



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/09/06
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2001/04/26
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/03/18
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2002/04/10
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/002454
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2001/029092
(30) Priorité/Priority: 1999/10/15 (FR99/12896)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08F 2/32* (2006.01),
C08F 4/04 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
CERF, MARTINE, FR;
TRIBALLIER, KARINE, FR;
BENARD, FRANCOISE, FR
(73) Propriétaire/Owner:
ATOFINA, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : EMULSION DE POLYMERES EAU-DANS-HUILE ET SON PROCEDE DE FABRICATION
(54) Title: WATER-IN-OIL POLYMER EMULSION AND METHOD FOR MAKING SAME

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne une émulsion de polymères eau-dans-huile contenant dans une phase organique, continue et pratiquement non miscible à l'eau, des polymères solubles dans l'eau ou gonflables à l'eau, finement divisés, un agent émulsifiant eau-dans-huile et éventuellement des agents mouillants. Elle a également pour objet un procédé de préparation de ladite émulsion. Elle concerne plus particulièrement un procédé d'émulsion inverse en présence d'un ou de plusieurs amorceurs appartenant à une famille spécifique d'esters d'acides azocarboxyliques.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
26 avril 2001 (26.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/29092 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: C08F 2/32
- (21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02454
- (22) Date de dépôt international:
6 septembre 2000 (06.09.2000)
- (25) Langue de dépôt: français
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité:
99/12896 15 octobre 1999 (15.10.1999) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): ATO-FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CERF, Martine [FR/FR]; 31, allée Jacques Villon, F-27300 Bernay (FR). TRIBALLIER, Karine [FR/FR]; 10, chemin du Bois d'Alençon, F-27300 Bernay (FR). BERNARD, Françoise [FR/FR]; Le Village, F-27300 Corneville la Fouquetière (FR).
- (74) Mandataire: DANG, Doris; Atofina, DRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée:
— Avec rapport de recherche internationale.
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: WATER-IN-OIL POLYMER EMULSION AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre: EMULSION DE POLYMERES EAU-DANS-HUILE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

(57) Abstract: The invention concerns a water-in-oil polymer emulsion containing in an organic and continuous phase practically non-miscible in water, finely comminuted water soluble polymers or capable of being swollen in water, a water-in-oil emulsifying agent and optionally wetting agents. The invention also concerns a method for preparing said emulsion. More particularly, it concerns a method for invert emulsion in the presence of one or several initiators belonging a specific family of azacarboxylic acid esters.

(57) Abrégé: La présente invention concerne une émulsion de polymères eau-dans-huile contenant dans une phase organique, continue et pratiquement non miscible à l'eau, des polymères solubles dans l'eau ou gonflables à l'eau, finement divisés, un agent émulsifiant eau-dans-huile et éventuellement des agents mouillants. Elle a également pour objet un procédé de préparation de ladite émulsion. Elle concerne plus particulièrement un procédé d'émulsion inverse en présence d'un ou de plusieurs amorceurs appartenant à une famille spécifique d'esters d'acides azocarboxyliques.

WO 01/29092 A1

EMULSION DE POLYMERES EAU-DANS-HUILE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention concerne une émulsion de polymères eau-
5 dans-huile contenant dans une phase organique, continue et pratiquement non miscible à l'eau, des polymères solubles dans l'eau ou gonflables à l'eau, finement divisés, un agent émulsifiant eau-dans-huile et éventuellement des agents mouillants. Elle a également pour objet un procédé de préparation de ladite émulsion.

10 Des émulsions de polymères eau-dans-huile de polymères solubles dans l'eau sont connues. Leurs procédés de préparation par la polymérisation en émulsion inverse sont également connus. On peut se reporter au document US 3,284,393, qui est le brevet de base dans ce domaine.

