

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 889 703**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **05 08469**

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 F 2/38 (2006.01), C 08 F 293/00, 220/10, B 82 B
1/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.08.05.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.02.07 Bulletin 07/07.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : GUERRET OLIVIER.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 PROCÉDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU POLYMERIQUE COMPRENANT UN COPOLYMERE
MULTIBLOC OBTENU PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLÉE.

⑤7 L'invention a trait à un procédé de préparation d'un
matériau polymérique comprenant un copolymère multibloc
comprenant n blocs, n étant un entier supérieur ou égal à 2,
ledit procédé comprenant au moins un cycle d'étapes
comprenant:

a) une étape de synthèse d'un bloc par polymérisation
radicalaire contrôlée d'un ou plusieurs monomères polymé-
risables par voie radicalaire;

b) une étape de polymérisation desdits monomères non
convertis au cours de l'étape a) en un polymère présentant
une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à la
masse moléculaire moyenne en nombre dudit bloc;

ledit cycle d'étapes étant réalisé au moins pour les (n-1)
premiers blocs.

FR 2 889 703 - A1



**PROCEDE DE PREPARATION D'UN MATERIAU POLYMERIQUE
COMPRENANT UN COPOLYMERE MULTIBLOC OBTENU PAR
POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de préparation d'un matériau polymérique comprenant un copolymère multibloc obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée.

La présente invention a trait également à un matériau polymérique nanostructurant et nanostructuré utilisable en tant que matériau thermoplastique ou en tant qu'additif renforçateurs ou additif rhéologique de matrices hôtes, ce matériau pouvant trouver son application dans la fabrication de pièces transparentes ayant des propriétés mécaniques améliorées.

20

Le domaine général de l'invention est donc celui des matériaux polymériques, et plus particulièrement des matériaux polymériques nanostructurés.

25

Les matériaux polymériques nanostructurés sont des matériaux organisés en domaines dont les dimensions sont inférieures à 100 nm. De tels matériaux présentent l'intérêt de rester transparents et, en cas d'introduction dudit matériau dans une matrice hôte, de ne pas perturber les propriétés de celles-ci.

30

ETAT DE LA TECHNIQUE

Les domaines nanostructurés peuvent être produits par des particules de polymères dispersées dans un autre polymère constituant une matrice hôte, lesdites particules présentant une taille définissant la taille des domaines. Ces particules sont obtenues par un procédé de polymérisation en émulsion. Cependant, il se trouve qu'il est difficile, à l'échelle industrielle, d'obtenir, à ce jour, par ce procédé des particules de telles tailles du fait de l'instabilité des émulsions. De plus, la distribution des particules est fortement conditionnée par l'étape de mélangeage, qui, si elle n'est pas opérée avec minutie, risque d'entraver les propriétés physico-chimiques finales.

Pour obtenir des distributions nanométriques d'un polymère dans une matrice hôte, certains auteurs ont mis à profit le concept de l'auto-organisation des copolymères à blocs. Ainsi, si un copolymère à blocs A-B est mélangé avec un polymère C compatible avec le bloc B, le mélange résultant s'organise en raison des répulsions entre le bloc A et le mélange du bloc B avec le bloc C. Ces répulsions ont lieu à l'échelle des chaînes de polymères, ce qui conduit à des organisations à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres.

L'intérêt de cette approche de fabrication de matériaux nanostructurés tient au fait que le mélange s'organise de manière thermodynamiquement

stable, ce qui rend la fabrication bien moins dépendante du procédé de mélangeage.

Les copolymères à blocs sont généralement obtenues par des techniques de polymérisation dites vivantes, c'est-à-dire des techniques où les réactions de terminaison tendent à être limitées, de façon à ce que les chaînes de polymères continuent à croître tant qu'il reste des monomères à disposition.

Deux grandes voies de synthèse de polymérisation vivante prédominent :

-la polymérisation anionique, dédiée à la synthèse de copolymères à partir de monomères éthyléniques comportant un ou plusieurs substituants électroattracteurs, tels qu'un copolymère du type polystyrène-butadiène ;

-la polymérisation cationique, dédiée à la synthèse de copolymères à partir de monomères éthyléniques comportant un ou plusieurs substituants électrodonneurs, tels les copolymères du type polyéthers.

Toutefois, ces deux voies de synthèse sont dépendantes, comme il ressort des paragraphes ci-dessus, de la nature des monomères et limitent donc la variété des monomères utilisables dans les blocs des copolymères et donc les champs d'application de ces voies de synthèse pour fabriquer des matériaux nanostructurés et, par suite, des matériaux obtenus.

Depuis une vingtaine d'années, les scientifiques ont travaillé à élargir les possibilités de synthèse de copolymères à blocs en développant une

nouvelle voie de synthèse, qui est la polymérisation radicalaire, plus particulièrement la polymérisation radicalaire contrôlée (connue sous l'abréviation PRC).

5 Plusieurs types de polymérisation radicalaire contrôlée existent selon la nature de l'agent de contrôle utilisée :

 - le type utilisant comme agent de contrôle
10 des nitroxides et, par exemple, comme initiateur des alcoxyamines, connu sous l'abréviation SFRP (correspondant à la terminologie anglaise « Stable free radical polymerization ») ;

 - le type utilisant comme agent de contrôle
15 des complexes métalliques et, par exemple, comme initiateur des composés halogénés, connu sous l'abréviation ATRP (correspondant à la terminologie anglaise « Atom Transfer Radical Polymerization ») ;

 - le type utilisant des composés soufrés
20 comme agent de contrôle (remplissant également le rôle d'initiateurs) tels que des dithioesters, des trithiocarbamates, des xanthates, des dithiocarbamates, connu sous l'abréviation RAFT (correspondant à la terminologie anglaise « Reversible Addition
25 Fragmentation Transfer »).

 Le rôle de l'agent de contrôle est de
ralentir les réactions de terminaison biradicalaire, de
manière à privilégier la croissance des chaînes par
30 addition sur du monomère libre. Cependant, lorsque l'on
essaie de pousser ces polymérisations vers de hautes

conversions, les réactions de terminaison ont nécessairement lieu. En diminuant progressivement le rapport entre chaînes propageantes et agent de contrôle, cela ralentit de manière considérable les cinétiques de polymérisation.

Ainsi, avec la technique SFRP ou ATRP, pour aller au-delà d'un taux de conversion de 90%, il faut généralement attendre plus de 24 heures.

Il ressort ainsi aisément, que la polymérisation radicalaire contrôlée, bien que permettant la réalisation de polymères de nature chimique plus large par rapport aux polymérisations ioniques, présente de sérieuses limitations pour la synthèse de copolymères à blocs en milieu industriel.

Pour surmonter ces limitations, il est par exemple possible d'arrêter la polymérisation d'un bloc à un taux de conversion choisi et d'éliminer, par exemple, par évaporation, la quantité résiduelle de monomères, avant la synthèse du bloc subséquent devant se rattacher au bloc précédent. L'étape d'élimination de la quantité résiduelle de monomères est une étape lourde, dans la mesure où elle se déroule en milieu visqueux et nécessite, de ce fait, d'avoir recours soit à des équipements industriels onéreux (tels qu'une extrudeuse) ou soit à des temps de distillation rédhibitoires dans le milieu industriel.

Pour surmonter les limitations mentionnées ci-dessus, il est également envisageable de conduire la polymérisation du bloc subséquent en présence des monomères non convertis dans le bloc précédent et d'assurer une élimination des monomères résiduels à

l'issue de la synthèse du copolymère à blocs. Cette alternative engendre toutefois une pollution du bloc subséquent avec les monomères du bloc précédent, ce qui conduit à un bloc subséquent présentant une dénaturation de ses propriétés, en particulier les propriétés physico-chimiques, par rapport à un bloc « pur », c'est-à-dire ne comprenant pas de monomères autres que ceux devant le constituer. Ainsi, lorsque l'on souhaite associer un premier bloc (dit bloc A, comprenant des monomères M_1) de basse température de transition vitreuse (Tg_1) à un second bloc (dit bloc B, comprenant des monomères M_2) de haute température de transition vitreuse (Tg_2), la température de transition vitreuse du second bloc est régie par la loi de Fox définie par l'équation suivante :

$$1/Tg(B) = x(M_1)/Tg_1 + x(M_2)/Tg_2$$

dans laquelle :

- $x(M_1)$ et $x(M_2)$ représentent respectivement la fraction volumique de M_1 et la fraction volumique de M_2 avec $x(M_1) + x(M_2) = 1$;
- Tg_1 correspond à la température de transition vitreuse du premier bloc ;
- Tg_2 correspond à la température de transition vitreuse du second bloc.

On peut ainsi aisément constater que la température de transition vitreuse du second bloc se trouve affectée par la présence de monomères issus du premier bloc. Il en découle ainsi une dégradation des

propriétés physico-chimiques et mécaniques par rapport à ce que l'on pourrait attendre d'un polymère dibloc pur.

5 Ainsi, les procédés de préparation connus de copolymères à blocs (ou multibloc) par polymérisation radicalaire contrôlée présentent tous l'un ou plusieurs des inconvénients suivants :

10 - ils nécessitent des étapes de traitement lourdes pour éliminer ou réduire entre les étapes de synthèse de chaque bloc, les monomères résiduels ;

 - ils entraînent une pollution des blocs par les monomères constitutifs des blocs antérieurs, ce qui engendre une modification des propriétés physico-
15 chimiques et mécaniques, des copolymères multibloc résultant par rapport à ce que l'on pourrait s'attendre avec un copolymère multibloc pur.

 Les inventeurs se sont donc fixé comme
20 objectif de mettre au point un procédé de préparation d'un matériau polymérique comprenant un copolymère multibloc ne présentant pas les inconvénients des procédés de l'art antérieur mentionnés ci-dessus.

 Ils ont ainsi découvert, de manière surprenante, qu'en
25 réalisant une étape particulière après l'étape de réalisation des blocs, il était possible de surmonter les inconvénients ci-dessus mentionnés.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

 L'invention a trait ainsi, selon un premier
30 objet, à un procédé de préparation d'un matériau polymérique comprenant un copolymère multiblocs

comprenant n blocs, n étant un entier supérieur ou égal à 2, ledit procédé comprenant au moins un cycle d'étapes comprenant :

5 a) une étape de synthèse d'un bloc par polymérisation radicalaire contrôlée d'un ou plusieurs monomères polymérisables par voie radicalaire ;

 b) une étape de polymérisation des monomères non convertis au cours de l'étape a) en un polymère présentant une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à la masse moléculaire moyenne en nombre dudit bloc ;

10 ledit cycle d'étapes étant réalisé au moins pour les $(n-1)$ premiers blocs.

