

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

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

3 081 869

②① N° d'enregistrement national : **18 54689**

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 D 317/40** (2018.01), C 08 F 18/22, C 08 F 20/36,
C 08 F 24/00, C 08 L 37/00, C 09 D 137/00

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ MONOMERES MONOETHYLENIQUEMENT INSATURES ET LEURS UTILISATIONS.

②② Date de dépôt : 31.05.18.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 06.12.19 Bulletin 19/49.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 14.05.21 Bulletin 21/19.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *BOSTIK SA Société anonyme —FR,
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE FR et UNIVERSITE DE RENNES 1
Etablissement public — FR.*

⑦② Inventeur(s) : MICHAUD GUILLAUME, FOUQUAY
STEPHANE, SIMON FREDERIC, CHAUVEAU
CYRIL, GUILLAUME SOPHIE et CARPENTIER JEAN-
FRANÇOIS.

⑦③ Titulaire(s) : BOSTIK SA Société anonyme,
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, UNIVERSITE DE RENNES 1
Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société
anonyme.

FR 3 081 869 - B1



Monomères monoéthyléniquement insaturés et leurs utilisations

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne des monomères monoéthyléniquement insaturés
5 comprenant au moins une fonction réactive.

La présente invention concerne également l'utilisation desdits monomères pour
préparer des polymères, ainsi que les compositions comprenant lesdits polymères.

Enfin, la présente invention concerne également l'utilisation des compositions
réticulables.

10

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

Des polymères de type acrylique ou méthacrylique contenant des motifs de répétition
à base de carbonate de glycérol sont connus. Ces polymères sont notamment utilisés avec
des composés aminés pour préparer des compositions réticulables en vue de la réalisation
15 de matériaux de revêtements. Toutefois, ces polymères sont typiquement réactifs à
température élevée (environ 80°C), et présentent une faible réactivité à température
ambiante.

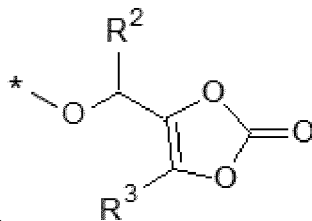
Il existe donc un besoin de fournir de nouveaux monomères permettant la préparation
de polymères présentant une réactivité améliorée par rapport aux polymères existants.

Il existe également un besoin de fournir de nouvelles compositions multicomposantes
présentant des propriétés d'adhésion et/ou des performances mécaniques satisfaisantes.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

25 **Monomères**

La présente invention concerne un monomère monoéthyléniquement insaturé M
comprenant au moins une fonction de formule (A) suivante :



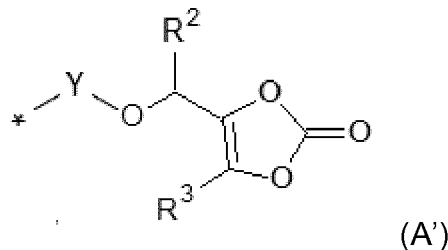
(A)

30

dans laquelle :

- R² représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, un radical aryle (de préférence phényle) ou un radical arylalkyle (de préférence phénylalkyle);
- 5 - R³ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, un radical aryle (de préférence phényle) ou un radical arylalkyle (de préférence phénylalkyle);
- ou R² et R³ peuvent être liés ensemble pour former un groupement $-(CH_2)_p-$ avec p
- 10 étant un nombre entier allant de 3 à 5.

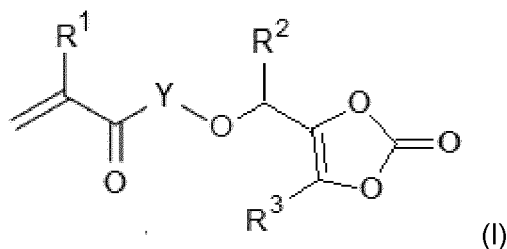
De préférence, le monomère monoéthyléniquement insaturé M comprend au moins une fonction de formule (A') :



15

- R² et R³ sont tels que définis précédemment ; et
- Y représente une liaison ou un radical $-X_1-(CH_2)_n-X_2-$ avec :
 - o X₁ représente O, S, NH ou NR' avec R' représentant un radical alkyle comprenant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, X₁ représentant de
 - 20 préférence O ;
 - o X₂ représente NHC(O) ou C(O), X₂ représentant de préférence NHC(O) ;
 - o n représente un entier allant de 2 à 10, de préférence de 2 à 10, préférentiellement de 2 à 4, n représentant avantageusement 2.

25 Selon un mode de réalisation préféré, la présente invention concerne un monomère monoéthyléniquement insaturé M ayant la formule (I) suivante :

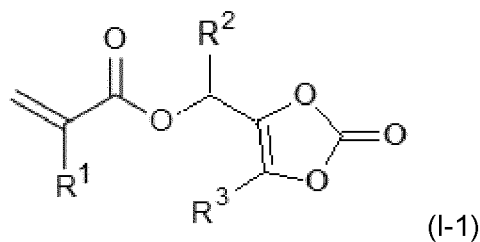


dans laquelle :

- R¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- R² représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, un radical aryle (de préférence phényle) ou un radical arylalkyle (de préférence phénylalkyle);
- R³ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, un radical aryle (de préférence phényle) ou un radical arylalkyle (de préférence phénylalkyle);
- ou R² et R³ peuvent être liés ensemble pour former un groupement $-(CH_2)_p-$ avec p étant un nombre entier allant de 3 à 5 ;
- Y représente une liaison ou un radical $-X_1-(CH_2)_n-X_2-$ avec :
 - o X₁ représente O, S, NH ou NR' avec R' représentant un radical alkyle comprenant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, X₁ représentant de préférence O ;
 - o X₂ représente NHC(O) ou C(O), X₂ représentant de préférence NHC(O) ;
 - o n représente un entier allant de 2 à 10, de préférence de 2 à 10, préférentiellement de 2 à 4, n représentant avantagement 2.

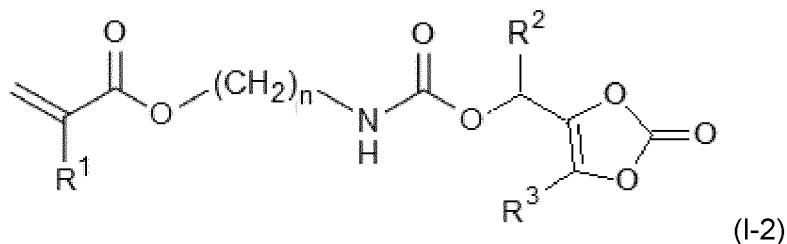
De préférence, Y représente une liaison ou un radical $-O-CH_2CH_2-NH-C(O)-$.

