromatographie d'exclusion stérique sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

| N° exemple | 3 | 5-a | 5-b | 5-c | 1 |
|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Rapport S/MMA | S/MMA 100:0 | S/MMA 50:50 | S/MMA 25:75 | S/MMA 10:90 | S/MMA 0:100 |
| Masse moléculaire en nombre (Mn) | 11.300 | 16.900 | 28.200 | 45.900 | 147.000 |
| Masse moléculaire en masse (Mw) | 16.000 | 30.000 | 52.000 | 89.000 | 42.1000 |
| Mw/Mn | 1,41 | 1,78 | 1,84 | 1,93 | 2,86 |
| Conversion | 0,21 | 0,25 | 0,34 | 0,44 | 0,56 |
| Temps (en min) | 435 | 460 | 450 | 375 | 373 |

A durée de polymérisation sensiblement égale, on observe une diminution de l'indice de polymolécularité pour les exemples selon l'invention, lorsque la quantité de styrène augmente.

méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tel que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates de sel d'amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(méthacryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle.

5. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les monomères styréniques sont choisis parmi le styrène et/ou les styrènes substitués notamment l' α -méthylstyrène, le styrène sulfonate de sodium, le bromo-styrène.

6. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les monomères acryliques sont choisis parmi l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tel que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tel que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-

polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d' aminoalkyle tel que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates de sel d' amines tels que le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]triméthylammonium ou le chlorure ou le sulfate de [2-(acryloyloxy)éthyl]diméthylbenzylammonium, les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d' alkylèneglycol.

7. Procédé de préparation selon l' une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l' agent de transfert est ajouté en une quantité allant de 0,1% à 20% en masse par rapport à la masse de monomère(s), préférentiellement de 0,1% à 15% et encore plus préférentiellement de 0,25% à 10%.

8. Procédé de préparation d' un copolymère bloc comprenant au moins un bloc comprenant des unités méthacrylates issues de la polymérisation d' un ou plusieurs monomères méthacrylates, dit bloc A, dans lequel le ou lesdits blocs A sont préparés par la mise en œuvre du procédé tel que défini selon l' une quelconque des revendications 1 à 7.

9. Copolymères susceptibles d' être obtenus selon l' une quelconque des revendications 1 à 8.

10. Copolymère selon la revendication 9 , dans lequel le monomère méthacrylate est le méthacrylate de méthyle, le comonomère est l' acrylate de n-butyle et l' agent de transfert est de préférence le trithiocarbonate de dibenzyle.

11. Copolymère selon la revendication 9 , dans lequel le monomère est le méthacrylate de méthyle, le comonomère est le styrène et l' agent de transfert est de préférence le trithiocarbonate de dibenzyle.

12. Utilisation des copolymères des revendication 9 à 11 comme adjuvants de fabrication pour la transformation des

thermoplastiques, tel que le polychlorure de vinyle, par exemple.

13. Utilisation des copolymères blocs des revendication 9 à 11 comme additifs polymériques, tels que compatibilisants de matrices de nature différente et/ou additifs choc.

**COPOLYMERES A BASE D'UNITES METHACRYLATES, LEUR
PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS**

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

L'invention a trait à un procédé de préparation d'un copolymère comprenant un squelette à base d'unités méthacrylates comprenant une étape de polymérisation d'un ou plusieurs monomères méthacrylates précurseurs desdites unités en présence :

- d'un amorceur de polymérisation ;
- d'au moins un agent de transfert du type « RAFT » susceptible de générer un radical primaire ; et
- d'au moins un comonomère choisi notamment parmi les monomères styréniques, les monomères acrylates.

L'invention concerne également les copolymères susceptibles d'être obtenus selon ce procédé, notamment les copolymères blocs et leurs utilisations comme additifs de matières plastiques.

**COPOLYMERES A BASE D'UNITES METHACRYLATES, LEUR PROCÉDE DE
PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée d'un ou plusieurs monomères méthacrylates en présence d'au moins un comonomère et d'au moins un agent de transfert particuliers.

Le domaine général de l'invention est donc celui de la polymérisation radicalaire contrôlée.

La polymérisation radicalaire contrôlée, grâce à l'utilisation d'agents de transfert, permet de réduire les réactions de désactivation de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier l'étape de terminaison, réactions qui, dans la polymérisation radicalaire classique, interrompent la croissance de la chaîne polymérique de façon irréversible et sans contrôle.