15 Avantageusement, le cycle d'étapes est réalisé pour les n blocs.

 Ainsi, grâce à l'étape b) de polymérisation, les monomères non convertis au cours de chaque étape a) sont transformés en un polymère présentant une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à la masse moléculaire moyenne en nombre dudit bloc, de nature chimique identique audit bloc. Le polymère produit est ainsi compatible avec le bloc

20 réalisé précédemment.

 Par « polymère compatible avec le bloc », on entend un polymère susceptible d'interagir avec ledit bloc, de sorte à être miscible dans ledit bloc.

 Ainsi, on s'affranchit de l'étape

30 d'élimination des monomères résiduels et du risque de polluer les blocs subséquents. A l'issue du procédé de

l'invention, on obtient ainsi un matériau polymérique nanostructuré et nanostructurant présentant des propriétés physico-chimiques et mécaniques, telles que la température de transition vitreuse, inhérentes à chaque bloc, non altérées par rapport à celles d'un bloc pur.

Ce procédé s'avère être également un procédé de mise en œuvre facile et peu onéreux et donc très avantageux pour être utilisé en milieu industriel.

10

En d'autres termes, le procédé de préparation de l'invention comprend successivement :

- une étape de préparation d'un premier bloc à partir d'un ou plusieurs monomères par polymérisation radicalaire contrôlée ;

- une étape de polymérisation des monomères non convertis au cours de l'étape précédente en un polymère de nature chimique identique au premier bloc mais de masse moyenne moléculaire en nombre inférieur à la masse moyenne moléculaire en nombre du premier bloc ;

- une étape d'introduction d'un second monomère ou mélange de monomères, différent du monomère ou mélange de monomères ayant servi à la réalisation du premier bloc ;

- une étape de polymérisation du second monomère ou mélange de monomères pour former le second bloc ;

- une étape de polymérisation des monomères non convertis au cours de l'étape précédente en un polymère de nature chimique identique au second bloc

mais de masse moyenne moléculaire en nombre inférieure à la masse moyenne moléculaire en nombre du second bloc et ainsi de suite, jusqu'au nombre de blocs souhaité pour le copolymère, étant étendu que les troisième, ..., 5 nième blocs pourront être de nature identique ou différente de celle des premier et second blocs.

Bien que l'invention concerne un procédé de préparation d'un matériau polymérique comprenant un 10 copolymère multibloc, elle s'applique tout particulièrement à la préparation d'un matériau polymérique comprenant un copolymère comprenant au moins un bloc A et au moins un bloc B.

La demande concerne donc également un 15 procédé de préparation d'un matériau polymérique comprenant un copolymère comprenant au moins un bloc A et au moins un bloc B, ledit procédé comprenant successivement :

1) une étape de polymérisation d'un ou 20 plusieurs monomères polymérisables par voie radicalaire par polymérisation radicalaire contrôlée, pour former le bloc A ;

2) une étape de polymérisation du ou des 25 monomères résiduels non convertis au cours de l'étape 1), pour former un polymère de nature chimique identique au bloc A mais de masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à celle du bloc A et, généralement, d'indice de polydispersité supérieur à celui du bloc A;

3) une étape d'ajout au milieu résultant 30 des étapes 1) et 2) précédentes d'un ou plusieurs

monomères polymérisables par voie radicalaire
précurseurs du bloc B;

4) une étape de polymérisation du ou
desdits monomères précurseurs du bloc B par
5 polymérisation radicalaire contrôlée, ledit bloc B
étant lié au bloc A par liaison covalente ;

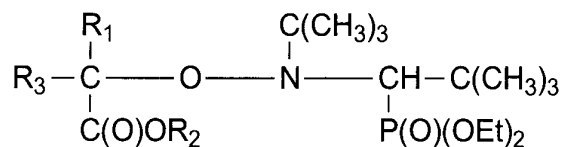
5) éventuellement une étape de
polymérisation du ou des monomères résiduels non
convertis au cours de l'étape 4), pour former un
10 polymère de nature chimique identique au bloc B mais de
masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à celle
du bloc B et, généralement, d'indice de polydispersité
supérieur à celui du bloc B.

Il est entendu que l'invention s'applique
15 non seulement à la synthèse de copolymères diblocs,
mais également de copolymères triblocs, de copolymères
multibranches, etc...

La synthèse des blocs des copolymères
20 multiblocs de l'invention est réalisée par
polymérisation radicalaire contrôlée à une température
appropriée au type de PRC choisi (selon qu'il s'agit de
la SFRP, ATRP ou RAFT) et au type de monomères choisi.

Avantageusement, la technique de
25 polymérisation radicalaire utilisée pour chaque étape
a) ou pour les étapes 1) et 4) est la polymérisation
SFRP réalisée, de préférence, en présence d'au moins
une alcoxyamine, ce type de composé assurant, à la
fois, le rôle d'agent initiateur et d'agent de
30 contrôle.

Des alcoxyamines utilisées avantageusement selon l'invention peuvent être choisies parmi les monoalcoxyamines de formule (I) :



5

(I)

dans laquelle :

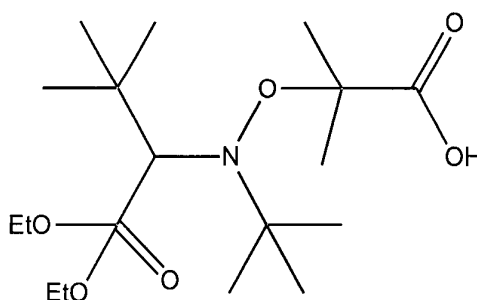
* R₁ et R₃, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3 ;

10

* R₂ représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH₄⁺, NBU₄⁺, NHBu₃⁺, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un groupe phényle.

15

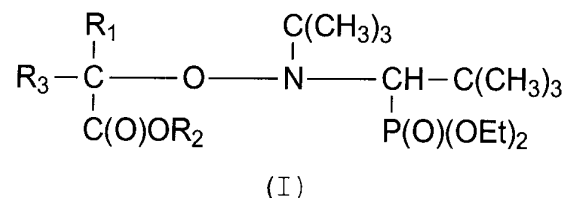
Un exemple particulier de monoalcoxyamine est celle répondant à la formule suivante :



20

Des alcoxyamines pouvant être utilisées avantageusement selon l'invention peuvent être également des polyalcoxyamines issues d'un procédé

consistant à faire réagir une ou plusieurs alcoxyamines de formule (I) suivante :

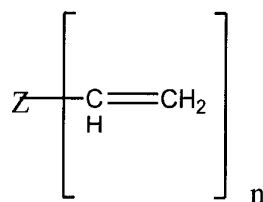


5 dans laquelle :

* R₁ et R₃, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3 ;

10 * R₂ représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un groupe phényle, un métal alcalin tel que Li, Na, K, un ion ammonium tel que NH₄⁺, NHBu₃⁺ ; de préférence R₁ étant CH₃ et R₂ étant H ;

15 avec au moins un composé polyinsaturé de formule (II) :



(II)

20 dans laquelle Z représente un groupement aryle ou un groupe de formule Z₁-[X-C(O)]_n, dans laquelle Z₁ représente une structure polyfonctionnelle provenant par exemple d'un composé du type polyol, X est un atome d'oxygène, un atome d'azote porteur d'un groupement
 25 carboné ou un atome d'oxygène, un atome de soufre et n est un nombre entier supérieur ou égal à 2,

en présence ou non de solvant(s), de préférence choisi(s) parmi les alcools comme l'éthanol, les solvants aromatiques, les solvants chlorés, les éthers et les solvants polaires aprotiques,

5 à une température allant, en général, de 0 à 90°C, de préférence de 25 à 80°C,

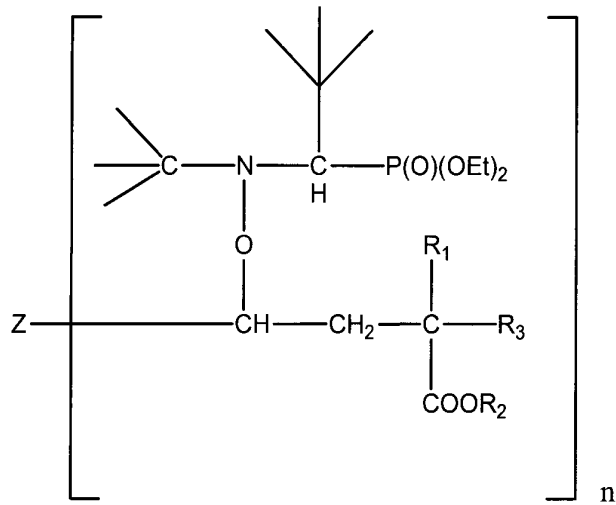
le ratio molaire entre monalcoxyamine(s) de formule (I) et composé(s) polyinsaturé(s) de formule (II) allant de 1,5 à 1,5n, de préférence, de n à 1,25
10 n,

cette étape étant éventuellement suivie par une étape d'évaporation du ou des éventuels solvants.

