

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 20.09.91.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 26.03.93 Bulletin 93/12.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

⑦② Inventeur(s) : In Martin, Sanchez Clément et Daniel
Jean-Claude.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Fabre Madeleine-France.

⑤④ Sols ou gels de polymères mixtes organiques et inorganiques, leur procédé de préparation et leur application comme matériaux polymères chargés.

⑤⑦ Sols ou gels de polymères mixtes organiques et inorganiques constitués d'un réseau d'un metaloxopolymère réticulé dérivé notamment d'un alcoxyde d'un métal M, les atomes de métal M étant chimiquement liés à un polymère organique dérivé d'un monomère éthylénique ligand dudit alcoxyde.

Ils sont préparés par complexation dudit alcoxyde par un ligand monomère stable à l'hydrolyse et polymérisant rapidement, puis hydrolyse-polycondensation inorganique et polymérisation organique.

Utilisation comme matériaux polymères chargés de propriétés améliorées ou comme charges pour polymères.

FR 2 681 602 - A1



**Sols ou gels de polymères mixtes organiques et inorganiques,
leur procédé de préparation et leur application comme
matériaux polymères chargés.**

5

La présente invention a pour objet des polymères mixtes, se présentant sous forme de sols ou de gels stables, constitués de réseaux interpénétrés d'un métalloxopolymère inorganique et d'un polymère organique, leur procédé de préparation et leur application comme matériaux polymères de propriétés améliorées, comme charges pour polymères ou comme matériaux d'interface entre un matériau céramique et un polymère organique.

Il est connu, d'après la demande européenne n°351.759, de fixer des espèces inorganiques à une matrice organique par complexation d'un alcoxyde polycondensable d'un métal de transition, d'un lanthanide ... avec un ligand organique polymérisable, puis polycondensation inorganique et polymérisation organique.

La demanderesse a trouvé que tout ligand organique polymérisable n'est pas apte à la préparation de sols ou de gels stables de polymères mixtes organiques et inorganiques ; seuls certains types de ligands organiques, à la fois stables à l'hydrolyse et polymérisant rapidement, sont susceptibles de mener à des polymères mixtes constitués de réseaux interpénétrés des deux espèces à l'échelle nanométrique avec des liens chimiques.

Selon l'invention il s'agit de polymères mixtes organiques et inorganiques, se présentant sous forme de gels ou de sols stables, constitués d'un réseau métalloxopolymère réticulé dérivé d'un composé inorganique hydrolysable et polycondensable de formule (I)

30
$$M (Y)_n \quad (I)$$

formule où :

- M représente un métal des groupes 1b à 7b et 8 de la classification périodique, tel que zirconium, titane, niobium, hafnium, vanadium, tungstène ..., ainsi que l'aluminium et les lanthanides.(cerium IV et neodyme III).

- les radicaux $\underline{Y}$ sont semblables ou différents et représentent les groupes :

5 . -OR où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18, de préférence en C1-C4, ou phényle

. -X où X est un halogène, du chlore de préférence

. -O-C-R où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

10 C1-C18, de préférence en C1-C4, ou phényle

. = O

le nombre de radicaux -O-C-R ou = O étant toujours inférieur à

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

la valence du métal M ; il est de préférence de 1 ou 2 suivant la nature du métal.

15 - $\underline{n}$ est la valence du métal,

les atomes de métal M étant chimiquement liés à un polymère organique dérivé d'un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable ligand dudit composé de formule (I), polymères mixtes caractérisés en ce
 20 que ledit ligand polymérisable est choisi parmi :

a) les composés atomiques β cétoniques, β cétoesters ou β cétoamines de formule II

25
$$\text{B}_2\text{-A}_2\text{-}\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}\text{-CH}_2\text{-Z-A}_1\text{-B}_1 \quad (\text{II})$$

où -Z représente :

30 . -C-

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

. -CH- où R_1 est H ou un radical alkyle en C1-C4.

$$\begin{array}{c} | \\ \text{NHR}_1 \end{array}$$

35

- A1 et A2 sont semblables ou différents et représentent

- . $-(CH_2)_m-$ où m est un entier de 2 à 4
- . $-O(CH_2)_m-$ où m est un entier de 1 à 4