15 Le procédé tel que décrit dans le brevet US 3,284,393 consiste à émulsionner dans une phase organique, un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) soluble(s) dans l'eau, éventuellement en solution aqueuse, à l'aide d'un agent émulsifiant eau-dans-huile et ensuite à polymériser en émulsion en présence d'un initiateur. Le peroxyde de
20 benzoyle, le peroxyde de lauroyle et le persulfate de potassium sont cités comme amorceur radicalaire. Ces peroxydes ont également été cités dans le brevet US 3,920,599.

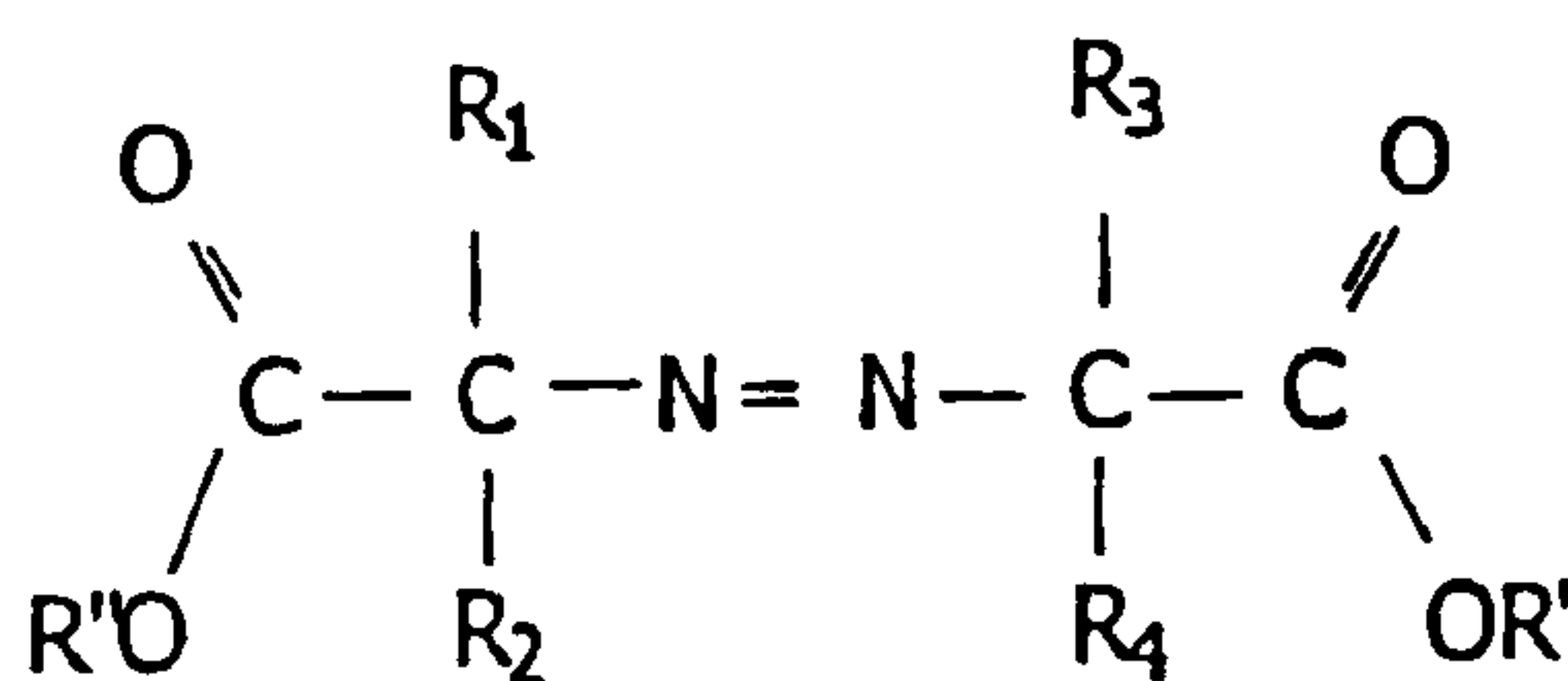
Le brevet US 4,059,552 décrivant des polymères gonflables à l'eau et finement divisés, cite l'hydroperoxyde de tertibutyle, le peroxyde de
25 diméthane sulfonyle et les persulfates d'ammonium comme amorceur de polymérisation.