Le composé polyinsaturé de formule (II) peut être choisi parmi les vinylbenzènes
15 polyfonctionnels (Z étant alors un groupe aryle) ou parmi les dérivés acryliques polyfonctionnels (Z étant alors un groupe de formule $Z_1-[X-C(O)]_n$). De préférence, le composé polyinsaturé est le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'éthylène glycol diacrylate, le 1,3-
20 butanediol diacrylate, le 1,4-butanediol diacrylate, le 1,6-hexanediol diacrylate, le néopentyl glycol diacrylate, le cyclohexane diméthanol diacrylate, le diéthylène glycol diacrylate, le triéthylène glycol diacrylate, le tétraéthylène glycol diacrylate, le
25 dipropylèneglycol diacrylate, le tripropylèneglycol diacrylate, les polyéthylène glycol diacrylates (commercialisés par Sartomer sous les dénominations SR259, SR344, SR610), les hexanediol diacrylates alcoylés (commercialisés par Sartomer sous les
30 dénominations CD561, CD564, CD560), le bisphénol-A diacrylate, les bisphénol-A diacrylate éthoxylés

(commercialisés par Sartomer sous les dénominations SR 349, SR601, SR602, CD9038), le triméthylolpropane triacrylate, le pentaérythritol triacrylate, le tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate triacrylate, les
5 triméthylolpropane triacrylate éthoxylés (commercialisés par Sartomer sous les dénominations SR454, SR499, SR502, SR9035, SR415), le glycéryl triacrylate propoxylé (commercialisé par Sartomer sous la dénomination SR9020), les
10 triméthylolpropane triacrylate propoxylés (commercialisés par Sartomer sous les dénominations SR492 et CD501), le pentaérythritol tétraacrylate, le di-triméthylolpropane tétraacrylate, le pentaérythritol tétraacrylate éthoxylé (commercialisé par Sartomer sous la dénomination
15 SR494), le dipentaérythritol pentacrylate, les caprolactones modifiées dipentaérythritol hexaacrylate (commercialisés par Sartomer sous les dénominations Kayarad DCPA20 et DCPA60), le dipentaérythritol polyacrylate (commercialisé par UCB Chemicals sous la
20 dénomination DPHPA).

Les polyalcoxyamines ainsi produites répondent à la formule (III) suivante :

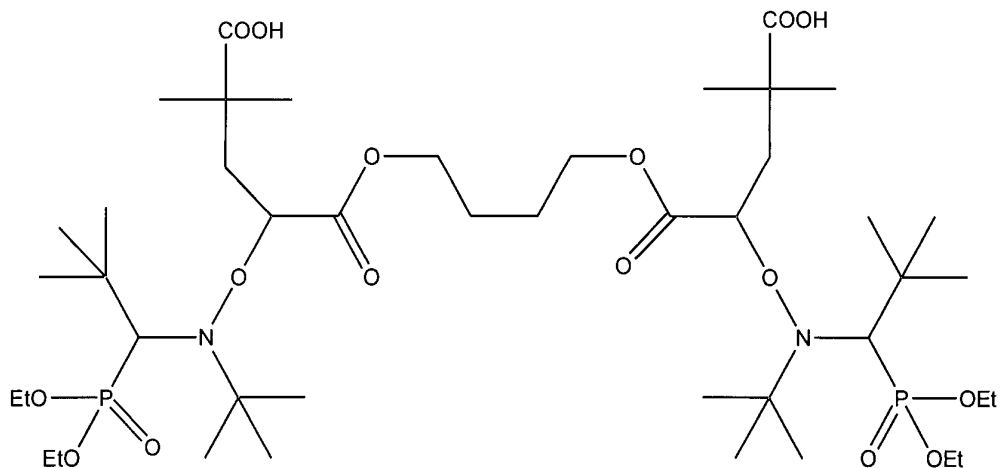


(III)

dans laquelle n , R_1 , R_2 et R_3 , Z ont les mêmes significations que celles données ci-dessus.

5

Un exemple particulier de polyalcoxyamine conforme à la définition générale donnée ci-dessus est la polyalcoxyamine répondant à la formule suivante :



10

Sans que la demanderesse soit tenue à une quelconque explication, elle pense que, dans le cas où la polymérisation se déroule en émulsion, les alcoxyamines de formule (I) et/ou les polyalcoxyamines de formule (III) jouent à la fois le rôle d'agent initiateur (et agent de contrôle) et d'agent émulsifiant; ainsi, les propriétés tensioactives des alcoxyamines hydrosolubles de formule (I) et/ou polyalcoxyamines de formule (III) permettent de modérer, voire même d'éviter l'emploi d'autres tensioactifs.

En particulier, les alcoxyamines de formule (I) et/ou les polyalcoxyamines de formule (III) sont hydrosolubles.

Par alcoxyamine hydrosoluble ou polyalcoxyamine hydrosoluble au sens de la présente invention, on entend toute alcoxyamine de formule (I) ou polyalcoxyamine de formule (III) dont la solubilité en phase eau ou (eau/composé miscible à l'eau) est d'au moins 1 g/l à 25 °C.

L'alcoxyamine ou polyalcoxyamine peut être introduite dans le milieu de polymérisation (c'est-à-dire au cours de chaque étape a) ou des étapes 1) et 4)) à raison de 0,01% à 10%, de préférence 0,1 à 5%, en masse par rapport à la masse de monomère(s).

Par monomère, on entend tout monomère polymérisable ou copolymérisable par voie radicalaire. Le terme monomère recouvre bien entendu les mélanges de plusieurs monomères.

Les monomères utilisés pour la réalisation des blocs peuvent être choisis parmi les monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire, tels que les monomères vinyliques, vinylidéniques, diéniques et oléfiniques, allyliques, acryliques, méthacryliques, etc.

Les monomères utilisés peuvent notamment être choisis parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l' α -méthylstyrène et le styrène sulfonate de sodium, les diènes tels que le butadiène ou l'isoprène, les monomères acryliques tels que 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 tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tels 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 méthoxypolyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tels 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, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alcényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle, de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle ou de phényle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tels que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels 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 méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tels 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, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le

N-méthylolacrylamide, le chlorure d'acrylamido-propyltriméthylammonium (APTAC), l'acide acrylamido-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ou ses sels, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-
5 méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamido-propyltriméthyl ammonium (MAPTAC), l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la
10 vinylpyrrolidinone, les (alcoxy) 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 butène, l'hexène
15 et le 1-octène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinylidénique, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinylidène, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

20 Il est possible d'ajouter au milieu de polymérisation pour chaque étape a) ou pour les étapes 1) et 4), lorsque la polymérisation se déroule en émulsion, au moins un agent émulsifiant, c'est-à-dire un tensioactif permettant de stabiliser l'émulsion,
25 étant entendu que ledit agent émulsifiant n'est pas une alcoxyamine telle que définie ci-dessus. Tout agent émulsifiant habituel à ce genre d'émulsion peut être utilisé.

30 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,
- 10 - dihexylsulfosuccinate de sodium,
- dioctylsulfosuccinate de sodium,
- bromure de lauryl diméthyl ammonium,
- lauryl amido bétaine,
- perfluoro octyl acétate de potassium.

15 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
20 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).

25 Les étapes de polymérisation pour réaliser les blocs (étapes a) et étapes 1 et 4) sont réalisées à une température appropriée au type de monomères entrant dans la constitution du bloc.

30 Les températures de polymérisation dépendent des monomères constitutifs du bloc. Ainsi, pour initier la polymérisation de monomères acrylates à partir

d'alcoxyamines telles que définies ci-dessus, on choisit avantageusement une température supérieure à 50°C, de préférence inférieure à 130°C, de préférence encore allant de 90°C à 125°C.

5 Pour initier la polymérisation de monomères méthacrylates à partir d'alcoxyamines telles que définies ci-dessus, on choisit avantageusement une température supérieure à 50°C, de préférence inférieure à 200°C, de préférence allant de 90°C à 175°C.

10 Les blocs obtenus conformément au procédé de l'invention présentent généralement une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1000 et 10^6 g/mol et un indice de polydispersité inférieur à 2.

15 Le taux de conversion des monomères ou mélange de monomères constitutifs des blocs dépend généralement du temps de fabrication consacré au bloc et est fixé généralement de manière à obtenir un bloc de masse molaire moyenne en nombre prédéterminée.

20 Selon l'invention, entre deux étapes de préparation de deux blocs adjacents (c'est-à-dire entre deux étapes a) de deux cycles successifs ou entre les étapes 1) et 4)) et éventuellement après l'étape de préparation du dernier bloc (c'est-à-dire le bloc
25 d'extrémité) (correspondant aux étapes a) de deux cycles successifs ou à l'étape 5)), il est prévu une étape de polymérisation du(des) monomère(s) non converti(s) constitutifs du bloc qui vient d'être synthétisé. Cette polymérisation est réalisée, pour chaque étape b) ou
30 pour les étapes 2) et 5), généralement par polymérisation radicalaire dite classique, à savoir par

adjonction au milieu dans lequel vient d'être réalisé le bloc, d'un initiateur de polymérisation radicalaire dit classique choisi, généralement, parmi les composés peroxydes (tels qu'un composé peroxyde de la gamme LuperoxTM, les composés persulfates (tels que le persulfate de sodium, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium), les composés azoïques (tels que le bis-azidoisobutyronitrile, intitulé AiBN, le 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochlorure et les sels métalliques et ammoniacaux de l'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque)), les composés redox (tels que le couple persulfate (de sodium, potassium ou ammonium/vitamine C, le couple persulfate/métabisulfite de sodium ou de potassium, le couple eau oxygénée/sels de l'ion ferreux, le couple hydroperoxyde de tertio-butyle /sulfoxylate de sodium ainsi que toute autre combinaison possible oxydant(s)/réducteur(s)). La température de polymérisation de cette étape (c'est-à-dire pour chaque étape b) ou pour les étapes 2) et 5)) est choisie, de préférence, de sorte à être inférieure d'au moins 20°C à celle de polymérisation du bloc qui vient d'être polymérisé (c'est-à-dire au cours des étapes a) ou des étapes 1) et 4)). Le fait de diminuer la température permet de conserver le bloc précédemment synthétisé sous forme de polymère vivant, sans toutefois continuer la polymérisation de celui-ci.

Le polymère obtenu à l'issue des étapes b) ou des étapes 2) et éventuellement 5) présente une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à celle du bloc synthétisé juste avant et, généralement, également un indice de polydispersité supérieur à celui

du bloc synthétisé juste avant. La condition sur la masse moléculaire moyenne en nombre est essentielle pour que le matériau résultant final (polymère blocs + polymères résultant de la polymérisation des monomères non convertis de chacun des blocs) soit nanostructurant, ces conditions permettant aux polymères produits par polymérisation radicalaire classique de rester compatibles avec les blocs du copolymères blocs produits par polymérisation radicalaire contrôlée.