Selon un mode de réalisation, le monomère M selon l'invention est choisi parmi les monomères de formule (I-1) suivante :



dans laquelle R¹, R² et R³ sont tels que définis précédemment. Les monomères de formule (I-1) sont ceux pour lesquels Y représente une liaison.

Selon un mode de réalisation, le monomère M selon l'invention est choisi parmi les monomères de formule (I-2) suivante :



dans laquelle X_1 , X_2 , n , R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis précédemment. Les monomères de formule (I-2) sont ceux pour lesquels Y représente un radical $-X_1-(CH_2)_n-X_2-$ en particulier de type $-O-(CH_2)_n-NH(CO)-$.

5

De préférence, dans les formules (A), (A'), (I), (I-1) et (I-2) :

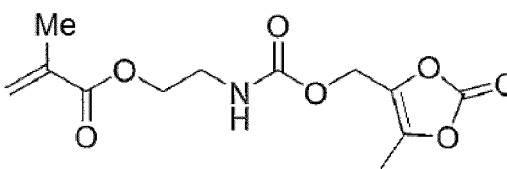
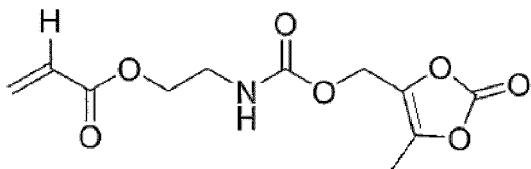
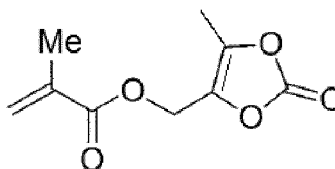
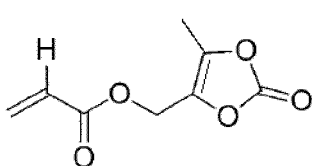
- R^1 représente un radical méthyle ou un atome d'hydrogène ; et/ou
- R^2 représente un atome d'hydrogène ; et/ou
- R^3 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence R^3 représente un radical méthyle.

10

Les monomères M peuvent être préparés par toute méthode conventionnelle connue de l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation préféré, les monomères M sont choisis parmi l'un des monomères suivants :

15

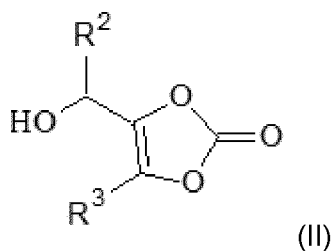


20

La présente invention concerne également un procédé de préparation de monomères M tels que définis précédemment.

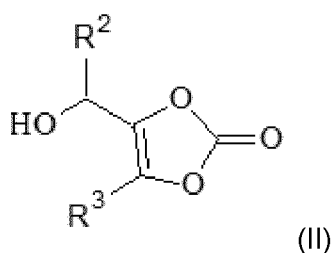
En particulier, la présente invention concerne également un procédé de préparation de monomères M susmentionnés, à partir d'un composé de formule (II) suivante :

25



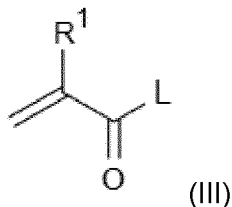
dans laquelle R² et R³ sont tels que définis précédemment.

Selon un mode de réalisation, la présente invention concerne un procédé de
5 préparation de monomères M de formule (I-1) telle que définie ci-dessus, comprenant la
réaction entre un composé de formule (II) :



dans laquelle R² et R³ sont tels que définis précédemment ;

10 et un composé de formule (III) :



dans laquelle R¹ est tel que défini précédemment, et L représente un groupe partant, par
exemple un radical choisi dans le groupe constitué des halogènes, des groupes hydroxyles
15 (OH) et des groupes alcoxy comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à
8 atomes de carbone, et avantageusement de 1 à 4 atomes de carbone.

La réaction entre le composé de formule (II) et de formule (III) telles que définies ci-
dessus peut être réalisée dans les conditions typiques des réactions de substitution
nucléophile, par exemple de réaction d'estérification ou de transestérification.

20 Selon un mode de réalisation, les composés de formule (III) sont tels L représente un
radical choisi dans le groupe constitué des groupes hydroxyles (OH) et des groupes alcoxy
comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbone, et
avantageusement de 1 à 4 atomes de carbone. La réaction mise en œuvre correspond dans
ce cas à une estérification ou à une transestérification.

25 Parmi les composés de formule (III), on peut par exemple citer les esters d'acide

(méth)acrylique d'alcools en C1 à C8, tels que les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-butyle et de 2-éthylhexyle, et plus particulièrement les esters d'acide (méth)acrylique d'alcools en C1 à C4, par exemple les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle et de n-butyle.

5 La réaction entre un composé de formule (II) et de formule (III) susmentionnée peut être réalisée en présence d'un catalyseur acide (réaction d'estérification), d'un catalyseur basique (réaction de transestérification), ou d'un catalyseur enzymatique (réaction d'estérification ou de transestérification).

10 L'estérification ou la transestérification catalysée par une enzyme peut être conduite selon les méthodes décrites dans Biotechnol. Lett. 1990,12, 825-830, Biotechnol. Lett. 1994,16, 241-246, ainsi que les demandes US 5,240,835, WO 2004/05088 ou DE 102,009,003,035.

15 Les enzymes (E) utilisables pour l'estérification ou la transestérification peuvent être choisies parmi les hydrolases, les estérases (EC 3.1.-.-), lipases (EC 3.1.1.3), glycosylases (EC 3.2.-.-) et protéases (CE 3.4.-.-), sous forme libre ou sous forme chimiquement ou physiquement immobilisée sur un support, de préférence les lipases, les estérases ou les protéases. Une préférence particulière est accordée à Novozym® 435 de Novozymes (lipase de *Candida antarctica B*) ou aux lipases *Aspergillus sp.*, *Aspergillus Niger sp.*, *Mucor sp.*, *Penicillium cyclopium sp.*, *Geotricum candidum sp.*, *Rhizopus javanicus*, *Burkholderia sp.*, *candida sp.*, *Pseudomonas sp.* ou du *pancréas de porc*, on préfère tout particulièrement les lipases *Candida antarctica B* et *Burkholderia sp.*

20 La teneur en enzyme dans le milieu réactionnel peut être comprise dans une plage allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total des réactifs de formules (II) et (III) utilisés.