5

- B1 et B2 sont semblables ou différents et représentent

- . $-CH = CHR_2$
- . $-CH = CHR_2$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_3$

10

- . $-\phi - CH = CHR_2$

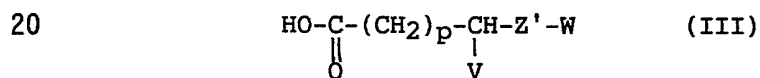
où R_2 est H, $-COOH$

- . le radical styryle

15

- l'ensemble des groupes A2-B2 pouvant en outre représenter CH_3

b) les composés hydroxyacides ou aminoacides de formule (III)



20

formule où :

- V représente

25

- . $-OH$
- . $-NHR_1$ où R_1 est H ou un radical alkyle en C1-C4

- $Z'-W$ représente :

- . B_1 (dont la définition a été donnée ci-dessus)

30

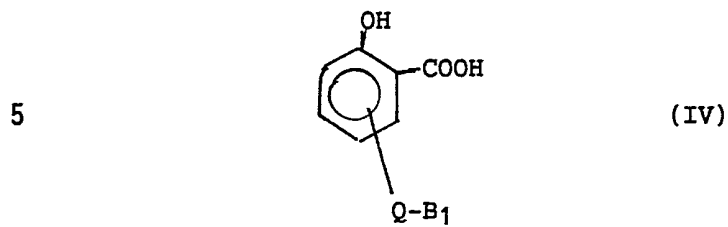
- . $Z'-B_1$ avec Z' représentant le groupe $-(CH_2)_{m'}-$ ou

- $(CH_2)_{m'}-NH-$, avec m' entier allant de 0 à 4.

- p est égal à 0 ou 1

35

c) les composés acides salicyliques de formule (IV)



formule où :

10

- Q représente

. $-(CH_2)_q-$, où q est un entier de 0 à 4

. $-C(=O)-NH-$

15

. $-NH-C(=O)-$

- B_1 a la définition donnée ci-dessus

20

Parmi les composés inorganiques de formule I, on peut citer tout particulièrement les tetraéthoxydes, tetrapropoxydes de zirconium ou de titane, le triéthoxyde, tripropoxyde d'aluminium

25

Lesdits composés inorganiques de formule I peuvent être présents seuls ou en mélange entre eux.

Parmi les ligands monomères organiques polymérisables on peut citer

30

. l'acétoacetoxyethylméthacrylate

. l' α hydroxyméthacrylate de méthyle

. $CH_3-CO-CH_2-CO-(CH_2)_3-$  $-CH=CH_2$

. ϵ N-méthacryloyl-L-lysine

. l'acide méthacrylamino -4-ou-5- salicylique

.

35

Les polymères mixtes faisant l'objet de l'invention présentent :

- une masse molaire moyenne en poids de l'ordre de 10^4 à 10^9 g/mole, de préférence de l'ordre de 10^6 à 10^9 g/mole.

- un rapport pondéral de la phase polycondensée inorganique à la phase polymère organique de l'ordre de 10/90 à 90/10.

5 - un diamètre hydrodynamique moyen des colloïdes (lorsqu'il s'agit de sols) de l'ordre 1 à 500 nm, de préférence de l'ordre de 200 à 300 nm.

10 Une variante du polymère mixte faisant l'objet de l'invention, consiste en ce que la phase polymère organique est un copolymère dérivé dudit ligand monomère et d'au moins un comonomère éthyléniquement insaturé copolymérisable avec ledit ligand.

Ledit copolymère peut présenter de 0 à 99,5 %, de préférence de 0 à 75 % de son poids de motifs dérivés dudit ou desdits comonomères.