Pour faciliter l'obtention de cette condition sur la masse moléculaire moyenne en nombre, il peut être avantageux d'ajouter, pour chaque étape b) ou pour les étapes 2) et 5), un agent de transfert (c'est-à-dire un agent apte à réguler la masse moléculaire des chaînes de polymère produites), cet agent de transfert pouvant être choisi parmi :

- les composés soufrés, par exemple des composés mercaptans comprenant au moins 4 atomes de carbone, tels que le butane mercaptan, le dodécyl mercaptan, le terdodécyl mercaptan, des composés disulfures ;

- les composés alcools, par exemple, des phénols encombrés tels que le tertbutyl catéchol, des alcools secondaires tels que le l'isopropanol ;

- les agents de transfert utilisés pour la polymérisation radicalaire du type RAFT, tels que les trithiocarbonates (en particulier le dibenzyltrithiocarbonate), les xanthates, les dithioesters, les dithiocarbamates.

Il peut être également prévu, de sorte que les polymères produits lors de ces étapes présentent des propriétés particulières, d'ajouter, en plus de l'initiateur de polymérisation, des monomères
5 différents de ceux des monomères non convertis.

Ainsi, le procédé de l'invention permet l'obtention d'un matériau polymérique comprenant un copolymère multibloc comprenant n blocs raccordés les
10 uns aux autres par liaison covalente, n étant un entier supérieur ou égal à 2, et pour au moins chacun des (n-1) premiers blocs, des chaînes de polymères formées par des monomères non convertis entrant dans la constitution du bloc correspondant, lesdites chaînes
15 présentant une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à celle du bloc correspondant et, généralement, un indice de polydispersité supérieur à celui du bloc correspondant.

Comme mentionné précédemment, ce procédé
20 est particulièrement adapté à la préparation d'un matériau polymérique comprenant un copolymère dibloc A-B, tel qu'un copolymère (acrylate de n-butyle/méthacrylate de méthyle).

25 Dans ce cas de figure, au fur et à mesure de l'avancement du procédé, on obtient respectivement pour un matériau polymérique comprenant au moins un copolymère dibloc A-B:

- après la première étape, un mélange
30 comprenant des chaînes de polymère réamorçable

préfigurant le bloc A du copolymère à blocs et des monomères non convertis;

- après la seconde étape, un mélange comprenant les chaînes de polymère réamorçables de la première étape et des chaînes de polymère issues de la polymérisation des monomères non convertis de la première étape ;

- après la quatrième étape, un mélange comprenant le copolymère dibloc constitué du bloc A et du bloc B liés entre eux par liaison covalente, des chaînes de polymère issues de la polymérisation des monomères non convertis de la première étape, des monomères non convertis au cours de la quatrième étape;

- après la cinquième étape, un mélange comprenant le copolymère dibloc A-B, des chaînes de polymère issues de la polymérisation des monomères résiduels de la première étape et des chaînes de polymère issues de la polymérisation des monomères non convertis au cours de la quatrième étape.

20

Dans la mesure où la masse moléculaire moyenne en nombre des chaînes de polymère issues de la polymérisation des monomères résiduels de la première étape est inférieure à celle du bloc A, lesdites chaînes sont compatibles avec le bloc A. Les chaînes issues de la cinquième étape, du fait de leur masse moléculaire moyenne en nombre, sont soit compatibles avec le bloc B, soit c'est le bloc B qui est compatible avec ces chaînes.

30

Le procédé de l'invention conduit donc à un matériau nanostructurant et nanostructuré.

Les conditions de mise en œuvre du procédé de préparation d'un matériau polymérique comprenant un copolymère dibloc A-B sont similaires à celles déjà
5 décrites dans la partie générale relative aux matériaux comprenant un copolymère multibloc.

Plus précisément, les conditions opératoires avantageuses ainsi que les caractéristiques
10 avantageuses des produits issus de la première étape (étape 1)) peuvent être les suivantes :

- une polymérisation du type SFRP pour la synthèse du premier bloc, de préférence en utilisant
15 comme initiateur des alcoxyamines ou polyalcoxyamines telles que définies ci-dessus ;

- des monomères utilisés pour la synthèse du premier bloc, choisis parmi les dérivés acryliques et méthacryliques, les dérivés styréniques tels que
20 définis ci-dessus ;

- une température de polymérisation supérieure à 50°C et inférieure à 130°C, de préférence, allant de 90°C à 125°C ;

- une conversion atteinte, de préférence,
25 allant de 60% à 95%, de manière encore préférée allant de 65 à 90% ;

- une masse moléculaire moyenne en nombre du premier bloc allant, de préférence, de 5000 g/mol à 500000 g/mol.

Les conditions opératoires avantageuses de la seconde étape (étape 2)) peuvent être les suivantes :

- l'utilisation pour la polymérisation des monomères non convertis d'initiateurs conventionnels choisis parmi les dérivés azoïques tels que le bis azidoisobutyronitrile (AIBN), les peroxydes de la gamme Luperox™, les couples redox tels qu'un système de Fenton associant le peroxyde d'hydrogène à un métal (Fer ou cuivre) ou tels que le couple persulfate/bisulfite ;

- une température de polymérisation allant de 30°C à 100°C, de préférence, de 50°C à 80°C ;

- la présence d'agents de transfert permettant de réguler la masse moléculaire des chaînes produites lors de cette étape, lesdits agents étant choisis, de préférence, parmi les composés mercaptans possédant au moins 4 atomes de carbone tels que le butane mercaptan, le dodécyl mercaptan, le terdodécyl mercaptan, les disulfures, les phénols encombrés tels que le terbutyl catechol, les alcools secondaires tels que l'isopropanol, les agents de transfert de type RAFT tels que les trithiocarbonates (dont particulièrement le dibenzytrithiocarbonate), les xantates, les dithioesters et les dithiocarbamates ;

- l'ajout de monomères autres que les monomères résiduels dans une proportion de 0 à 10% des monomères convertis lors de cette étape, de préférence de 0 à 5%, ces monomères pouvant être choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs esters ou amides tels que en particulier les esters de

glycidyle, de 2-éthanolamine, de polyéthylène glycol, de 3-propénol, ou en particulier le diméthyl acrylamide. D'autres monomères tels que le butadiène, l'anhydride maléique, l'acétate de vinyle, les
5 monomères porteurs de fonction halogène tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le difluorure de vinylidène, le tétrafluorure de vinyle peuvent être copolymérisés lors de cette étape de synthèse.

10 Le taux de conversion des monomères non convertis peut aller jusqu'à 100%, en une durée de quelques heures (par exemple, une durée de 4 heures).

Les conditions opératoires avantageuses
15 ainsi que les caractéristiques avantageuses des produits issus de la quatrième étape (étape 4)) peuvent être les suivantes :

- des monomères utilisés pour la synthèse du second bloc, choisis parmi les dérivés acryliques et méthacryliques, les dérivés styréniques tels que
20 définis ci-dessus ;

- une température de polymérisation supérieure à 50°C et inférieure à 200°C, de préférence, allant de 90°C à 175°C ;

25 - une conversion atteinte, de préférence, allant de 45% à 95%, de manière encore préférée, allant de 50 à 90%.

La cinquième étape se déroule dans des
30 conditions similaires à celles de la deuxième étape.

A titre d'exemple, un matériau polymérique préparé selon l'invention est un matériau comprenant un copolymère dibloc (polyacrylate de n-butyle-b-polyméthacrylate de méthyle).

5

Le procédé de l'invention peut s'appliquer à des modes de polymérisation en masse, en solvant organique (tel que le toluène), en émulsion, en suspension. Chaque étape du procédé peut être effectuée dans le même réacteur via un procédé par « lots » (ou procédé discontinu), ou dans des réacteurs différents éventuellement selon des procédés semi-continus ou continus.

15

L'invention a également pour objet un matériau polymérique susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci-dessus, comprenant un copolymère multibloc comprenant n blocs raccordés les uns aux autres par liaison covalente, n étant un entier supérieur ou égal à 2, et pour au moins chacun des (n-1) premiers blocs, de préférence, pour chacun des n blocs, des chaînes de polymères formées des monomères résiduels entrant dans la constitution du bloc correspondant, lesdites chaînes présentant une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à celle du bloc correspondant et, généralement, un indice de polydispersité supérieur à celui du bloc correspondant.

25

Ces matériaux bénéficient des propriétés physico-chimiques liées à sa nanostructuration telles que par exemple sa transparence, sa résistance à la fissuration ou sa capacité à encapsuler d'autres corps.

30

Ainsi, un autre objet de l'invention est l'utilisation du matériau tel que défini ci-dessus en tant que matériau thermoplastique.

5 De part ses propriétés de transparence et ses propriétés mécaniques, telles qu'une excellente valeur d'impact, le matériau polymérique selon l'invention trouve donc son application dans le domaine des luminaires, de l'automobile (pour constituer, par
10 exemple, des phares optiques), de la construction, des applications domestiques (pour constituer, par exemple, des points de présentoir). Il peut également trouver application dans le domaine de la cosmétique. On peut préciser que les matériaux de l'invention trouvent leur
15 application dans tous les domaines d'application connus du polyméthacrylate de méthyle.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation du matériau tel que défini ci-dessus
20 comme additif nanostructurant de matrices polymères. De telles matrices sont par exemple les polymères thermoplastiques (polystyrène, polyméthacrylate de méthyle, polycarbonate, polychlorure de vinyle, polychlorure de vinylidène, polyamides, polypropylène,
25 polyéthylène, ...), les polymères thermodurcissables (poly époxydes, poly uréthanes, polyesters insaturés...), les matrices réticulées (telles que les caoutchoucs, les polyéthylènes, les résines styrène - butadiène réticulées) et leurs mélanges. Les additifs
30 nanostructurants ou nanostructurés permettent de

conférer à ces matrices des propriétés d'usage améliorées.

Enfin, un autre objet de l'invention est
5 l'utilisation du matériau tel que défini ci-dessus
comme additif renforçateur et/ou rhéoplastifiant de
matrices polymères. Il trouve donc, en tant qu'additif,
son application dans le domaine de l'aéronautique, de
l'électricité, de l'électronique, des adhésifs
10 thermostrostructuraux, de l'équipement sportif, des
revêtements. Par rapport à des copolymères à blocs
purs, la présence dans ce matériau de chaînes de bas
poids moléculaires va induire une meilleure fluidité
lors des étapes de transformation de ces matrices hôtes
15 telles que l'injection et le thermoformage..