25 Les catalyseurs acides appropriés pour une réaction d'estérification sont, par exemple, l'acide sulfurique, l'hydrogénosulfate de sodium, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, le dihydrogénophosphate monosodique, l'hydrogénophosphate disodique, l'acide pyrophosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux, l'acide méthane sulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique, l'acide *para*-toluène sulfonique et leurs mélanges. Les acides de Lewis sont également utilisables, comme par exemple les composés dérivés du titane et de l'étain. Il est également possible d'utiliser des résines échangeuses d'ions sous leur forme acide, par exemple de type sulfoniques ou carboxyliques.

35 Les catalyseurs basiques appropriés pour une réaction de transestérification sont, par exemple, les hydroxydes métalliques et/ou les alcoolates, en particulier les catalyseurs utilisant les métaux des groupes 1, 2, 4 et 13 du tableau périodique, par exemple les hydroxydes de métaux alcalins tels que NaOH ou KOH, et les alcoolates de métaux et alcalino-terreux, en particulier les méthylates ou éthylates correspondants, tels que le

méthylate de sodium, le méthylate de potassium, l'éthylate de sodium ou l'éthylate de potassium. Les résines échangeuses d'ions sous leur forme alcaline sont également utilisables.

5 Les catalyseurs acides ou basiques peuvent être utilisés à des concentrations allant de 0,0001% à 20% en poids, de préférence 0,001% à 10% en poids, par rapport au poids total du mélange réactionnel.

La réaction entre le composé de formule (II) et le composé de formule (III) peut être réalisée en continu, en discontinu, ou en semi-continu.

10 Dans le cas d'un procédé discontinu, les composés de formules (II) et (III) peuvent être ajoutés dans un réacteur en batch, avec addition du catalyseur ou de l'enzyme.

Dans le cas d'un procédé semi-continu, l'un des réactifs, par exemple le composé (II) ou le composé (III), peut être initialement chargé et tout ou partie des autres réactifs peut être introduit au cours de la réaction.

15 Dans le cas d'un procédé continu, les composés (II) et (III) sont introduits en continu vers une zone de réaction comprenant le catalyseur, le monomère M de formule (I) étant éliminé en continu de la zone de réaction, éventuellement avec les co-produits formés lors de la réaction, par exemple un alcool ou un ester.

20 Les catalyseurs acides ou basiques ou enzymatiques peuvent également être introduits en continu au sein de la zone de réaction dans les procédés semi-continus ou continus.

Le temps de réaction dépend notamment de facteurs tels que la température, la quantité de catalyseur, l'activité du catalyseur acide, basique ou enzymatique utilisé, du taux de conversion souhaité et/ou de la structure des composés de formule (II) et (III). Le temps de réaction peut être ajusté de telle sorte que la conversion du composé de formule (II) 25 atteigne au moins 70%, de préférence au moins 80%, préférentiellement au moins 90%, encore plus préférentiellement au moins 95% et plus encore au moins 97%. D'une manière générale, de 1 à 48 heures, de préférence de 1 à 12 heures et plus préférablement de 1 à 6 heures de durée de réaction peuvent être suffisantes pour atteindre le taux de conversion souhaité.

30 Les réactions d'estérification et de transestérification sous catalyse acide ou basique ou enzymatique peuvent généralement être conduites à des températures comprises entre 0 et 100°C, de préférence entre 20 à 80°C et encore plus préférentiellement entre 20 et 70°C.

Le rapport molaire entre le composé de formule (II) et le composé de formule (III) peut varier dans un large intervalle.

35 Le rapport molaire entre le composé de formule (II) et le composé de formule (III) (composé de formule (II) : composé de formule (III)) peut être compris dans l'intervalle allant de 1:100 à 1:1, de préférence de 1:50 à 1:1 et plus préférablement de 1:20 à 1:1.

De préférence, le composé de formule (III) est utilisé en excès par rapport au composé de formule (II), afin qu'il puisse être éliminé par distillation sous pression réduite, par exemple sous la forme d'un azéotrope, en même temps que le co-produit libéré, généralement un alcool ou le co-produit de l'ester formé lors d'une transestérification. Il est également possible de déplacer l'équilibre de réaction en faveur du monomère M de formule (I) en piégeant l'eau ou l'alcool formé au moyen d'un tamis moléculaire.

La réaction entre le composé de formule (II) et le composé de formule (III) peut être réalisée dans au moins un solvant organique. De préférence, la réaction est réalisée en l'absence de solvant organique.

Le solvant organique est de préférence anhydre, à savoir qu'il contient une teneur en eau inférieure à 10% en volume, de préférence inférieure à 5% en volume, plus préférablement inférieure à 1% en volume.

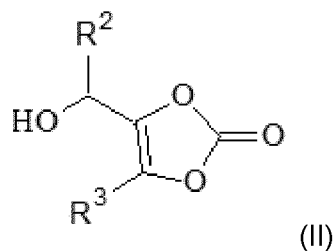
La proportion de solvants organiques dans le mélange réactionnel peut varier de 0,1 à 50% en poids, de préférence de 0,5 à 30% en poids ou de 1 à 10% par poids, par rapport au poids total du mélange réactionnel.

La réaction peut être réalisée en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation. Parmi les inhibiteurs de polymérisation, on peut citer, par exemple, le 4-méthoxyphénol (MEHQ), l'hydroquinone, la 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, le 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crésol (BHT), les composés nitrosés, tels que le nitrate d'isoacryloyle, la nitrosodiphénylamine, la *N*-nitrosocyclohexylhydroxylamine, le bleu de méthylène, la phénothiazine ou la diphenylamine, de préférence l'inhibiteur de polymérisation est le 4-méthoxyphénol (MeHQ).

Les inhibiteurs de polymérisation sont généralement utilisés, sur la base de la quantité des composés de formule (I), à savoir de 1 et 10 000 ppm, de préférence de 10 à 5000 ppm, plus préférentiellement de 30 à 2500 ppm et notamment de 50 à 1500 ppm.