Afin de diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé de bloquer de façon transitoire et réversible, l'espèce radicalaire en croissance, en formant des espèces dites « radicaux intermédiaires » stables. Cela permet ainsi de redémarrer la polymérisation et d'obtenir une alternance entre des périodes de croissance des espèces radicalaires actives et des périodes d'arrêt de croissance pendant lesquelles ces espèces radicalaires sont dormantes. Cette alternance conduit à une augmentation progressive de la masse moléculaire moyenne en fonction de l'avancement de la réaction de polymérisation, laquelle se déroule, de ce fait, de manière contrôlée. Ce contrôle se traduit souvent par une distribution de masses moléculaires du polymère plus étroite (et donc un indice de polymolécularité plus faible) qu'en

polymérisation radicalaire classique. Cela permet également de synthétiser des copolymères à blocs en réactivant la polymérisation avec un nouveau monomère à partir d'une espèce polymère dormante.

Un type particulier de polymérisation radicalaire contrôlée est la polymérisation dite « RAFT » (correspondant à la terminologie anglo-saxonne « Reversible Addition Fragmentation Transfer ») qui utilise notamment des composés soufrés comme agents de transfert pour donner des polymères présentant une architecture contrôlée, notamment au niveau de l'indice de polymolécularité.

De tels agents de transfert sont par exemple décrits dans US 6.512.081, WO 98/01478, WO 99/31144, EP 825.247.

La polymérisation dite « RAFT » permet d'obtenir des polymères d'indice de polymolécularité ou polydispersité significativement inférieur à celui obtenu pour des polymères obtenus par un procédé de polymérisation radicalaire classique (sans agent de transfert de chaîne « RAFT »)

Ce type de polymérisation a notamment déjà été mis en œuvre pour élaborer

des homopolymères comprenant des unités méthacrylates tel que du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) avec un agent de transfert de type dithiobenzoate générant un radical secondaire ou tertiaire, les agents générant des radicaux tertiaires étant préférés (cf *Macromolecules*, 2005, 38-3129-3140 ; *Macromolecules*, 2003, 36-2256-2272) ou Exemples 19 et 20 de WO 98/01478

des polymères styréniques, tels que du PS, préparé en présence d'un agent de transfert primaire, le trithiocarbonate de dibenzyle (DBTTC) dans l'exemple 23 de WO 98/01478 ; ou en présence d'un agent RAFT secondaire, le 1-phényléthyl phényldithioacétate (cf *Journal of Polymer Science*, part A, , vol 42, 6248-6258 (2004) qui décrit aussi

Figure 1

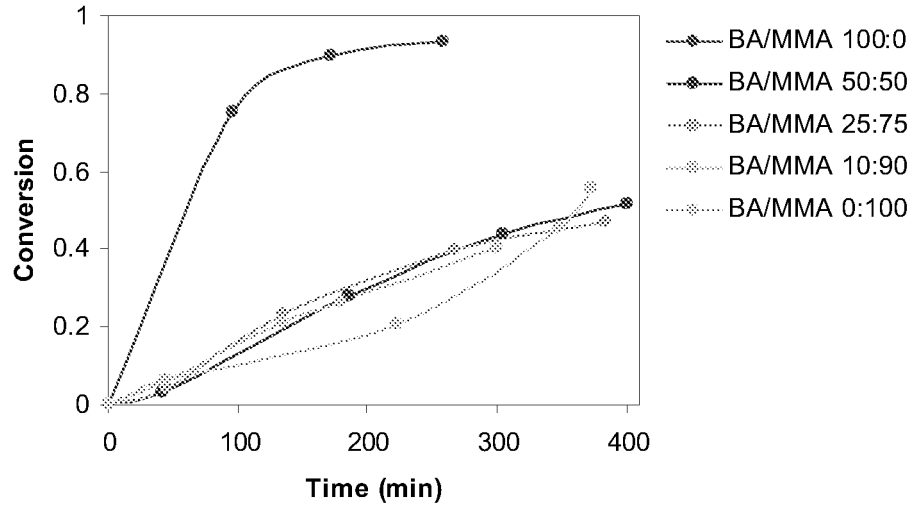


Figure 2