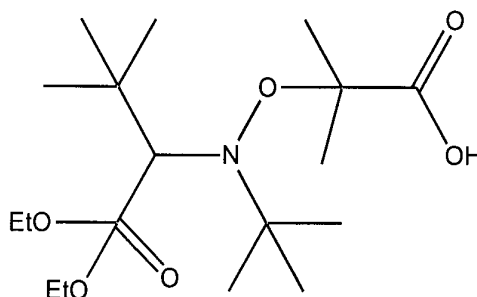
BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

- La figure 1 représente une photographie
obtenue par microscopie à force atomique d'un matériau
de l'exemple 3 ;
20
- La figure 2 représente une photographie
obtenue par microscopie à force atomique d'un matériau
de l'exemple 4 ;
- 25 - La figure 3 représente une photographie
obtenue par microscopie à force atomique d'un matériau
de l'exemple 6.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Pour la mise en œuvre des exemples ci-dessous, il a été procédé préalablement à la préparation des initiateurs du type alcoxyamine, suivants :

- l'initiateur et agent de contrôle du type monoalcoxyamine de formule suivante:



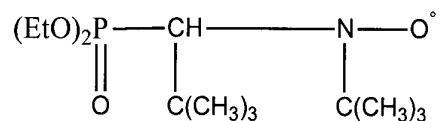
10

Cet initiateur est préparé de la manière suivante :

15

Dans un réacteur en verre de 2 litres purgé à l'azote, on introduit 500 mL de toluène dégazé, 35,9 g de CuBr (250 mmol), 15,9 g de cuivre en poudre (250 mmol), 86,7 g de N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylènetriamine-PMDETA-(500 mmol) puis, sous agitation et à température ambiante (20 °C), on introduit un mélange contenant 500 mL de toluène dégazé, 42,1 g d'acide 2-bromo-2-méthylpropionique (250 mmol) et 78,9 g de nitroxyde de formule :

20



à 84 % soit 225 mmol.

On laisse réagir 90 min à température ambiante et sous agitation, puis on filtre le milieu réactionnel. Le filtrat toluénique est lavé deux fois avec 1,5 L d'une solution aqueuse saturée en NH_4Cl .

On obtient un solide jaunâtre qui est lavé au pentane pour donner 51 g d'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl)-2,2-diméthylpropyl]-aminoxy]propionique (rendement 60 %).

Les résultats analytiques sont donnés ci-après :

- masse molaire déterminée par spectrométrie de masse : 381,44 / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (pour $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}$)

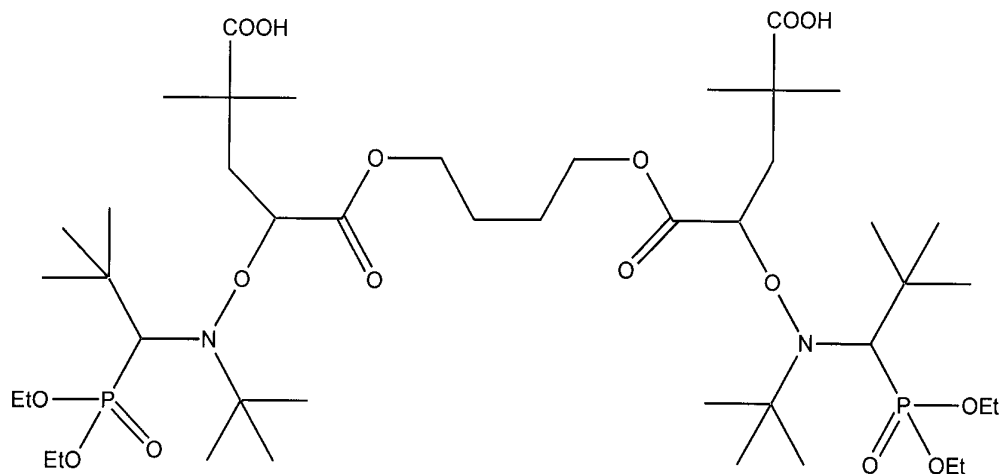
- analyse élémentaire (formule brute : $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{NO}_6\text{P}$) :

% calculée : C=53,53, H=9,51, N=3,67

% trouvée : C=53,57, H=9,28, N=3,77

- fusion effectuée sur appareil Büchi B-540 : 124°C / 125°C

- l'initiateur et agent de contrôle du type dialcoxyamine de formule suivante :



Cet initiateur est préparé conformément au protocole décrit dans FR 2861394.

5

Les matériaux polymériques préparés selon les exemples exposés ci-dessous sont respectivement analysés par :

- 10 - RMN ^1H dans du chloroforme deutéré sur appareil Bruker 400 ;
- DMA (abréviation pour Dynamic Mechanical Analysis signifiant Analyse Thermique Dynamique), qui consiste à mesurer les propriétés viscoélastiques G' , G'' et $\tan \delta$ d'un produit en fonction de la température à un fréquence de sollicitation de 1 Hz, les grandeurs G' , G'' et $\tan \delta$ correspondant respectivement au module élastique ou de conservation (en Pa), au module visqueux ou de perte (en Pa) et au rapport (G''/G'),
- 15
- 20 ces mesures étant réalisées sur un rhéomètre de type ARES de Rheometrics Scientific et permettant d'accéder à la valeur de température de transition vitreuse du matériau;

- chromatographie d'exclusion stérique réalisée à 30°C en utilisant un étalon polystyrène comme référence pour mesurer les masses moléculaires moyennes en nombre.

5

EXEMPLE 1.

Cet exemple présente la préparation d'un premier bloc polyacrylate de n-butyle vivant par un procédé en masse, qui sera utilisé pour les exemples 2 à 5 qui suivent.

10

Le protocole de préparation de ce premier bloc vivant est le suivant :

Dans un réacteur de 16 litres en inox à double enveloppe, équipé d'une soupape de décompression tarée à 10 bars et d'un agitateur du type « double hélice », on introduit 12 kg d'acrylate de n-butyle et 150 g de l'initiateur du type monoalcoxyamine défini ci-dessus à température ambiante. Le mélange est dégazé et maintenu sous 3 bars d'atmosphère d'azote puis chauffé jusqu'à atteindre la température de 118°C. L'exothermie de la réaction de polymérisation est contrée grâce à un échangeur thermique à eau glycolée à (-25°C). Le mélange est chauffé pendant 3h30, jusqu'à achèvement de la réaction de polymérisation.

15

20

25

Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante en 15 minutes, de manière à tremper le mélange réactionnel. On récupère une solution de polymère dans l'acrylate de n-butyle par une vanne de fond.

30

Une mesure d'extrait sec indique, qu'il y a eu une conversion de 60%, c'est-à-dire que 60% de l'acrylate de n-butyle présent dans le mélange initial s'est polymérisé.

5 Le polyacrylate de n-butyle intermédiaire est caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique, qui fournit les données suivantes :

- Masse moléculaire moyenne en nombre $M_n=19330$ g/mol ;

10 - Indice de polydispersité $I_p=1,35$.

Cette solution de polymères est utilisée telle quelle pour les exemples 2 à 5.

Exemple 2

15

Cet exemple illustre la préparation d'un copolymère dibloc par polymérisation radicalaire contrôlée, par un procédé se déroulant en masse/solvant organique conformément à l'art antérieur.

20

Le protocole de préparation est le suivant :

Après nettoyage au toluène, le même réacteur que dans l'exemple 1 est chargé avec 2,5 kg de la solution obtenue dans l'exemple 1 et 4 kg de méthacrylate de méthyle, le mélange initial comportant ainsi 1,5 kg de polyacrylate de n-butyle vivant, 1 kg d'acrylate de n-butyle résiduel et 4 kg de méthacrylate de méthyle. Le tout est dilué avec 2,5 kg
25
30 de toluène.

Après mise sous azote, le réacteur est chauffé jusqu'à 105°C pendant une heure puis 120°C pendant une heure avant d'être refroidi en 15 minutes à température ambiante.

5 L'extrait sec a une valeur de 55%, ce qui correspond à une conversion des monomères (méthacrylate de méthyle + acrylate de n-butyle résiduel) de 70%.

Le copolymère dibloc obtenu présente les caractéristiques suivantes :

10

- Masse moléculaire moyenne en nombre $M_n = 65000$ g/mol ;

- Indice de polydispersité $I_p = 2,1$.

15

La composition chimique du copolymère est déterminée par RMN 1H et donne les résultats suivants :

- polyméthacrylate de méthyle : 55% (en poids) ;

20 - polyacrylate de n-butyle: 45% (en poids) ;

Il découle également de cette analyse que le bloc polyméthacrylate de méthyle comprend 16% en poids d'acrylate de n-butyle.

25

Un tel copolymère est nanostructuré mais l'analyse par DMA montre que la température de transition vitreuse du second bloc est de 95°C, ce qui est de 15°C en dessous de ce que l'on obtient pour un polyméthacrylate de méthyle pur. Le copolymère de 30 l'exemple ne peut donc trouver d'application nécessitant une stabilité thermique au-delà de 80°C.

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre la préparation d'un
5 matériau polymérique comprenant un copolymère dibloc
par polymérisation radicalaire contrôlée, par un
procédé se déroulant en masse/solvant selon des
conditions non-conformes à l'invention.

Le protocole de préparation est le
10 suivant :

1 kg de la solution obtenue dans l'exemple
1 est diluée avec 500 g de toluène, puis introduit dans
un réacteur de 5 litres en inox à double enveloppe,
équipé d'une soupape de décompression tarée à 10 bars
15 et d'un agitateur du type « ancre ».

On ajoute à température ambiante 1 g d'AiBN
(bis(azo-isobutyronitrile). Le mélange est dégazé, mis
sous azote, agité puis chauffé jusqu'à 85°C. On
maintient la température en-dessous de 95°C pendant 2
20 heures.

Le mélange final présente un extrait sec de
65%, soit une conversion de 86% de l'acrylate de n-
butyle résiduel.

Sur ces deux étapes 94,5 % d'acrylate ont
25 été convertis.

L'analyse par chromatographie en phase
gazeuse indique une masse moléculaire moyenne en nombre
Mn de 28500 et un indice de polydispersité Ip de 6.

Dans ce même réacteur, on ajoute 3 kg de
30 méthacrylate de méthyle. Le mélange est dégazé puis

chauffé à 105°C pendant une heure puis 120°C pendant une autre heure.

La conversion finale est de 50% du méthacrylate de méthyle.