On constate toutefois que dans les procédés plus récents, l'azobisisobutyronitrile est le plus fréquemment utilisé (US 4,024,097, US 4,713,431, US 4,419,344) comme amorceur en polymérisation émulsion
30 inverse.

Par ailleurs, le document US 5,292,800 divulgue des émulsions de polymères eau-dans-huile, dans lesquelles la phase organique est constituée d'au moins 50 % d'huiles végétales ou animales. L'exemple comparatif 1 de ce document montre qu'en polymérisant à 55°C, 250 g d'une solution
35 aqueuse à 50 % d'acrylamide dans 250 g d'huile de colza en présence de 2,2'-azobis (isobutyrate) de diméthyle comme amorceur et à l'aide d'un monoléate de sorbitanne commercial comme agent émulsifiant, se forme une émulsion de polymère eau-dans-huile granuleuse et non filtrable.

La société déposante a maintenant mis au point un procédé de préparation d'émulsion inverse stable ayant une phase organique inférieure à 50 % en poids. En outre, il permet de réduire voire supprimer les problèmes de formation de coagulats ou de grains rencontrés lors de la polymérisation. Ce procédé permet également de préparer des polymères à masses moléculaires élevées, propriété particulièrement intéressante pour accroître leur efficacité dans des applications telles que floculation, etc.

Le procédé selon l'invention tel que décrit ou de façon large, consiste à émulsionner, dans une phase organique, un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s), à l'aide d'un agent émulsifiant eau-dans-huile puis à polymériser en émulsion, ce procédé est caractérisé en ce que l'on polymérise en présence d'un ou de plusieurs amorceur(s) appartenant à la famille d'esters d'acides azocarboxyliques, représenté(e) par la formule (I),



(I)

dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents sont sélectionnés indépendamment dans le groupe consistant en -alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 9 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les groupes hydroxyl, alkoxy en C_1 à C_6 et halogène; et en -cycloalkyles en C_3 à C_{12} , éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les groupes alkyle en C_1 à C_6 , alkoxy en C_1 à C_6 , hydroxy et halogène;

-aralkyles éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_6 , alkoxy en C_1 à C_6 , hydroxy ou halogène;

-aryles éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les groupes alkyle en C_1 à C_6 , alkoxy en C_1 à C_6 , hydroxy et halogène;

avec au moins une des combinaisons $\text{R}_1\text{-R}_2$ et $\text{R}_3\text{-R}_4$ pouvant éventuellement former un cycle aliphatique ;

R'' et R' sont identiques ou différents l'une de l'autre et sont sélectionnés indépendamment dans le groupe consistant en radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₄.

De préférence, les autres esters d'acides azocarboxyliques sont ceux dans lesquels R'' et R' représentent le méthyle ou l'éthyle et dans lesquels R₁, R₂, R₃, R₄ représentent un radical alkyle C₁ à C₄.

L'invention tel que revendiquée est toutefois restreint au fait que l'ester d'acide azocarboxylique de base utilisé est le diéthyl 2, 2'-azobisisobutyrate, c'est-à-dire avec R₁, R₂, R₃, R₄ représentant le méthyle et R' et R''
10 représentant l'éthyle. Le DEAB peut également être utilisé en mélange avec d'autres esters d'acides azocarboxyliques de formule (I). On peut citer par exemple les mélanges de diéthyl 2, 2'-azobisisobutyrate (DEAB) et de diméthyl 2, 2'-azobisisobutyrate (DMAB) avec un taux massique en DEAB supérieur à 50% et des mélanges de DEAB, DMAB et de méthyl 2, éthyl 2'-azobisisobutyrate avec un rapport molaire COOCH₃/COOC₂H₅ ≤ 10.