15 Parmi les comonomères susceptibles de copolymériser avec ledit ligand monomère, on peut citer :

- les monomères vinylaromatiques (styrène, vinyltoluène...)
- les hydroxyalkylesters d'acides α - β insaturés (acrylates ou méthacrylates d'hydroxyalkyle...)
- 20 - les acides carboxyliques α - β insaturés (acide acrylique, méthacrylique ...)
- les esters insaturés d'acides carboxyliques (acetate de vinyle, propionate de vinyle, versatate de vinyle ...)
- le chlorure de vinyle ou de vinylidène
- 25 - ceux présentant des fonctions nitriles (acrylonitrile ...), amides (acrylamide, méthacrylamide ...)...
- les monomères di ou polyfonctionnels tels que les diènes conjugués (butadiène ...), le divinylbenzène et ses dérivés.

30 Lesdits polymères mixtes faisant l'objet de l'invention peuvent être préparés par complexation d'au moins un composé inorganique hydrolysable et polycondensable (I) par au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable ligand dudit composé de formule (I), puis hydrolyse-polycondensation inorganique et polymérisation dudit

35 complexe formé, ledit procédé étant caractérisé en ce que ledit monomère ligand polymérisable est choisi parmi les composés éthyléniquement insaturés de formule (II) à (IV).

Des exemples de composés de formule I et de ligands monomères particulièrement intéressants ont déjà été mentionnés ci-dessus.

5 Une variante dudit procédé consiste à mettre à coté dudit ligand monomère polymérisable, au moins un comonomère éthyléniquement insaturé copolymérisable avec ledit ligand ; la quantité de comonomères pouvant être mise en oeuvre est de l'ordre de 0 à 99,5 % de préférence de l'ordre de 0 à 75 % du poids total de monomères (ligands monomères + comonomères) insaturés. Ledit ou lesdits comonomère(s) peuvent être mis
10 en oeuvre soit en même temps que ledit ligand, soit plus tard, par exemple après polycondensation inorganique.

Ces comonomères pouvant être mis en oeuvre sont ceux déjà mentionnés ci-dessus.

L'opération de complexation est favorablement réalisée

15 - à une température de l'ordre de 20 à 50°C

- en milieu solvant non-aqueux, par exemple en présence d'un alcool aliphatique en C1-C5 (éthanol, propanol, butanol), d'un solvant polaire (tetrahydrofuranne, diméthylformamide, carbonate de propylène...) d'un solvant aromatique (toluène, benzène....), aliphatique (cyclohexane...);
20 ledit solvant peut également être éventuellement copolymérisable (styrène, méthacrylate de méthyle ...)

- avec une concentration molaire de composé de formule (I) dans le solvant de l'ordre de 0,1 à 1 mole/litre, de préférence de l'ordre de 0,1 à 0,4 mole/litre

25 - et un rapport molaire ligand monomère/composé de formule I de l'ordre de 0,1 à 2, de préférence de l'ordre de 0,2 à 0,8.

L'invention a également pour objet, à titre de produits industriels nouveaux, les complexes des composés de formule (I) et des ligands monomères polymérisables de formule (II) à (IV).

30 Les opérations d'hydrolyse - polycondensation inorganique et de polymérisation organique peuvent être réalisées soit successivement (hydrolyse - polycondensation puis polymérisation organique ou inversement) soit simultanément.

La quantité d'eau mise en oeuvre pour réaliser l'opération d'hydrolyse-polycondensation correspond à un rapport molaire H_2O/M de l'ordre de 0,5 à 10, de préférence de l'ordre de 2 à 4. L'eau peut également être introduite en mélange avec un solvant organique, généralement le même que celui mis en oeuvre pour la complexation, le rapport pondéral eau/solvant étant de l'ordre de 1/99 à 20/80, généralement de l'ordre de 5/95 à 10/90 en fonction des limites de solubilité de l'eau dans le solvant.

L'opération d'hydrolyse-polycondensation peut être réalisée à une température de l'ordre de 20 à 80°C, de préférence à une température au moins égale à celle de dissociation de l'amorceur de polymérisation organique lorsque les opérations de polycondensation et de polymérisation sont simultanées, à un pH pouvant aller de 2 à 10.