5 La composition du produit est la suivante :
- 60% de polyméthacrylate de méthyle ;
- 40% de polyacrylate de n-butyle dont 24%
lié au bloc polyméthacrylate de méthyle et 16% de
polyacrylate de n-butyle non lié au bloc.

10 La Tg la plus élevée du produit analysée
par DMA est de 110°C, ce qui est une Tg conforme à
l'invention. Cependant, on observe par microscopie par
force atomique, que de l'acrylate de n-butyle
15 s'agglomère dans des nodules de l'ordre de plusieurs
centaines de nanomètres, ce qui montre qu'une partie
des chaînes libres générées lors de la deuxième étape
ne sont pas solubles dans le réseau par ailleurs
nanostructuré du copolymère à bloc. Cette organisation
20 explique le léger voile observé dans le matériau sur la
figure 1.

EXEMPLE 4

25 Cet exemple illustre la préparation d'un
matériau polymérique comprenant un copolymère dibloc
par polymérisation radicalaire contrôlée en solution
selon les conditions de l'invention.

30 1) Fabrication du bloc polyacrylate de n-butyle.

1 kg de la solution obtenue dans l'exemple 1 est introduit dans un réacteur de 5 litres en inox à double enveloppe équipé d'une soupape de décompression tarée à 10 bars et d'un agitateur du type « ancre ».

5 On ajoute à température ambiante 1 g d'AiBN (bis(azoisobutyronitrile)) et 1,2 g de dodécyl-mercaptan. Le mélange est dégazé, mis sous azote, agité puis chauffé jusqu'à 85°C. On maintient la température en dessous de 95°C pendant 1 heure. Le mélange final
10 présente un extrait sec de 97,5%.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse fournit les données suivantes :

- 15 - Masse moléculaire moyenne en nombre $M_n = 17500$;
- Indice de polydispersité $I_p = 1,8$.

20 2) Fabrication du copolymère dibloc en solution.

Dans le même réacteur, on ajoute 3 kg de méthacrylate de méthyle et 500 g de toluène. Le mélange est dégazé et agité pendant une heure à température
25 ambiante, de manière à être bien homogène, puis il est chauffé à 105°C pendant une heure puis 120°C pendant une autre heure.

La conversion finale est de 55% du méthacrylate de méthyle. La composition du matériau en
30 solution est la suivante :

- 62% de polyméthacrylate de méthyle ;
- 38% de polyacrylate de n-butyle, dont 22,8% de polyacrylate de butyle lié au bloc polyméthacrylate de méthyle et 15,2% de polyacrylate de n-butyle non lié au bloc.

La Tg la plus élevée du produit analysé par DMA est de 110°C, ce qui est conforme à l'invention. On observe par microscopie par force atomique que, sur des échelles de plusieurs microns, le produit est bien nanostructuré. Le polyacrylate de n-butyle produit en présence d'agent de transfert est bien soluble dans les nanodomains du copolymère à blocs (cf figure 2). Comme attendu, le produit obtenu est bien transparent.

15

3) Fabrication d'un matériau en masse continu et ayant de bonnes propriétés mécaniques.

20

On mélange 5 kg de produit obtenu comme dans l'étape 1) avec 30 kg de méthacrylate de méthyle. On introduit ce mélange dans un bac de stockage refroidi à -23°C.

25

La solution est injectée à raison d'un débit de 2 kg/h dans un réacteur de 5 litres chauffé à 155°C et muni d'un système d'extraction continue alimentant une extrudeuse dégazeuse à travers des lignes de transfert chauffé à 90°C. Le débit d'extraction correspond au débit d'introduction.

30

Le débit est maintenu à ce rythme jusqu'à ce que le taux de solide à l'intérieur du réacteur atteigne une valeur comprise entre 50 et 55%. A partir de ce moment, le débit est ajusté de manière à ce que
5 la température dans le réacteur soit de $163^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ (l'accélération de débit sert à abaisser la température, un ralentissement l'augmente).

On récupère après dégazage des granulés transparents indicatifs d'une nanostructuration
10 (l'indice de transparence est de 98%).

La Tg haute du produit analysé par DMA est de 108°C , ce qui est conforme à l'invention.

Les tests mécaniques du matériau montrent
15 une résilience en test choc non entaillé de 82 kJ/m^2 , un module de 1680 MPa, comparables aux valeurs trouvées dans les mêmes tests pour des grades de polyméthacrylate de méthyle commerciaux renforcés au choc.

20

EXEMPLE 5

Cet exemple illustre la préparation d'un matériau polymérique comprenant un polymère dibloc par
25 polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion selon les conditions de l'invention.

a) Préparation du bloc poly(acrylate de n-butyle) difonctionnalisé vivant en émulsion.

30

La préparation du bloc poly(acrylate de n-butyle) difonctionnalisé vivant par polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion est réalisée en deux étapes.

5

* Première étape : Préparation d'une semence à faible taux de solides (environ 1% en poids).

Dans un réacteur de 2 litres équipé d'un
10 moteur d'agitation à vitesse variable, des entrées pour
l'introduction de réactifs, de piquages pour
l'introduction de gaz inertes permettant de chasser
l'oxygène, comme l'azote, et de sondes de mesure (e.g
de température) d'un système de condensation de vapeurs
15 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 6,6 g (soit 0,05 mol) d'acrylate de n-butyle,
500 g d'eau distillée, 3,3 g (4,01 mmol) d'agent
20 émulsifiant DOWfax 8390, 0,55 g (6,55 mmol) de NaHCO₃
et 2,3 g (2,39 mmol) de dialcoxyamine de formule donnée
ci-dessus, préparée conformément à ce qui est décrit
dans FR 2861394, neutralisé par un excès de soude (1,7
équivalents par fonction acide présente dans la
25 dialcoxyamine soit 0,326 g de NaOH). Le mélange
réactionnel est alors dégazé plusieurs fois à l'azote,
puis porté à 120°C et cette température est maintenue
par régulation thermique pendant 8 heures.

30

* Deuxième étape : Addition de l'acrylate de n-butyle.

A la semence préparée à la première étape, on introduit en une seule fois de 143,4 g (1,12 mol) d'acrylate de n-butyle. Le milieu réactionnel est alors dégazé plusieurs fois à l'azote, agité à température ambiante pendant 30 minutes, puis porté à 120°C. Cette température est maintenue par régulation thermique pendant environ 1h30, jusqu'à ce que la conversion de l'acrylate de n-butyle atteigne 80%.

Des prélèvements du milieu réactionnel sont effectués toutes les heures afin de déterminer la cinétique de polymérisation par gravimétrie (mesure d'extraits secs).

Le taux de solides du latex de poly(acrylate de n-butyle) difonctionnalisé obtenu est d'environ 18%.

La conversion de l'acrylate de n-butyle est évaluée à 80% en poids par gravimétrie.

Les masses moléculaires du poly(acrylate de n-butyle) difonctionnalisé obtenu par Polymérisation Radicalaire Contrôlée en équivalent Polystyrène sont les suivantes :

- Masse moléculaire au pic
Mp= 50 000 g/mol ;

- Masse moléculaire moyenne en nombre
Mn= 45 000 g/mol ;

- Masse moléculaire moyenne en masse
Mw= 68 000 g/mol.

- Indice de polydispersité Ip= 1,5.

b) Cuisson de l'acrylate de n-butyle résiduel en émulsion.

Au latex de poly(acrylate de n-butyle) préalablement préparé, on additionne alors en une seule fois une solution contenant 0,225 g (0,83 mmol) de persulfate d'ammonium, 0,219 g (1,42 mmol) de formaldéhyde sulfoxyate de sodium et 0,045 g (0,22 mmol) d'agent de transfert ter-dodécyl mercaptan dans 5 mL d'eau distillée pour convertir les 20% d'acrylate de n-butyle résiduel. Le milieu réactionnel est dégazé, puis chauffé à 60°C (température inférieure à la température de dissociation du poly(acrylate de n-butyle) difonctionnalisés pendant 4 heures).

Le taux de solides du latex de poly(acrylate de n-butyle) obtenu est de 22%.

La conversion de l'acrylate de n-butyle est alors évaluée à 98% en poids par gravimétrie. Les masses moléculaires du poly(acrylate de n-butyle) obtenue par polymérisation radicalaire contrôlée et polymérisation radicalaire conventionnelle en équivalent polystyrène sont les suivantes :

- Masse moléculaire au pic
25 $M_p = 46000 \text{ g/mol}$;

- Masse moléculaire moyenne en nombre
 $M_n = 36000 \text{ g/mol}$;

- Masse moléculaire moyenne en masse
 $M_w = 72500 \text{ g/mol}$.

30 - Indice de polydispersité $I_p = 2$.

c) Réinitiation du bloc poly(acrylate de n-butyle) difonctionnalisé par du méthacrylate de méthyle.

On additionne au latex précédent (contenant
5 le poly(acrylate de n-butyle) difonctionnalisé et le
poly(acrylate de n-butyle) issu du procédé de
polymérisation radicalaire conventionnelle) à
température ambiante, 6,2 g (7,54 mmol) d'agent
émulsifiant Dowfax 8390, 490 g d'eau distillée et 0,54
10 g (6,43 mmol) de NaHCO_3 . Après dégazage à l'azote, le
milieu réactionnel est porté à 105°C, et lorsque la
température atteint 105°C, 280 g (2,80 mol) de
méthacrylate de méthyle sont alors additionnés en
continu sur une période de 3 heures. La température est
15 ensuite maintenue à 105°C trois heures supplémentaires
puis le milieu réactionnel est refroidi à température
ambiante. La conversion du méthacrylate de méthyle est
évaluée par mesure d'extrait sec à 35%.

Le taux de solides du latex est de 17%. Le
20 méthacrylate de méthyle résiduel est alors converti par
un procédé de polymérisation radicalaire
conventionnelle tel que décrit dans l'étape ci-dessous.

d) Cuisson du méthacrylate de méthyle résiduel par
25 un procédé de polymérisation radicalaire
conventionnelle en émulsion.