Les esters d'acides azocarboxyliques de formule (I) peuvent être préparés par un procédé classique en deux étapes comprenant une première étape de conversion de l'azonitrile, par réaction avec un alcool, en présence de HCl, selon la réaction de Pinner, conduisant au chlorhydrate
20 d'azoiminoéther correspondant et une seconde étape d'hydrolyse en présence du chlorhydrate ainsi obtenu. Ils peuvent être également préparés par les procédés améliorés tels que décrits dans les documents DE 2 254 572, EP 80 275 et EP 230 586.

En outre, ces esters peuvent être préparés par réaction d'un azonitrile avec un alcool et de l'acide chlorhydrique dans un solvant aromatique, avec un rapport molaire HCl/azonitrile >2 lorsque l'alcool est le méthanol et > 3 lorsque l'alcool est l'éthanol ou un alcool supérieur.

La quantité d'esters d'acides azocarboxyliques mise en jeu dans le procédé suivant la présente invention représente environ 0,01 à 1 % en poids
30 du ou des monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s) utilisé(s) et de préférence 0,02 à 0,5 % en poids.

Les monomères éthyléniques insaturés solubles dans l'eau ou les mélanges hydrosolubles de monomères, comprenant des monomères

éthyléniques insaturés solubles dans l'eau et des monomères éthyléniques insaturés insolubles dans l'eau, sont préférés.

Comme monomères éthyléniques insaturés solubles dans l'eau, on peut citer notamment les acides carboxyliques monoéthyléniques insaturés, comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide itaconique, les sels des acides carboxyliques susmentionnés, par exemple les sels de sodium, de potassium ou d'ammonium, les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique d'aminoalcools, comme, par exemple l'acrylate de diméthylaminoéthyle, sous forme protonée ou quaternisée, par exemple le chlorhydrate de l'acrylate de diméthylaminoéthyle, le sulfate hydrogéné ou hydrosulfate de l'acrylate de diméthylaminoéthyle, le méthylchlorure de l'acrylate de diméthylaminoéthyle, le méthylsulfate de l'acrylate de diméthylaminoéthyle, le chlorhydrate du méthacrylate de diméthylaminoéthyle, l'hydrosulfate ou sulfate hydrogéné du méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthylchlorure du méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthylsulfate du méthacrylate de diméthylaminoéthyle, l'acrylamide, le méthacrylamide, des (méth)acrylamides N-alkylés, le chlorure de méthacrylamidopropyl-triméthylammonium, le chlorure d'acrylamidopropyltriméthylammonium, le méthylsulfate de méthacrylamidopropyltriméthylammonium, le méthylsulfate d'acrylamidopropyltriméthylammonium, les acides acrylamido- et méthacrylamidoalkylsulfoniques et leurs sels, tels que l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, les acrylates d'hydroxyalkyle et les méthacrylates d'hydroxyalkyle, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, les N-vinylamides, comme par exemple le N-vinylformamide, le N-vinylacétamide, le N-vinyl-N-méthylacétamide et le N-vinyl-N-méthylformamide, le chlorure de diallyldiméthylammonium, le N-vinylpyrrolidone, le N-vinylimidazole, la N-vinylimidazoline, la 2-méthyl-1-vinylimidazoline, l'acide méthacrylique de 2-éthylsulfonique, l'acide styrènephosphonique et l'acide styrène-sulfonique. On peut également citer le N-méthylolacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, tout comme les N-méthylol(méth)acrylamides étherifiés partiellement ou totalement avec des alcools en C₁ à C₄ monohydroxylés.

Ces monomères peuvent être cationiques ou anioniques et dans certains cas, les charges ioniques sont suffisamment faibles de sorte qu'on peut considérer les monomères comme non-ioniques.

Les monomères cationiques sont, par exemple, les amines allyliques ou diallyliques ou le méthacrylate de diméthylaminoéthyle ou des sels

quaternaires tels que le chlorure d'acrylate éthyl triméthyl ammonium, le chlorure de méthacrylate éthyl triméthyl ammonium, le chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl ammonium et le chlorure de diallyldiméthyl ammonium.

5 Les monomères anioniques sont, par exemple, l'acide acrylique ou méthacrylique, l'acide 2-(méth)acrylamido alkylsulfonique et leurs sels, l'acide vinyl phosphonique, l'acide styrène sulfonique et l'acide styrène phosphonique.