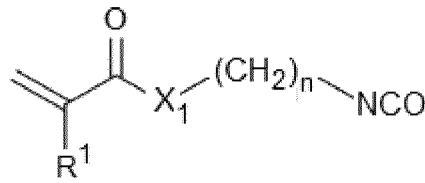
Les composés de formule (III) sont typiquement connus et disponibles industriellement.

Selon un mode de réalisation, la présente invention concerne un procédé de préparation de monomères M de formule (I-2) telle que définie ci-dessus, comprenant la réaction entre un composé de formule (II) :



dans laquelle R² et R³ sont tels que définis précédemment ;

et un composé ayant la formule générale (IV) suivante :



(IV)

5

dans laquelle R^1 , X_1 et n sont tels que définis précédemment.

De préférence, les composés de formule (IV) sont tels que n est un nombre entier allant de 2 à 4, préférentiellement n représentant 2.

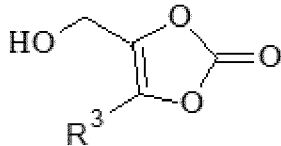
10

Parmi les composés de formule (IV), on peut par exemple citer le 2-isocyanatoéthyl acrylate (numéro CAS : 13641-96-8) disponible chez SHOWA DENKO EUROPE, ou le 2-isocyanatoéthyl méthacrylate (numéro CAS : 30674-80-7) disponible chez SHOWA DENKO EUROPE.

15

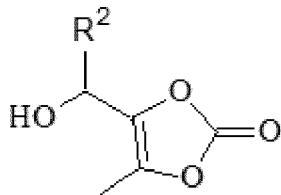
De préférence, les composés de formule (II) sont ceux ayant l'une des formules (II-a), ou (II-b) suivantes :

- composés de formule (II-a) :



(II-a)

- composés de formule (II-b) :



(II-b)

20

Les composés de formule (II) susmentionnée peuvent être préparés selon le mode opératoire décrit dans les demandes de brevet EP 0,078,413 et WO 9,602,253 :

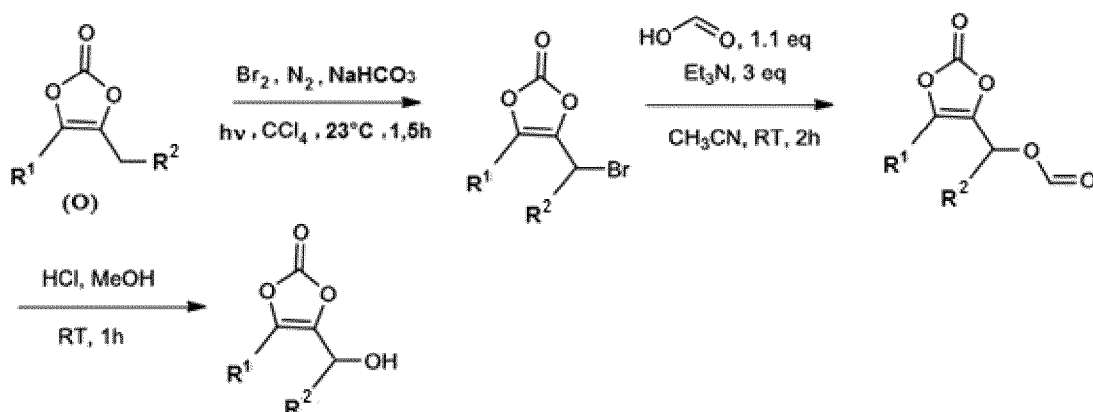


Schéma (1)

Le composé (O) de départ peut être synthétisé par les méthodes connues de l'homme de l'art décrites dans Liebigs Annalen der Chemie, Vol. 764, pages 116-124 (1972), Tetrahedron Letters, 1972, pages 1701-1704 et US 3,020,290 de JEFFERSON CHEMICAL.

Le composé de formule (II-a) peut être obtenu selon le schéma (2) ci-dessous, en suivant le mode opératoire décrit dans WO 9,602,253:

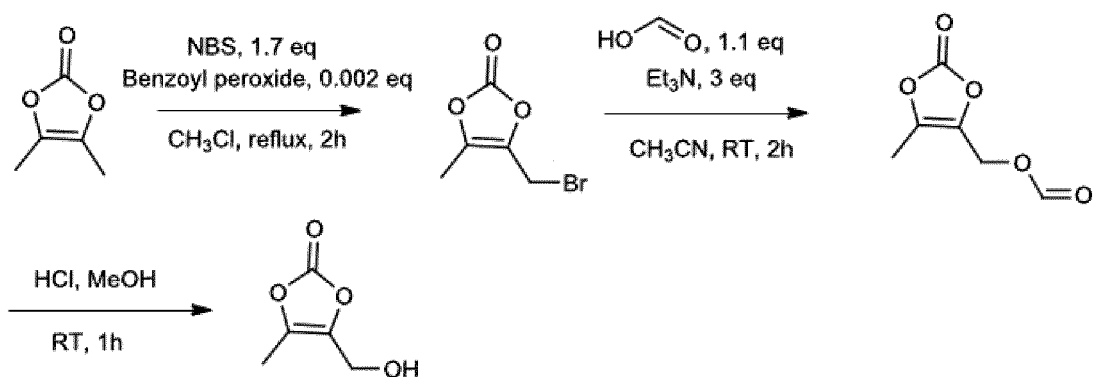
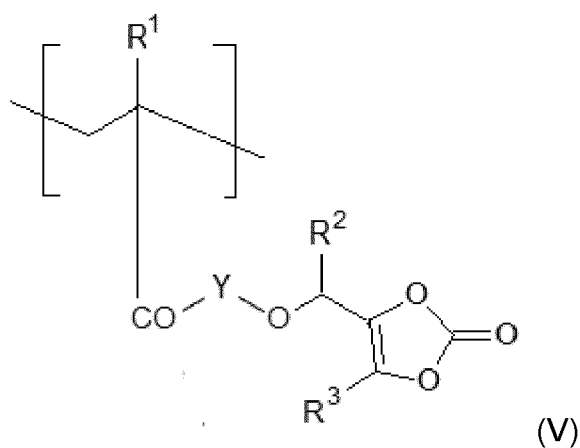


Schéma (2)

Polymères

L'invention concerne également les polymères comprenant au moins un motif de répétition de formule générale (V) suivante, de préférence au moins deux motifs de répétition :