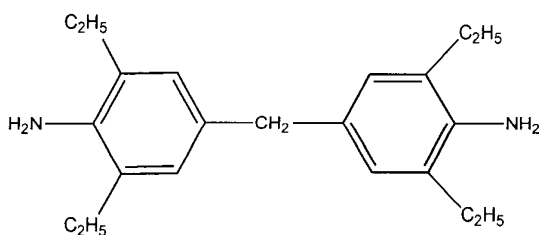
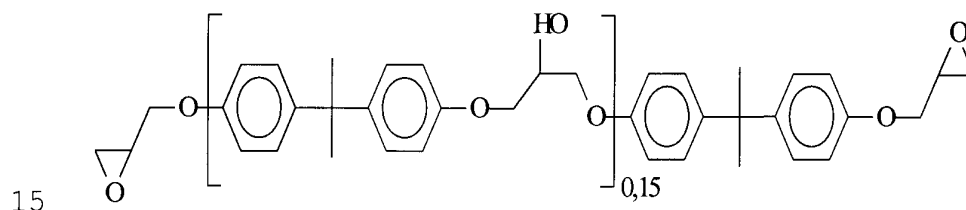
Après refroidissement du latex précédent,
on introduit à température ambiante d'une solution
30 contenant 0,364 g (1,35 mmol) de persulfate de
potassium dans 5 mL d'eau distillée. Le milieu

réactionnel est dégazé à l'azote puis porté à 75°C et maintenu à cette température pendant 4 heures. La conversion du méthacrylate de méthyle est alors évaluée à 98% par mesure d'extrait sec.

5 Le taux de solides du latex obtenu est de 30%.

EXEMPLE 6

10 Le produit obtenu dans l'exemple 5 est dissous à raison de 10% en masse dans un mélange DGEBA/MDEA à une température de 95°C, de formules respectives suivantes :



20 Après dégazage, la réaction de réticulation est initiée à 135°C et la cuisson se poursuit pendant 2 heures.

Après cuisson, le matériau thermodurci est transparent. L'analyse par microscopie électronique à transmission révèle que ce matériau est nanostructuré.
25 Le copolymère est dispersé sous forme de particules

claires entourées d'une couronne sombre d'épaisseur irrégulière, de forme et de tailles variables. Ces domaines sont de l'ordre de 10 nm. Le cœur correspond au polyacrylate de butyle, l'écorce figure les domaines
5 de polyméthacrylate de butyle, qui ont une bonne affinité avec la matrice époxy (cf. figure 3).

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau polymérique comprenant un copolymère multibloc comprenant n blocs, n étant un entier supérieur ou égal à 2, ledit procédé comprenant au moins un cycle d'étapes comprenant :

- a) une étape de synthèse d'un bloc par polymérisation radicalaire contrôlée d'un ou plusieurs monomères polymérisables par voie radicalaire ;
- b) une étape de polymérisation desdits monomères non convertis au cours de l'étape a) en un polymère présentant une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à la masse moléculaire moyenne en nombre dudit bloc ;
- ledit cycle d'étapes étant réalisé au moins pour les (n-1) premiers blocs.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le cycle d'étapes est réalisé pour les n blocs.

3. Procédé de préparation d'un matériau polymérique comprenant un copolymère comprenant au moins un bloc A et au moins un bloc B, ledit procédé comprenant successivement :

- 1) une étape de polymérisation d'un ou plusieurs monomères polymérisables par voie radicalaire par polymérisation radicalaire contrôlée, pour former le bloc A ;
- 2) une étape de polymérisation du ou des monomères non convertis au cours de l'étape 1), pour former un polymère de nature chimique identique au bloc

A mais de masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à celle du bloc A;

3) une étape d'ajout au milieu résultant des étapes 1) et 2) d'un ou plusieurs monomères polymérisables par voie radicalaire précurseurs du bloc B;

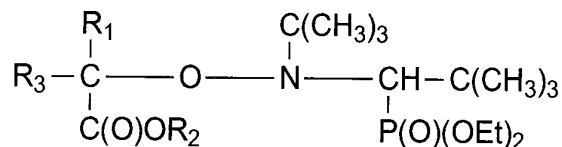
4) une étape de polymérisation du ou desdits monomères précurseurs du bloc B par polymérisation radicalaire contrôlée, ledit bloc B étant lié au bloc A par liaison covalente ;

5) éventuellement une étape de polymérisation du ou des monomères non convertis au cours de l'étape 4), pour former un polymère de nature chimique identique au bloc B mais de masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à celle du bloc B.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, se déroulant en émulsion, en masse, en solvant organique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel chaque étape a) ou les étapes 1) et 4) est (sont) mise(s) en œuvre par polymérisation SFRP.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel la polymérisation SFRP est réalisée en présence d'au moins une alcoxyamine choisie parmi les monoalcoxyamines de formule (I) :



(I)

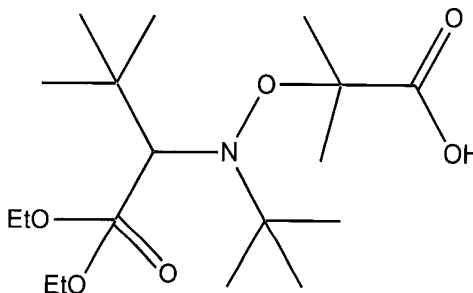
dans laquelle :

* R_1 et R_3 , identiques ou différents,
 5 représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié,
 ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3 ;

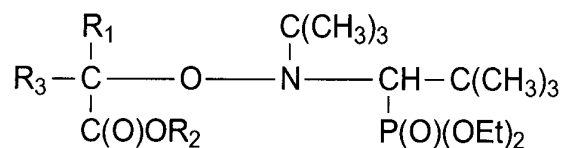
* R_2 représente un atome d'hydrogène, un
 métal alcalin, un ion ammonium, un groupe alkyle,
 linéaire ou ramifié, ayant un nombre d'atomes de
 10 carbone allant de 1 à 8, un groupe phényle.

7. Procédé selon la revendication 6, dans
 lequel l'alcoxyamine répond à la formule suivante :

15



8. Procédé selon la revendication 5, dans
 20 lequel la polymérisation SFRP est réalisée en présence
 d'au moins une polyalcoxyamine issue d'un procédé
 consistant à faire réagir une ou plusieurs alcoxyamines
 de formule (I) suivante :



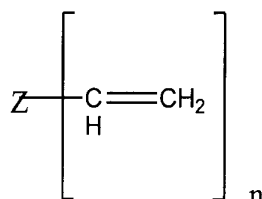
(I)

dans laquelle :

* R_1 et R_3 , identiques ou différents,
 5 représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié,
 ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 3 ;

* R_2 représentant un atome d'hydrogène, un
 groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant un nombre
 d'atomes de carbone allant de 1 à 8, un groupe phényle,
 10 un métal alcalin, un ion ammonium ;

avec au moins un composé polyinsaturé de formule (II) :



(II)

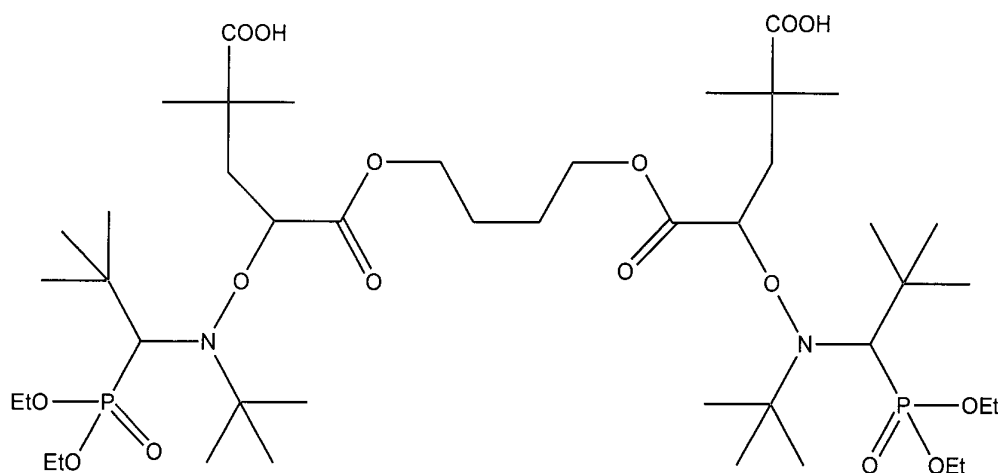
15 dans laquelle Z représente un groupement aryle ou un
 groupe de formule $\text{Z}_1 - [\text{X} - \text{C}(\text{O})]_n$, dans laquelle Z_1
 représente une structure polyfonctionnelle, X est un
 atome d'oxygène, un atome d'azote porteur d'un
 groupement carboné ou un atome d'oxygène, un atome de
 20 soufre et n est un nombre entier supérieur ou égal à 2,
 en présence ou non de solvant(s),

à une température allant, en général, de 0
 à 90°C,

le ratio molaire entre monalcoxyamine(s) de
 25 formule (I) et composé(s) polyinsaturé(s) de formule
 (II) allant de 1,5 à 1,5n ;

cette étape étant éventuellement suivie par une étape d'évaporation du ou des éventuels solvants.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la polyalcoxyamine répond à la formule suivante :



10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel l'alcoxyamine ou la polyalcoxyamine est introduite dans le milieu de polymérisation à raison de 0,01 % à 10 % en masse par rapport à la masse de monomère(s).

15

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le ou les monomères polymérisables par voie radicalaire sont choisis parmi les monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire.

20

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel les monomères présentant une double liaison carbone-carbone susceptible de polymériser par voie radicalaire sont choisis parmi les monomères

5 vinylaromatiques, les diènes, les monomères acryliques, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle, les acrylates d'hydroxyalkyle, les acrylates d'étheralkyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates

10 de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle, les acrylates de sel d'amines, les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés, les monomères

15 méthacryliques, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alkényle ou d'aryle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle, les méthacrylates d'étheralkyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, les méthacrylates d'aminoalkyle, les méthacrylates de

20 sel d'amines, les méthacrylates fluorés, les méthacrylates silylés, les méthacrylates phosphorés, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle,

25 l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le chlorure d'acrylamido-propyltriméthylammonium (APTAC), l'acide acrylamidométhylpropane-sulfonique (AMPS) ou ses sels,

30 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'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylène glycol, la
5 vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alkoxy)
poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, ,
le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères
oléfiniques, les monomères oléfiniques fluorés, les
monomères vinylidéniques, seuls ou en mélange d'au
10 moins deux monomères précités.