L'invention a également pour objet, à titre de produits industriels nouveaux, les complexes des composés de formule I et des ligands de formule II à IV (contenant éventuellement un ou plusieurs des comonomères cités ci-dessus), hydrolysés et polycondensés, se présentant sous forme d'un sol dont les particules ont un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 2 à 100 nm, de préférence de l'ordre de 2 à 20 nm et une masse molaire moyenne en poids de l'ordre de 10^4 à 5×10^7 g/mole, de préférence de l'ordre de 10^4 à 10^6 g/mole.

L'opération de polymérisation organique est réalisée à une température de l'ordre de 20 à 100°C ; cette température est choisie en fonction du type d'amorceur et de la température de dissociation de ce dernier.

La quantité d'amorceur mise en oeuvre peut être de l'ordre de 0,1 à 5 % en poids par rapport aux monomères (ligands monomères + comonomères), de préférence de l'ordre de 1 à 2 %.

Parmi les amorceurs pouvant être mis en oeuvre on peut citer :

- les azonitriles, comme le 2,2' - azobis(isobutyronitrile), le 1,1' - azobis(cyclohexane -1-carbonitrile)...

- les peroxydes organiques tels que le peroxyde d'acetylcyclohexane sulfonyle, le peroxydicarbonate de bis (2 - éthylhexyl), le peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxyde de bis (2,4 - dichloro benzoyle), le perpivalate de t-butyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde d'octanoyle, le 1,1 dit-butyl peroxy 3,5,5 triméthylcyclohexane, le peroxyde de dicumyle, le peroxydicarbonate d'isopropyle ...

- les photoamorceurs de polymérisation radicalaire, tels que les alcoxyacetophenones, les haloacetophenones, les α - hydroxy acetophenones, les éthers de benzoïne, les oximes de benzoyle, les oxydes d'acylphosphines, les composés azoïques du type de ceux mentionnés ci-dessus ...

Si désiré, l'opération de polymérisation organique peut être réalisée en présence de 0 à 5 % en poids par rapport au(x) monomère(s) d'un agent limiteur de chaîne tels que les alkylmercaptans, les hydrocarbures halogénés ...

Les produits obtenus sont des sols ou des gels selon leur concentration en polymère mixte, sols et gels qui sont parfaitement stables. Cette stabilité est due au fait que, par le choix d'un ligand monomère stable à l'hydrolyse et polymérisant rapidement, on crée des réseaux organiques et inorganiques interpénétrés au niveau moléculaire avec des liens chimiques.

La proportion et l'extension relatives des phases organiques et inorganiques sont ajustables à volonté en jouant sur les paramètres de synthèse.

Ainsi :

- une augmentation du taux de complexation (rapport molaire ligand/M) entraîne un enrichissement en phase organique et une diminution du degré de polycondensation inorganique.

- une augmentation du taux d'hydrolyse (H_2O /composé de formule I) entraîne une augmentation du degré de polycondensation inorganique.

- un pH basique du milieu d'hydrolyse crée une phase organique plus réticulée qu'à un pH acide ou neutre

- un pH basique du milieu d'hydrolyse entraîne également une augmentation du degré de polymérisation inorganique

- un pH neutre ou acide engendre une phase inorganique moins réticulée.

Les sols ou gels de polymères mixtes peuvent être utilisés directement comme matériaux polymères chargés de propriétés optiques, mécaniques, physiques... améliorées ; ils peuvent également servir de supports pour la fixation de molécules biologiques (enzymes...) dans les milieux organiques.

Ils peuvent être aussi utilisés comme charges pour polymère (comme pigments pour peinture, ...)

La phase polymérique desdits polymères mixtes peut avoir plusieurs fonctions :

- 5 - permettre une meilleure compatibilité ou une meilleure dispersion de la phase minérale dans le polymère à additiver, la phase minérale apportant ses propriétés optiques (variation d'indice de refraction, d'indice d'absorption...), électroniques ...
- 10 - apporter ses propriétés physiques, mécaniques telles que résistance à l'abrasion, à la salissure, protection vis-à-vis de la dégradation chimique ou photochimique

Ces sols ou gels peuvent également servir de matériaux d'interface ou d'adhésion entre un matériau céramique et un matériau polymère organique.

- 15 Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite de l'esprit de l'invention.