10 Le mélange hydrosoluble de monomères qui convient particulièrement à l'invention est constitué d'acrylamide et d'au moins un monomère choisi parmi le chlorure d'acrylate éthyl triméthyl ammonium, le chlorure de méthacrylate éthyl triméthyl ammonium, le chlorure d'acrylamidopropyl triméthylammonium, le chlorure de diallyldiméthyl ammonium, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

15 La phase organique est constituée d'un liquide hydrophobe inerte, et représente en général entre 10 et 49 % du poids total de l'émulsion et de préférence entre 20 et 40 %.

20 Le liquide hydrophobe inerte peut être choisi dans une large gamme de liquides organiques comprenant les hydrocarbures liquides et les hydrocarbures liquides substitués, contenant de préférence de 4 à 8 atomes de carbone ou même plus de 8 atomes de carbone. On peut utiliser, par exemple, le benzène, le xylène, le toluène, les huiles minérales, le kérosène, les essences lourdes et dans certains cas le pétrole. Les coupes pétrolières et en particulier la coupe isoparaffinique à chaîne ramifiée vendue sous la
25 marque de fabrique "Isopar M" se sont avérés particulièrement intéressantes.

30 Les agents émulsifiants eau-dans-huile appropriés sont ceux possédant un indice HLB (équilibre hydrophile lipophile) comprise entre 2 et 10, et de préférence entre 3 et 9. Pour la définition de l'indice HLB, on peut se reporter à l'article de W.C. Griffin dans Journal of Society of Cosmetic Chemist, volume 1, 311 (1950).

35 A titre d'exemple, on peut citer les esters d'acides gras de mono-, di- et polyglycérines, comme le monooléate, le dioléate, le monostéarate, le distéarate et le palmitate-stéarate. Ces esters peuvent être préparés, par exemple, en estérifiant des mono-, di et polyglycérines, ou des mélanges d'alcools polyhydroxylés tels que l'éthylène glycol, le diéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le butanediol-1,4, le butanetriol-1,2,4, la glycérine, le triméthylolpropane, le sorbitol, le néopentylglycol et le pentaérythritol.

En outre, on peut citer les esters d'acides gras du sorbitanne, comme le monooléate de sorbitanne, le dioléate de sorbitanne, le trioléate de sorbitanne, le monostéarate de sorbitanne et le tristéarate de sorbitanne.

Les esters d'acides gras de mannityle, comme le monolaurate de mannityle, ou le monopalmitate de mannityle, les esters d'acides gras de la pentaérythryle, comme le monomyristate de pentaérythryle, le monopalmitate de pentaérythryle, le dipalmitate de pentaérythryle, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol-sorbitanne, plus particulièrement les monooléates, les esters d'acides gras de polyéthylèneglycolmannityle, plus particulièrement les monooléates et trioléates, les esters d'acides gras du glucose, comme le monooléate de glucose et le monostéarate de glucose, le distéarate de triméthylolpropane, les produits de la réaction de l'isopropylamide avec l'acide oléique, les esters d'acides gras de glycérosorbitanne, les alkylamines éthoxylées, le phtalate d'hexadécylsodium et le phtalate de décylsodium peuvent également convenir comme agent émulsifiant.

La température de polymérisation dépend de la cinétique de décomposition de l'amorceur utilisé et est généralement comprise entre 10 et 100°C, de préférence comprise entre 30 et 90°C.

Selon le procédé de la présente invention, on opère de préférence en l'absence d'oxygène. On peut utiliser un flux de gaz inerte tel que l'azote ou l'argon pour purger l'installation. On a observé qu'en l'absence d'oxygène dans le milieu réactionnel, les polymères obtenus sont reproductibles, les masses molaires sont plus élevées et la teneur en monomère résiduelle est plus faible.

Le procédé de la présente invention a en outre l'avantage de ne pas conduire à la formation des sous-produits toxiques.