13. Procédé selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans lequel chaque étape a)
ou les étapes 1) et 4) sont mise en œuvre, lorsque le
15 procédé se déroule en émulsion, en présence d'au moins
un agent émulsifiant anionique, cationique ou non
ionique.

14. Procédé selon la revendication 13, dans
20 lequel l'agent émulsifiant est 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.

25 15. Procédé selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans lequel chaque étape b)
ou les étapes 2) et 5) sont mises en œuvre en présence
d'un initiateur de polymérisation radicalaire choisi
parmi les composés peroxydes, les composés persulfates,
30 les composés azoïques, les composés redox.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel chaque étape b) ou les étapes 2) et 5) sont mises en œuvre à une température de polymérisation inférieure d'au moins 5 20°C à celle de chaque étape a) ou des étapes 1) et 4).

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel chaque étape b) ou les étapes 2) et 5) sont mises en œuvre en présence 10 d'au moins un agent de transfert choisi parmi les composé soufrés, les composés alcools, les agents de transfert utilisés pour la polymérisation radicalaire du type RAFT.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel les composés soufrés sont choisis parmi les composés mercaptans comprenant au moins 4 atomes de carbone, les composés disulfures.

19. Procédé selon la revendication 17, dans lequel les composés alcools sont choisis parmi les phénols encombrés, les alcools secondaires.

20. Procédé selon la revendication 17, dans lequel les agents de transfert utilisés pour la polymérisation radicalaire du type RAFT sont choisis 25 parmi les trithiocarbonates, les xanthates, les dithioesters, les dithiocarbamates.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le matériau

polymérique est un matériau comprenant un copolymère dibloc.

22. Procédé selon la revendication 21, dans
5 lequel le copolymère dibloc est un copolymère
(polyacrylate de n-butyle-b-polyméthacrylate de
méthyle).

23. Matériau polymérique susceptible
10 d'être obtenu par un procédé tel que défini selon l'une
quelconque des revendications précédentes, comprenant
un copolymère multibloc comprenant n blocs raccordés
les uns aux autres par liaison covalente, n étant un
entier supérieur ou égal à 2, et pour au moins chacun
15 des (n-1) premiers blocs, des chaînes de polymères
formées des monomères résiduels entrant dans la
constitution du bloc correspondant, lesdites chaînes
présentant une masse moléculaire moyenne en nombre
inférieure à celle du bloc correspondant.

20

24. Matériau polymérique selon la
revendication 23, comprenant des chaînes de polymères
formées des monomères résiduels entrant dans la
constitution du bloc correspondant, lesdites chaînes
25 présentant une masse moléculaire moyenne en nombre
inférieure à celle du bloc correspondant pour chacun
des n blocs.

25. Utilisation d'un matériau tel que
30 défini à la revendication 23 ou 24 comme matériau
thermoplastique.

26. Utilisation selon la revendication 25, dans laquelle le matériau est appliqué au domaine des luminaires, de l'automobile, de la construction, des applications domestiques , de la cosmétique.

27. Utilisation d'un matériau tel que défini selon la revendication 23 ou 24 comme additif nanostructurant de matrices polymères.

10

28. Utilisation d'un matériau tel que défini à la revendication 23 ou 24 comme additif renforçateur et/ou rhéoplastifiant de matrices polymères.

15

29. Utilisation selon la revendication 28, dans laquelle le matériau est appliqué au domaine de l'aéronautique, de l'électricité, de l'électronique, des adhésifs thermostructuraux, de l'équipement sportif, des revêtements.

20

1 / 2

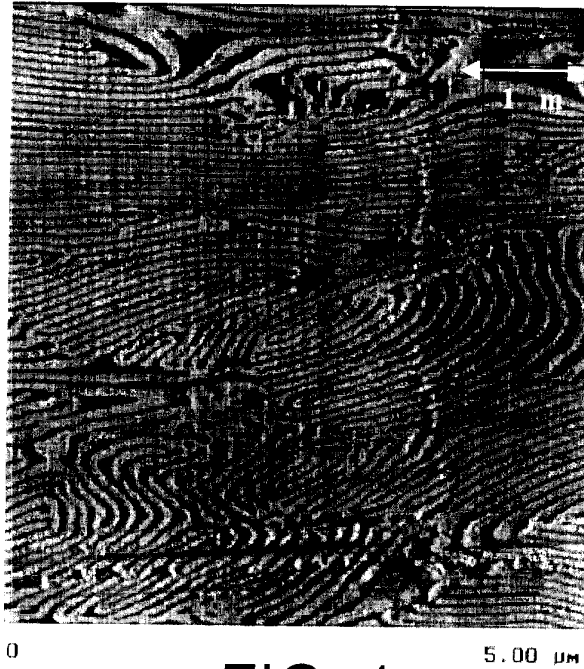


FIG. 1

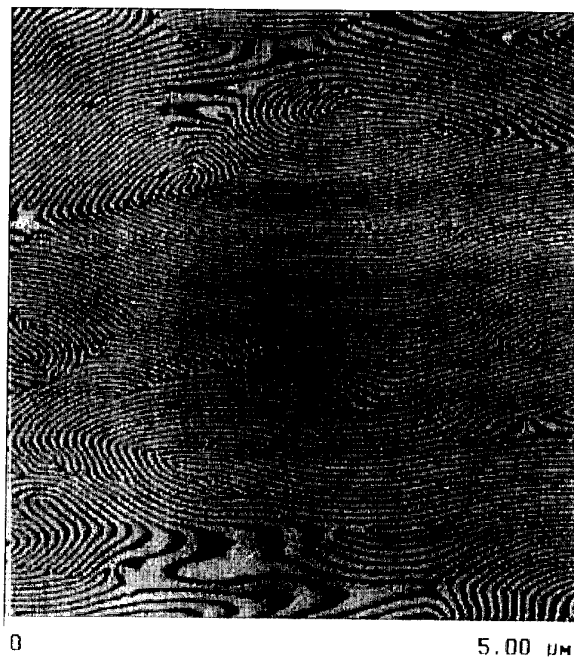


FIG. 2

2 / 2

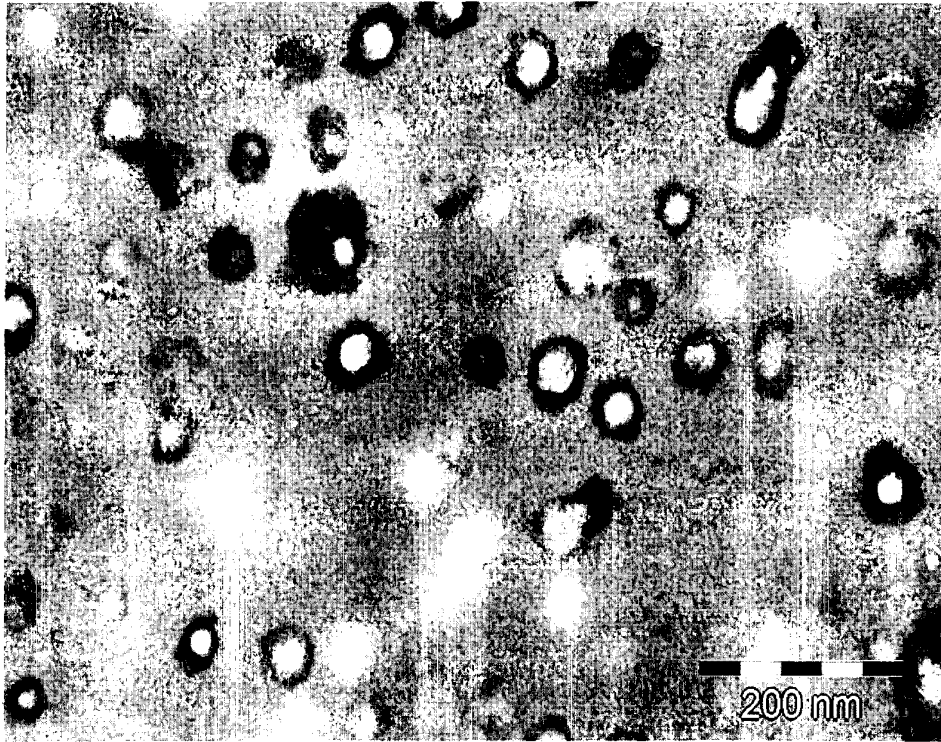


FIG. 3



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 669761
FR 0508469

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		
E	FR 2 866 026 A (ARKEMA) 12 août 2005 (2005-08-12) * page 10, ligne 17 - ligne 20; revendication 4 *	1-29	C08F2/38 C08F293/00 C08F220/10 B82B1/00
X	EP 1 526 138 A (ARKEMA) 27 avril 2005 (2005-04-27) * revendications; exemple 3 *	1-29	
X	US 6 657 043 B1 (GUERRET OLIVIER ET AL) 2 décembre 2003 (2003-12-02) * revendications *	23-29	
A	* le document en entier *	1-22	
X	FR 2 863 618 A (ARKEMA) 17 juin 2005 (2005-06-17) * revendications *	23-29	
A	* le document en entier *	1-22	
X	EP 1 142 913 A (ATOFINA) 10 octobre 2001 (2001-10-10) * revendications *	1-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	* le document en entier *	1-22	C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 mai 2006		Iraegui Retolaza, E	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0508469 FA 669761**

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 16-05-2006

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
FR 2866026	A	12-08-2005	WO	2005082945 A1	09-09-2005
EP 1526138	A	27-04-2005	CA	2482501 A1	24-04-2005
			CN	1629136 A	22-06-2005
			FR	2861394 A1	29-04-2005
			JP	2005126442 A	19-05-2005
			MX	PA04010547 A	17-11-2005
US 6657043	B1	02-12-2003	AU	4763100 A	12-12-2000
			EP	1178955 A1	13-02-2002
			WO	0071501 A1	30-11-2000
			FR	2794459 A1	08-12-2000
			JP	2003500378 T	07-01-2003
			MX	PA01011916 A	06-05-2002
FR 2863618	A	17-06-2005	WO	2005066232 A1	21-07-2005
EP 1142913	A	10-10-2001	CA	2343339 A1	07-10-2001
			CN	1318570 A	24-10-2001
			FR	2807439 A1	12-10-2001
			JP	2001316409 A	13-11-2001
			MX	PA01003584 A	19-04-2005
			US	2002040117 A1	04-04-2002