Exemple 1 :

- 20 On ajoute à température ambiante à 3,28 g de n-propoxyde de zirconium dilués dans 50 ml de n-propanol, 1,71 g d'acétoacétoxy-ethylmethacrylate (AAEM).

- 25 On introduit ensuite du n-propanol jusqu'à obtention de 100 ml d'une solution à 0,1 M en zirconium, ce qui correspond à un rapport molaire AAEM/Zr de 0,8.

On ajoute à cette solution 3,6 g d'un mélange eau/n-propanol (1/9 en poids), ce qui correspond à un rapport molaire H₂O/Zr de 2.

On ajoute 0,03 g d'azobis (isobutyronitrile) (AIBN) ; on porte le milieu à 60°C et on laisse agir pendant 15 heures.

- 30 On obtient un sol stable présentant un extrait sec de 3 % en poids, extrait sec constitué d'un polymère mixte :

- . de masse molaire moyenne en poids de $1,4 \times 10^9$ g/mole (déterminée par diffusion statique de la lumière)

- 35 . contenant 37 % en poids d'équivalents oxyde de zirconium (détermination par analyse thermogravimétrique)

- . présentant un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 200 nm.

Exemple 2 :

On ajoute à température ambiante à 3,28 g de n-propoxyde de zirconium dilués dans 10 ml de n-propanol, 0,43 g d'AAEM, ce qui correspond à un rapport molaire AAEM/Zr = 0,2

On complète à 25 ml avec du n-propanol pour obtenir une solution à 0,4 M de Zr

On ajoute 3,6 g d'un mélange eau/propanol (1/9 en poids) préparé à partir d'une solution aqueuse 10^{-4} M d'hydroxyde de sodium, ce qui correspond à un rapport molaire H_2O/M de 2.

On ajoute 0,09 g d'AIBN ; on porte le milieu à 60°C et on laisse réagir pendant 15 heures.

On obtient un sol stable présentant un extrait sec de 7,6 % en poids, extrait sec constitué d'un polymère mixte :

- . de masse molaire moyenne en poids de $5,8 \times 10^9$ g/mole
- . contenant 63 % en poids d'équivalent oxyde de zirconium
- . présentant un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 320 nm.

Exemple 3

On ajoute à température ambiante à 3,28 g de n-propoxyde de zirconium dilués dans 50 ml de tétrahydrofuranne (THF), 1,1 g d'AAEM, ce qui correspond à un rapport molaire AAEM/Zr de 0,5.

On introduit 3,6 g d'un mélange eau/THF (1/9 en masse), ce qui correspond à une concentration de l'ordre de 0,2 M en Zr.

On ajoute 2,6 g de styrène et 0,06 g d'AIBN.

Après 20 heures de polymérisation à 60°C on obtient un gel blanc stable présentant un extrait sec de 9 % en poids, extrait sec constitué d'un polymère mixte contenant 28 % en poids d'équivalents oxyde de zirconium.

Exemple 4

On ajoute à 0,70 g de n-propoxyde de zirconium dilué dans 15 ml de n-propanol, 0,08 g d'acide acrylamido 4-salicylique, ce qui correspond à un rapport molaire ligand/Zr de 0,25.

On ajoute à cette solution 0,54 g d'un mélange eau/n-propanol (1/9 en masse), ce qui correspond à une concentration de 0,14 M en Zr.

On ajoute 0,002 g d'AIBN.

Après 15 heures de polymérisation à 60°C, on obtient un sol stable présentant un extrait sec de 4 % en poids, extrait sec constitué d'un polymère mixte :

- 5 . de masse molaire moyenne en poids de $5,3 \times 10^6$ g/mole
- . contenant 54 % en poids d'équivalents oxyde de zirconium
- . présentant un diamètre de giration de 45 nm.

Exemple 5

10

On ajoute à température ambiante à 3,28 g de n-propoxyde de zirconium dilués dans 50 ml de n-propanol, 1,71/g d'AAEM.

On introduit ensuite du n-propanol jusqu'à obtention de 100 ml d'une solution à 0,1 M de Zr, ce qui correspond à un rapport molaire
15 AAEM/Zr de 0,8.