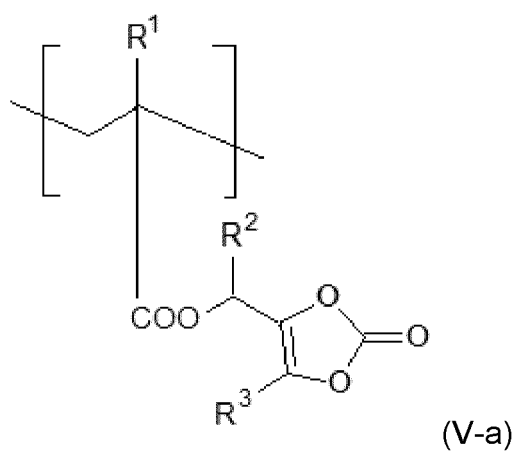


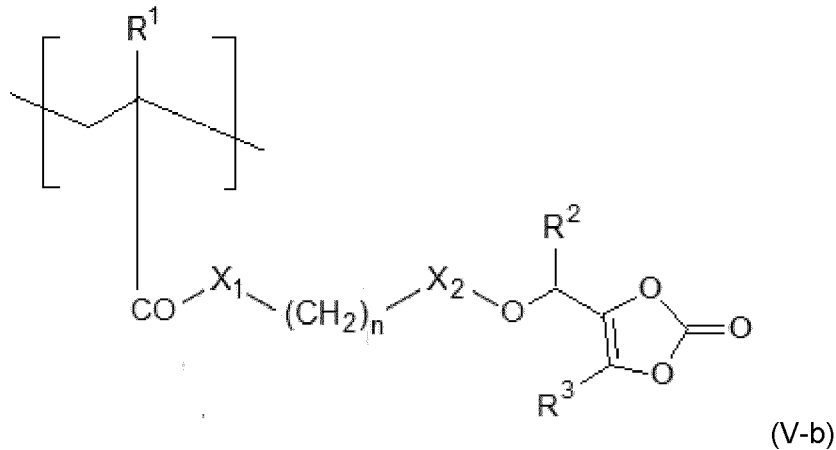
dans laquelle Y , R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis précédemment.

5

De préférence, les polymères selon l'invention comprennent de 1 à 1000 motifs de répétition de formule (V) susmentionnée, de préférence de 2 à 1 000 motifs de répétition de formule (V) susmentionnée.

De préférence, les motifs de répétition de formule (V) sont choisis parmi les motifs de
10 répétition de formules (V-a) ou (V-b) suivantes :





dans lesquelles n , X_1 , X_2 , R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis précédemment.

5

Dans le cadre de l'invention, le terme polymère couvre à la fois les homopolymères et les copolymères.

Les polymères selon l'invention peuvent comprendre au moins 10% en poids de motifs de répétition de formule (V), de préférence au moins 15% en poids, avantageusement au moins 20% en poids, encore plus avantageusement au moins 30% en poids par rapport au poids total de motifs de répétition présents dans le polymère.

Les polymères selon l'invention peuvent comprendre 100% en poids de motifs de répétition de formule (V) susmentionnée.

Selon un mode de réalisation, les motifs de répétition des polymères selon l'invention sont constitués des motifs de répétition de formule (V) susmentionnée, résultant avantageusement de la polymérisation d'un unique monomère M tel que défini précédemment, et en particulier de formule (I). Il s'agit dans ce cas d'un homopolymère.

20 **Procédé de préparation des polymères**

Selon un mode de réalisation préféré, les polymères selon l'invention sont obtenus par polymérisation d'au moins un monomère M susmentionné, en particulier ayant la formule (I) telle que définie précédemment, éventuellement en présence d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé différent d'un monomère M.

Les motifs de répétition de formule (V) susmentionnée sont notamment issus des monomères de formule (I) susmentionnée. Lorsque les polymères sont obtenus à partir d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé différent d'un monomère M (en plus d'au moins un monomère M), lesdits polymères comprennent en particulier des motifs de répétition dérivés desdits monomères éthyléniquement insaturés.

30 Selon un mode de réalisation, un polymère selon l'invention est un homopolymère

obtenu par polymérisation d'un unique monomère M, en particulier d'un unique monomère de formule (I) susmentionnée.

Selon un mode de réalisation, un polymère selon l'invention est un copolymère obtenu :

- 5 - soit par réaction entre au moins deux monomères M différents, éventuellement en présence d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé différent d'un monomère M ;
- soit par réaction entre au moins un monomère M et au moins un monomère éthyléniquement insaturé différent d'un monomère M.

10

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un polymère comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère M, éventuellement en présence d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé différent d'un monomère M.

15

Les monomères éthyléniquement insaturés différents d'un monomère M peuvent être des monomères monoéthyléniquement insaturés (monomères **B**), et/ou des monomères multiéthyléniquement insaturés (monomères **C**).

Les monomères **B** peuvent être choisis parmi les familles suivantes :

20

B1 : Les acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés et les acides dicarboxyliques en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés tels que, par exemple, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide vinylacétique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'acide maléique et l'acide itaconique;

25

B2 : Les amides d'acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés et les diamides des acides dicarboxyliques en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés telles que l'acrylamide, la méthacrylamide, la N-méthylolacrylamide, la fumaramide et la maléimide;

30

B3 : Les anhydrides d'acides en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés tels que l'anhydride maléique;

35

B4 : Les esters d'acides carboxyliques monoéthyléniquement insaturés en C3 à C8 et d'alcools en C2 à C4 et tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 3-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxybutyle, l'acrylate de 4-hydroxybutyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 3-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxybutyle, le méthacrylate de 4-hydroxybutyle et de leurs équivalents sur base acides dicarboxyliques monoéthyléniquement insaturés en C4 à C8;

B5 : Les acides sulfoniques monoéthyléniquement insaturés (ainsi que leurs sels

alcalins ou d'ammoniums), par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthylpropane, le 2-acrylamidoéthanesulfonique l'acide 2-méthacryloyloxyethanesulfonique, l'acide acrylamidoéthanesulfonique, l'acide 2-acryloyloxyethanesulfonique, l'acide 3-acryloyloxypropanesulfonique et l'acide 2-méthacryloyloxypropanesulfonique;

B6 : Les nitriles monoéthyléniquement insaturés en C3 à C5, comme l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile;

B7 : Les dérivés *N*-vinylhétérocycliques tels que la *N*-vinylpyrrolidone, le *N*-vinylcaprolactame, le *N*-vinylimidazole;

B8 : Les composés monoéthyléniquement insaturés comportant un groupe poly(alkylène oxyde) en C2 (OE), C3 (OP) et C4(OB), par exemple les éthers de vinyle et d'allyle de polyalkylène glycols, de glycols ou d'alcools en C1 à C10 alkoxylés, ainsi que les esters correspondants des acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés et acides dicarboxyliques monoéthyléniquement insaturés en avec les glycols et poly(alkylène glycol)s en C2(OE), C3 (OP) et C4(OB) dérivés d'alcools en C1 à C14.