Les polymères ainsi obtenus peuvent être utilisés comme flocculants dans l'épuration des eaux résiduaires urbaines et industrielles, dans l'industrie papetière, dans les mines, les carrières, les boues de forage, dans la récupération assistée du pétrole et dans le traitement d'eau potable.

PARTIE EXPERIMENTALE

- *
Isopar M : Hydrocarbure paraffinique d'Exxon
- 35 *
Span 80 : Sorbitanne monooléate de ICI
- *
Tween 61 : Monostéarate de Sorbitanne polyéthoxyléné (POE 4 moles) de ICI
- AZDN : 2,2'-Azobisisobutyronitrile commercialisé par Elf Atochem
- DMAB : Diméthyl2,2'azobisisobutyrate

* (marques de commerce)

DEAB : Diéthyl 2,2'-azobisisobutyrate

EDTA : Ethylène diaminetetraacétique acide.

La quantité indiquée dans le mode opératoire général correspond à 100 grammes de monomères utilisés.

5

Mode opératoire général

Préparation de la phase aqueuse :

Les produits suivants sont successivement introduits dans un becher sous agitation :

10	- eau déminéralisée	176,35 g
	- acrylamide (50 % dans l'eau)	335,91 g
	- Adamquat MC 80 *	50,00 g
	- EDTA	0,08 g
	- Acide adipique	12,60 g
15	- NaOH (50 % dans l'eau)	1,68 g
	- NaCl	12,60 g

Préparation de la phase huile :

Les produits suivants sont successivement introduits dans un vase de Wolff de 1 litre :

	- Isopar M *	218,67 g
	- Span 80 *	18,60 g
	- Tween 61 *	2,20 g

25 Préparation de l'émulsion de monomère :

La phase aqueuse précédemment préparée est versée dans la phase huile. Une homogénéisation des deux phases est réalisée à l'aide d'un Ultraturrax* pendant 2 minutes.

30 Réaction de polymérisation :

L'émulsion de monomère précédemment obtenue est versée dans un réacteur de polymérisation muni d'une agitation double turbine réglée à 500 tours/min, d'un réfrigérant et d'un tube plongeant alimenté en azote. Cette émulsion est alors maintenue 30 min sous balayage d'azote et est portée à 35 47°C. L'amorceur azoïque (0,15 part) est alors introduit tout en maintenant la température du milieu réactionnel à 47°C +/- 2°C pendant 2h30. On effectue alors un palier à 52,5°C pendant 1h et un deuxième palier à 80°C également pendant 1h. Le milieu réactionnel est alors refroidi à température ambiante, dépoté en filtrant le mélange sur un filtre de 10 µm. La quantité de grains

* (marques de commerce)

éventuellement formés est mesurée après séchage à l'étuve 24h à 40°C. Le taux de grains est calculé en faisant le rapport de la quantité de grain obtenu et de la quantité théorique de polymère formé.

Mesure de la viscosité intrinsèque des polymères isolés par précipitation de 10 g d'émulsion inverse dans 100 g d'acétone, le polymère étant ensuite repris dans 300 ml d'acétone pour conduire à une poudre qui est séchée 24h en étuve à 40°C.

0,5 g de copolymère est dissous dans 200 ml d'une solution aqueuse molaire de NaCl. Cette solution est rediluée plusieurs fois et les viscosités cinématiques correspondantes mesurées à chaque fois. La viscosité intrinsèque peut alors être déterminée.

EXEMPLES	1	2	3
Amorceur	AZDN	DMAB	DEAB
Taux de grains	3,7 %	0 %	0 %
Viscosité intrinsèque (dg/l)	12,7	15	12,5

EXEMPLE 4 :