On ajoute à cette solution 3,6 g d'un mélange eau/n-propanol (1/9 en poids), ce qui correspond à un rapport molaire H_2O/Zr de 2.

On polycondense pendant 15 heures à 60°C

On obtient un sol clair transparent présentant un extrait sec de
20 2,7 % en poids, extrait sec constitué d'un polycondensat inorganique :

- . de masse molaire moyenne en poids de $3,2 \times 10^4$ g/mole
- . présentant un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 3 nm.

L'analyse IR de ce sol fait apparaître des bandes à 1620 et 1550
25 cm^{-1} caractéristiques de l'AAEM lié au Zr.

On ajoute 0,03 g d'AIBN et polymérise pendant 20 heures à 60°C.

On obtient un sol présentant un extrait sec de 3 % en poids, extrait sec constitué d'un polymère mixte :

- 30 . contenant 52 % en poids d'équivalents oxyde de zirconium
- . présentant deux populations de particules colloïdales, de 10 nm et 35 nm de diamètres hydrodynamiques.

35

REVENDICATIONS

1) Polymères mixtes organiques et inorganiques, se présentant sous forme de gels ou de sols stables, constitués d'un réseau métalloxopolymère réticulé dérivé d'un composé inorganique hydrolysable et polycondensable de formule (I)



formule où :

- M représente un métal des groupes 1b à 7b et 8 de la classification périodique, ainsi que l'aluminium et les lanthanides.

- les radicaux Y sont semblables ou différents et représentent les groupes :

. -OR où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18, ou phényle

. -X où X est un halogène,

. -O-C-R où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18, ou phényle

. = O

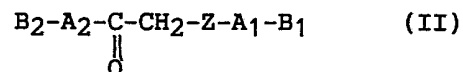
le nombre de radicaux -O-C-R ou = O étant toujours inférieur à

la valence du métal M ;

- n est la valence du métal,

les atomes de métal M étant chimiquement liés à un polymère organique dérivé d'un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable ligand dudit composé de formule (I), polymères mixtes caractérisés en ce que ledit ligand polymérisable est choisi parmi :

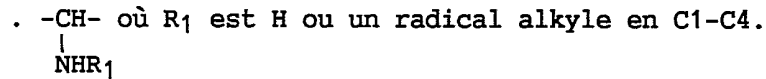
a) les composés atomiques β cétoniques, β cétoesters ou β cétoamines de formule II



où $\underline{Z}$ représente :

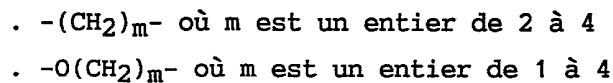


5



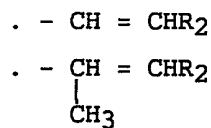
$\underline{A1}$ et $\underline{A2}$ sont semblables ou différents et représentent

10

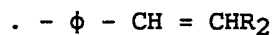


$\underline{B1}$ et $\underline{B2}$ sont semblables ou différents et représentent

15



20



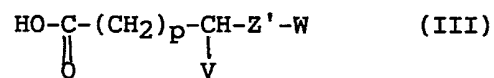
où R_2 est H, -COOH

le radical styryle

- l'ensemble des groupes $\underline{A2-B2}$ pouvant en outre représenter CH_3

25

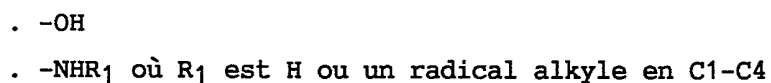
b) les composés hydroxyacides ou aminoacides de formule (III)



30

formule où :

- $\underline{V}$ représente



35

- $\text{Z}'-\text{W}$ représente :

$\cdot \text{B}_1$ (dont la définition a été donnée ci-dessus)

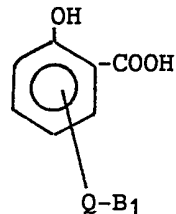
. $Z'-B_1$ avec Z' représentant le groupe $-(CH_2)_{m'}-$ ou $-(CH_2)_{m'}-NH-$, avec m' entier allant de 0 à 4.