B9 : Les dérivés vinyl aromatiques tels que le styrène, α -méthylstyrène et les isomères de vinyl toluène;

B10 : Les esters d'acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés et d'alcools en C1 à C20, d'alcools cycliques en C5 à C8, d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phényle ou d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phénoxy, par exemple les esters d'acide acrylique avec des alcools en C1 à C20 tels que l'acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de *n*-butyle, l'acrylate de 2-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de *tert*-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de décyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, les esters de l'acide acrylique avec des cycloalcanols en C5 à C10 tels que l'acrylate de cyclohexyle, des esters d'acide acrylique avec des d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phényle, tels que l'acrylate de benzyle, l'acrylate de 2-phényléthyle et l'acrylate de 1-phényléthyle, les esters d'acide acrylique avec des alcools en C1 à C4 comportant un groupement phénoxy, par exemple l'acrylate de 2-phénoxyéthyle, les esters d'acide méthacrylique avec des alcools en C1 à C20, de préférence des alcools en C1 à C10, tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, de *n*-butyle, le méthacrylate de 2-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de *tert*-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate de lauryle et le méthacrylate de stéaryle, les esters de l'acide méthacrylique avec des cycloalcanols en C5 à C10 tels que le méthacrylate de cyclohexyle ou le méthacrylate d'isobornyle, des esters de l'acide méthacrylique avec des d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phényle, tels que le méthacrylate de benzyle, le 2- phényléthyle et le méthacrylate de 1-phényléthyle,

ainsi que les esters de l'acide méthacrylique avec des alcools en C1 à C4 comportant un groupement phénoxy, tels que le méthacrylate de 2-phénoxyéthyle;

B11 : Les diesters d'acides en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés et d'alcools en C1 à C20, de cycloalcanols en C5 à C8, d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phényle ou d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phénoxy;

B12 : Les alkylamides et dialkylamides d'acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturées et d'amines primaires ou secondaires en C1 à C20, en particulier les alkylamides et dialkylamides de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, par exemple l'éthylacrylamide, le diméthylacrylamide, le diéthylacrylamide, le n-propylacrylamide, le *N*-butylacrylamide, le laurylacrylamide, stéarylacrylamide, l'éthylméthacrylamide, le diméthylméthacrylamide, le diéthylméthacrylamide, le n-propylméthacrylamide, le *N*-butylméthacrylamide, le laurylméthacrylamide, le stéarylméthacrylamide;

B13 : Les esters vinyliques d'acides carboxyliques aliphatiques en C1 à C20 atomes, par exemple l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'hexanoate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle et le versatate de vinyle;

B14 : Les oléfines conjuguées et insaturées en C4 à C10 telles que le butadiène et l'isoprène;

B15 : Les oléfines en C2 à C20 telles que l'éthylène, le propène, le 1-butène, le 2-butène, l'isobutène, le 1-hexène, 1-octène, le diisobutène et le 1-décène ;

B16 : Les oléfines en C2 à C20 substituées par un atome d'halogène telles que le chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, le bromure de vinyle, le fluoroéthène, le 1,1-difluoroéthène et tétrafluoroéthène;

B17 : Les monomères monoéthyléniquement insaturés ayant un ou deux groupement époxyde, tels que les mono- et diesters d'acides éthyléniques mono- insaturés en C3 à C8 et d'époxy alcools en C3-C10, par exemple les monoesters glycidyliques d'acides en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés ou les diesters glycidyliques d'acides dicarboxyliques en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés tels que l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, ou des éthers monoéthyléniquement insaturés sur base époxy alcools en C3 à C10, en particulier les éthers d'allyle et de méthallyle, par exemple l'allylglycidyl éther et le méthallyle glycidyléther;

B18 : Les monomères monoéthyléniquement insaturés comportant au moins un groupe carbonate, en particulier un groupe carbonate cyclique, par exemple un groupe 1,3-dioxolan-2-one ou un groupe 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, par exemple l'acrylate de carbonate de propylényle le (1,3-dioxolan-2-one-4-yl)méthyl acrylate (acrylate de carbonate de glycérol) ou le (1,3-dioxolan-2-one-4-yl) méthyl méthacrylate (méthacrylate de carbonate de glycérol) ;

B19 : Les esters d'acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés ou d'acides dicarboxyliques en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés avec des alcools insaturés en C8 à C24 ou des diols insaturés en C8 à C24, en particulier les esters d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique, par exemple l'acrylate d'oléyle, le méthacrylate d'oléyle, l'acrylate ou le méthacrylate de linoléyle et l'acrylate ou le méthacrylate de linolényle.

B20 : Les esters d'acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés ou d'acides dicarboxyliques en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés porteurs d'un groupe alcoxysilane choisi parmi le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de triéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de tributoxysilylpropyle, le méthacrylate de diméthoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diéthoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de dibutoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diisopropoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de diéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de dibutoxysilylpropyle, le méthacrylate de diisopropoxysilylpropyle, le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de triéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de tributoxysilylpropyle, l'acrylate de triméthoxysilylpropyle, l'acrylate de triéthoxysilylpropyle, l'acrylate de tributoxysilylpropyle, l'acrylate de diméthoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diéthoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de dibutoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diméthoxysilylpropyle, l'acrylate de diéthoxysilylpropyle, l'acrylate de dibutoxysilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxysilylpropyle, l'acrylate de triméthoxysilylpropyle, l'acrylate de triéthoxysilylpropyle, ou l'acrylate de tributoxysilylpropyle.