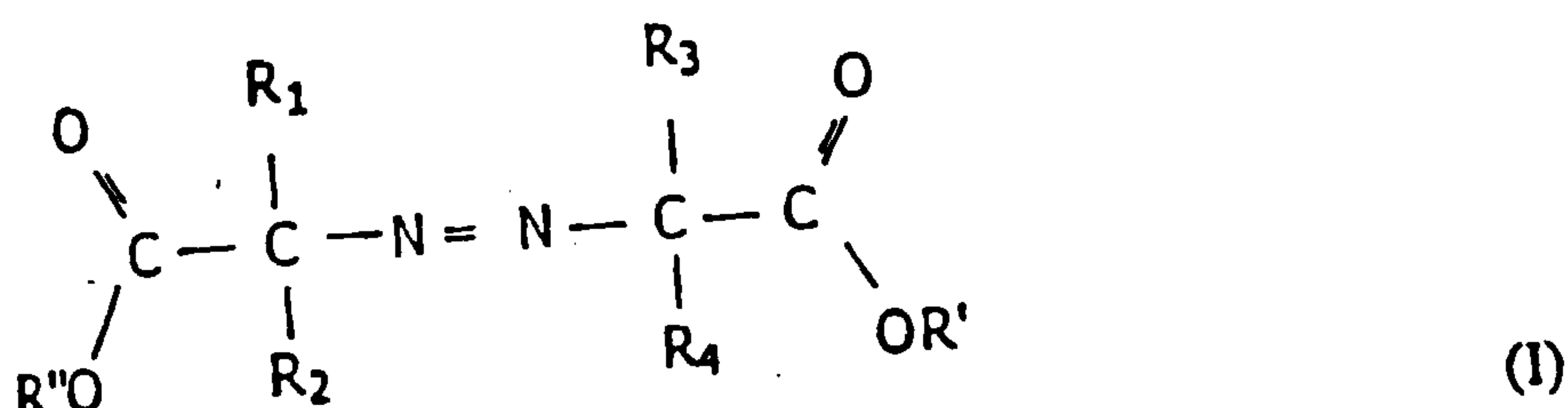
La réaction est réalisée comme décrit précédemment en maintenant un palier de polymérisation à 45°C au lieu de 47°C et en utilisant comme amorceur le DMAB.

EXEMPLE	5
Amorceur	DMAB
Taux de grains	0 %
Viscosité intrinsèque (dg/l)	17

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'une émulsion de polymères eau-dans-huile consistant à émulsionner dans une phase organique, un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturé(s), à l'aide d'un agent émulsifiant eau-dans-huile puis à polymériser en émulsion, caractérisé en ce que la phase organique représente moins de 50% en poids de l'émulsion et en ce que l'on polymérise en présence de diéthyl 2,2'-azobisisobutyrate à titre d'amorceur.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diéthyl 2,2'-azobisisobutyrate est utilisé en mélange avec d'autres esters d'acides azocarboxyliques de formule (I),



dans laquelle :

R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, sont sélectionnés indépendamment dans le groupe constitué des radicaux

- alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 9 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les groupes hydroxyl, alkoxy en C_1 à C_6 et halogène;

- cycloalkyles en C_3 à C_{12} , éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les groupes alkyle en C_1 à C_6 , alkoxy en C_1 à C_6 , hydroxy et halogène;

- aralkyles éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les groupes alkyle en C_1 à C_6 , hydroxy et halogène; et

-aryles éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants sélectionnés parmi les groupes alkyle en C_1 à C_6 , alkoxy en C_1 à C_6 , hydroxy et halogène ;

avec au moins une des combinaisons R_1 - R_2 et R_3 - R_4 pouvant éventuellement former un cycle aliphatique ; et

R'' et R' sont identiques ou différents l'un de l'autre et sont sélectionnés indépendamment dans le groupe consistant en radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés en C₁ à C₁₀.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les autres esters d'acides azocarboxyliques sont ceux dans lesquels R'' et R' représentent le méthyle ou l'éthyle et dans lesquels R₁, R₂, R₃, R₄ représentent un radical alkyle C₁ à C₄.

10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on opère en l'absence d'oxygène.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la température de polymérisation est comprise entre 10 et 100°C.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la température de polymérisation est comprise entre 30 et 90°C.

20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la phase organique est constituée d'un liquide hydrophobe inerte.

8. Emulsion obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.