- p est égal à 0 ou 1

5

c) les composés acides salicyliques de formule (IV)

10



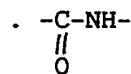
(IV)

formule où :

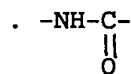
15

- Q représente

. $-(CH_2)_q-$, où q est un entier de 0 à 4



20



- B_1 a la définition donnée ci-dessus

25

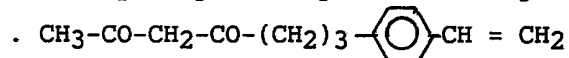
2) Polymères mixtes selon la revendication 1 caractérisés en ce que le composé inorganique de formule I est le tétraéthoxyde, ou tetrapropoxyde de zirconium ou de titane, le triéthoxyde ou tripropoxyde d'aluminium.

30

3) Polymères mixtes selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que ledit ligand polymérisable est

. l'acétoacetoxyethylméthacrylate

. l' α hydroxyméthacrylate de méthyle



. ϵ N-méthacryloyl-L-lysine

35

. l'acide méthacrylamino -4-ou-5- salicylique

4) Polymères mixtes selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce que la phase polymère organique est un

copolymère dérivé dudit ligand monomère et de 0 à 99,5 % de son poids, d'au moins un comonomère éthyléniquement insaturé copolymérisable avec ledit ligand.

5 5) Polymères mixtes selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés en ce qu'ils présentent :

- une masse molaire moyenne en poids de l'ordre de 10^4 à 10^9 g/mole.

10 - un rapport pondéral de la phase polycondensée inorganique à la phase polymère organique de l'ordre de 10/90 à 90/10.

- un diamètre hydrodynamique moyen des colloïdes, lorsqu'il s'agit de sols, de l'ordre 1 à 500 nm.

15

6) Procédé de préparation de polymères mixtes faisant l'objet de l'une quelconque des revendications précédentes par complexation d'au moins un composé inorganique hydrolysable et polycondensable de formule (I) par au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable ligand dudit composé de formule (I), puis hydrolyse-polycondensation inorganique et polymérisation dudit complexe formé, ledit procédé étant caractérisé en ce que ledit monomère ligand polymérisable est choisi parmi les composés éthyléniquement insaturés de formule (II) à (IV).

20

7) Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce qu'à coté dudit ligand monomère polymérisable, on met en oeuvre au moins un comonomère éthyléniquement insaturé copolymérisable avec ledit ligand ; la quantité de comonomères étant de l'ordre de 0 à 99,5 % du poids total de monomères insaturés.

30

8) Procédé selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que l'opération de complexation est réalisée

- à une température de l'ordre de 20 à 50°C

- avec une concentration molaire de composé de formule (I) dans le solvant de l'ordre de 0,1 à 1 mole/litre,

35

- et un rapport molaire ligand monomère/composé de formule I de l'ordre de 0,1 à 2.

9) Complexes des composés inorganiques de formule I



5 formule où :

- M représente un métal des groupes 1b à 7b et 8 de la classification périodique, ainsi que l'aluminium et les lanthanides.

10 - les radicaux Y sont semblables ou différents et représentent les groupes :

. -OR où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-C18, ou phényle

. -X où X est un halogène,

15 . -O-C-R où R est un radical alkyle linéaire ou ramifié en

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

C1-C18, ou phényle

. = O

20 le nombre de radicaux -O-C-R ou = O étant toujours inférieur à

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

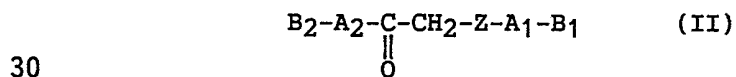
la valence du métal M ;

- n est la valence du métal,

et le ligand choisi parmi :

25

a) les composés atomiques β cétoniques, β cétoesters ou β cétoamines de formule II



où -Z représente :



. -CH- où R₁ est H ou un radical alkyle en C1-C4.