B21 : Les monomères monoéthyléniquement insaturés comportant des phosphonates choisi parmi les dérivés N-méthacrylamidométhylphosphonic acid esters, en particulier l'ester n-propylique (RN 31857-11-1), l'ester méthylique (RN 31857-12-2), l'ester éthylique (RN 31857-13-3), l'ester n-butylique (RN 31857 -14-4), l'ester isopropylique (RN 51239-00-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-méthacrylamidométhylphosphonic diacid (RN 109421-20-7) ; les dérivés N-méthacrylamidoéthylphosphonic acid esters, tel le N-méthacrylamidoéthyl phosphonic acid diméthyl ester (RN 266356-40-5), le N-méthacrylamidoéthyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-diméthyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-méthacrylamidoéthylphosphonic diacid (RN 80730-17-2); les dérivés N-acrylamidométhylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidométhyl phosphonic acid diméthyl ester (RN 24610-95-5), le N-acrylamidométhyl phosphonic acid diéthyl ester (RN 24610-96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidométhyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidométhyl phosphonic acid (RN 151752-38-4); les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les

dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diéthyl (RN 726-61-4), diméthyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-diméthyl) (RN 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1); le diéthyl 2-(4-
 5 vinylphényl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0); les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et méthacrylates, tel le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid diméthyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(méthacryloyloxy)ethylphosphonic acid diméthyl ester (RN 22432-83-3), le 2-(méthacryloyloxy)méthylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(méthacryloyloxy)méthylphosphonic acid diméthyl ester (RN 63411-25-6), le 2-
 10 (méthacryloyloxy)propylphosphonic acid diméthyl ester (RN 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)méthylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid diethyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le 2-(méthacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(méthacryloyloxy)méthylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2-
 15 (méthacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-(acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid; l'acide vinyl phosphonique, éventuellement substitué par des groupements cyano, phényle, ester ou acétate, l'acide vinylidène phosphonique, sous forme de sel de sodium ou son ester isopropylique, le vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle), ces monomères a
 20 fonction mono ou diacide phosphonique pouvant être utilisés sous forme neutralisée, partiellement ou totalement, éventuellement par une amine, par exemple la dicyclohexylamine,

B22 : monomères monoéthyléniquement insaturés choisis parmi les analogues phosphates des monomères phosphonates décrits ci-dessus, les monomères comportant
 25 alors un enchaînement -C-O-P- comparativement à l'enchaînement -C-P- des phosphonates ;

B23 : les monomères monoéthyléniquement insaturés comprenant au moins une fonction boronate ou un précurseur choisi, par exemple, parmi l'acide acryloylbenzène boronique, l'acide méthacryloylbenzène boronique, l'acide vinyl-4 benzène boronique, l'acide
 30 3-acrylamido phényl boronique, l'acide 3-méthacrylamido phényl boronique, seuls ou en mélanges, ou sous forme de sels ;

B24 : les amides de la vinylamine, notamment la vinylformamide, la vinylacétamide, la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame ;

B25 : les monomères monoéthyléniquement insaturés comprenant un groupe
 35 amino tertiaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl acrylate, le diméthylaminoéthyl méthacrylate, le

ditertiobutylaminoéthyl acrylate, le ditertiobutylaminoéthyl méthacrylate, la diméthylaminométhyl acrylamide, la diméthylaminométhyl méthacrylamide, la diméthylaminopropyl acrylamide, la diméthylaminopropyl acrylamide ou des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle.

5

Les monomères préférés **B** sont les monomères des groupes **B1, B2, B4, B5, B6, B8, B9, B10, B12 et B13**, en particulier les monomères des groupes **B9**, tels que de préférence les vinyl aromatiques en particulier le styrène, et **B10**, de préférence des esters de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec les alcools en C1 à C20, et des combinaisons de monomères **B1, B2, B4, B5, B6, B8, B9, B10, B12 et B13**, en particulier **B9 et/ou B10**, avec un ou plusieurs monomères du groupe **B17, B18 ou B19**.

10

Les monomères **C** peuvent être choisis parmi les diesters et les triesters d'acides carboxyliques présentant des insaturations C=C, en particulier les bis- et triacrylates de diols ou de polyols ayant 3 ou plusieurs groupes OH, par exemple les bis(acrylates) et bis(méthacrylates) d'éthylène glycol, de diéthylène glycol, de triéthylène glycol, de néopentyl glycol ou de polyéthylène glycol.

15

De tels monomères **C** sont avantageusement utilisés en une quantité allant de 0,01% à 10% en poids, par rapport au poids total de monomères introduit.

20

La nature des monomères éthyléniquement insaturés pouvant être utilisés, ainsi que leurs quantités peuvent varier en fonction de l'application finale particulière à laquelle est destiné le polymère.

Selon un mode de réalisation préféré, le polymère selon l'invention est un copolymère comprenant :

25

- au moins un motif, de préférence au moins deux motifs de répétition de formule générale (V) susmentionnée ; et
- au moins un motif de répétition issu de la polymérisation d'au moins un monomère **B** choisi parmi les monomères **B9, B10** et leurs mélanges, de préférence parmi le styrène, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobornyle, et leurs mélanges.

30

De préférence, le polymère selon l'invention est un copolymère comprenant :

35

- au moins 10% en poids, de préférence de 15% à 80% en poids de motifs de répétition de formule générale (V) susmentionnée par rapport au poids total des motifs de répétition ;
- au moins 10% en poids, de préférence de 10% à 60% en poids, préférentiellement de 15% à 50% en poids de motifs de répétition issu de la polymérisation d'au moins un monomère **B** choisi parmi les monomères **B9**, de préférence le styrène, par rapport

au poids total des motifs de répétition ;

- de 1% à 50% en poids de motifs de répétition issu de la polymérisation d'au moins un monomère **B10**, de préférence choisi parmi l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobornyle, et leurs mélanges.

5

Les polymères selon l'invention peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 1000 à 1 000 000 Dalton, de préférence allant de 1 200 à 100 000 Dalton.

10 Les polymères selon l'invention peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 1 200 à 5 000 000 Dalton, de préférence allant de 2 000 à 2 000 000 Dalton.

15 Les masses molaires moyennes en nombre (Mn) ou en poids (Mw) indiquées pour les polymères sont déterminées par chromatographie à perméation de gel dans le THF (ou GPC, également appelée chromatographie par exclusion de taille ou SEC), avec étalonnage par rapport à un polystyrène standard de poids moléculaire externe certifié.