- A1 et A2 sont semblables ou différents et représentent

- . $-(CH_2)_m-$ où m est un entier de 2 à 4
- . $-O(CH_2)_m-$ où m est un entier de 1 à 4

5

- B1 et B2 sont semblables ou différents et représentent

- . $-CH = CHR_2$
- . $-CH = CHR_2$
 CH_3
- . $-\phi - CH = CHR_2$

10

où R_2 est H, - COOH

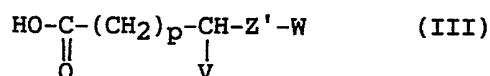
15

- . le radical styryle

- l'ensemble des groupes -A2-B2 pouvant en outre représenter CH_3

20

b) les composés hydroxyacides ou aminoacides de formule (III)



formule où :

25

- V représente

- . -OH
- . $-\text{NHR}_1$ où R_1 est H ou un radical alkyle en C1-C4

30

- $\text{Z}'-\text{W}$ représente :

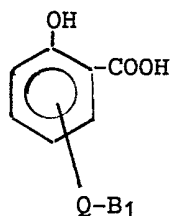
- . B_1 (dont la définition a été donnée ci-dessus)
- . $\text{Z}'-B_1$ avec Z' représentant le groupe $-(CH_2)_{m'}-$ ou $-(CH_2)_{m'}-\text{NH}-$, avec m' entier allant de 0 à 4.

35

- p est égal à 0 ou 1

c) les composés acides salicyliques de formule (IV)

5



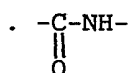
(IV)

formule où :

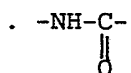
10

- Q représente

. $-(CH_2)_q-$, où q est un entier de 0 à 4



15



- B_1 a la définition donnée ci-dessus

20

10) Complexes selon la revendication 9 caractérisés en ce que le composé inorganique de formule I est le tétraéthoxyde ou tetrapropoxyde de zirconium ou de titane, le triéthoxyde ou tripropoxyde d'aluminium et en ce que le ligand est

25

. l'acétoacetoxyethylméthacrylate

. l' α hydroxyméthacrylate de méthyle

. $CH_3-CO-CH_2-CO-(CH_2)_3$  $-CH=CH_2$

. ϵ N-méthacryloyl-L-lysine

. l'acide méthacrylamino -4-ou-5- salicylique

30

11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 caractérisé en ce que le quantité d'eau mise en oeuvre pour réaliser l'opération d'hydrolyse-polycondensation correspond à un rapport molaire H_2O/M de l'ordre de 0,5 à 10.

35

12) Complexes selon la revendication 9 ou 10 hydrolysés et polycondensés selon le procédé faisant l'objet de la revendication 11, se présentant sous forme de sols dont les particules ont un diamètre hydrodynamique de

l'ordre de 2 à 100 nm et une masse molaire moyenne en poids de l'ordre de 10^4 à 5×10^7 g/mole.

5 13) Procédé selon l'une quelconque des revendications 5-8 ou 11 caractérisé en ce que l'opération de polymérisation organique est réalisée en présence de 0,1 à 5 % en poids environ par rapport aux monomères d'un amorceur de polymérisation, à une température de l'ordre de 20 à 100°C en fonction du type d'amorceur et de la température de dissociation de ce dernier.

10 14) Utilisation des polymères mixtes faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1 à 5 comme matériaux polymères chargés de propriétés améliorées.

15

20

25

30

35

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FR 9111634
FA 464277

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-4 737 444 (SATO ET AL.) * revendications 1-2,8,9 *	1-14
D,Y	EP-A-0 351 759 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT E.V.) * revendications 1,7,12,13; exemples 2,3 *	1-14
Y	DE-A-3 149 797 (HENKEL KGA) * page 14, ligne 16; exemple 1 * * page 15, ligne 30; exemple 2 *	1-14
A	WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 8751, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-359563 & JP-A-6 226,2736 (WAKO PURE CHEM. IND. KK.) 14 Novembre 1987 * abrégé *	1
A	US-A-4 950 710 (ROHA) * colonne 2, ligne 30 - ligne 42; revendication 10 *	1
A	BE-A-787 861 (EASTMAN KODAK COMP.) * exemple 2; tableau 2 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C08F
Date d'achèvement de la recherche 07 AVRIL 1992		Examinateur LOISELET-TAISNE S.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire 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		