Selon un mode de réalisation, le procédé de préparation d'un polymère selon l'invention comprend une étape de polymérisation :

- d'au moins un monomère M, de préférence de formule (I), et
- d'au moins un monomère monoéthyléniquement insaturé B choisi de préférence

20

De préférence, l'étape de polymérisation est réalisée dans les conditions suivantes :

- la teneur totale en monomère(s) M, de préférence en monomère(s) de formule (I), est supérieure ou égale à 10% en poids, de préférence supérieure ou égale à 20% en poids, avantageusement supérieure ou égale à 30% en poids, et plus
- 25
- la teneur totale en monomère(s) **B9** est supérieure ou égale à 10% en poids, de préférence supérieure ou égale à 15% en poids, et avantageusement supérieure ou égale à 20% en poids, par rapport au poids total de monomères introduits ; et/ou
 - la teneur totale en monomère(s) **B10** est supérieure ou égale à 5% en poids, de
- 30
- la teneur totale en monomère(s) **B10** est supérieure ou égale à 10% en poids, avantageusement supérieure ou égale à 15% en poids, et encore plus avantageusement supérieure ou égale à 20% en poids, par exemple supérieure ou égale à 30% en poids par rapport au poids total de monomères introduits.

35

L'étape de polymérisation selon l'invention peut être réalisée par des procédés classiques de polymérisation radicalaire telles qu'une polymérisation en solution, une polymérisation par précipitation, une polymérisation en suspension, une polymérisation en

émulsion ou une polymérisation en mini-émulsion.

Dans un mode de réalisation, l'étape de polymérisation est effectuée dans un solvant ou dans un diluant non aqueux en tant que milieu de polymérisation, ledit solvant ou diluant pouvant comprendre de petites quantités d'eau, le cas échéant. Sur la base du volume total du mélange réactionnel, la quantité d'eau peut être le plus souvent inférieure à 2% en poids, en particulier inférieure à 1% en poids et plus préférentiellement inférieure à 0,5% en poids. En règle générale, la quantité d'eau, sur la base du monomère, peut être au plus de 10% en poids, le plus souvent inférieure ou égale à 5% en poids, en particulier inférieure ou égale à 2% en poids et en particulier inférieure ou égale à 1% en poids.

Les solvants ou diluants appropriés sont notamment ceux dans lesquels les monomères à polymériser sont solubles. Il est également possible de polymériser dans des solvants organiques dans lesquels les monomères à polymériser sont insolubles. La polymérisation est alors avantageusement effectuée sous forme d'émulsion huile-dans-huile ou d'une polymérisation en suspension, auquel cas, en fonction des rapports de monomères et de solvant organique, les monomères forment la phase continue ou de préférence la phase dispersée.

L'étape de polymérisation peut être réalisée dans au moins un solvant choisi parmi les solvants aprotiques, les solvants protiques et leurs mélanges.

Parmi les solvants aprotiques, on peut par exemple citer les hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques, tels que le n-hexane, le n-heptane, le cyclohexane, les hydrocarbures halogénés tels que le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures halogénés aromatiques tels que le benzène, le toluène, les xylènes, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes, les anhydrides d'acides carboxyliques aliphatiques, des acides carboxyliques ou dérivés d'acides carboxyliques non polymérisables tels que l'anhydride acétique, les esters d'acides aliphatiques monocarboxyliques en C1 à C4 et d'alcools linéaires en C1 à C6 ou d'alcools cycliques en C5 à C6, tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, le butyrate de méthyle, le butyrate d'éthyle, butyrate de propyle, le propionate de méthyle, le propionate d'éthyle, le 3-éthoxypropionate d'éthyle, le propionate de propyle, le formiate d'éthyle, le formiate de butyle, l'acétate de cyclohexyle et analogues, les esters de mono-alkyle éther alcool et d'acides aliphatiques mon-carboxyliques en C1 à C4, tels que l'acétate de 1-méthoxy-2-propyle ou l'acétate de 2-méthoxyéthyle, les *N,N*-dialkylamides d'acides aliphatiques mon-carboxyliques en C1 à C4 telle que la *N,N*-diméthylformamide (DMF), la *N,N*-diméthylacétamide, les *N*-alkyl lactames en C1 à C4 tels que la *N*-méthylpyrrolidone (NMP), la *N*-éthylpyrrolidone, les dialkyl sulfoxydes en C1 à C4 tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), les cétones cycliques et acycliques en C3 à C8, telles que la méthyl éthyl cétone, l'acétone et la cyclohexanone, les dialkyle éthers aliphatiques en

C1 à C4, les éthers cycloaliphatiques et les éthers aromatiques tels que l'éther diéthylique, l'éther *tert*-butylméthylique, le dioxane, le tétrahydrofurane, le monoglyme et l'anisole, et les carbonates saturés aussi cycliques et acycliques ayant de préférence 3 à 8 atomes de carbone, tels que le carbonate d'éthylène (1,3-dioxolan -2-one) et de carbonate de propylène, des dialkyle carbonates d'alcools en C1 à C4 tels que le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de dipropyle, le carbonate de dibutyle,, et leurs mélanges.

Parmi les solvants solvants protiques, on peut notamment citer les alcools aliphatiques, tels que les alkylène glycols en C2 à C4, les mono-alkyle éthers de diols en C1 à C4, tels que le 1-2-méthoxypropanol et le 1-méthoxy-2-méthyl-2-propanol, propanol, les mono-alkyle éthers en C1 à C4 de glycols en C2-C4, les alcools en C1 à 10 tels que le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le n-butanol, le 2-butanol, l'isobutanol, le *tert*-butanol, l'alcool amylique, l'alcool isoamylique, et leurs mélanges.

Les solvants préférés sont les esters d'acides aliphatiques monocarboxyliques en C1 à C4 et d'alcools en C1 à C6 tels que l'acétate de n-butyle, le 3-éthoxypropionate d'éthyle, les alkylène glycols en C2 à C4, les mono-alkyle éthers en C1 à C4 de diols en C2 à C4 tels que le 1-2-méthyl-2-méthoxypropanol et le 1-méthoxy-2-propanol, les dialkyle carbonates d'alcools en C1-C4 dialkyle tels que le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de dipropyle, le carbonate de dibutyle, les carbonates cycliques tels que le carbonate d'éthylène et le carbonate de propylène, des éthers tels que les glymes et l'anisole.

De préférence, le solvant est le 3-éthoxypropionate d'éthyle.

Dans le cas de la polymérisation par précipitation, le solvant ou le diluant est un solvant organique ou un diluant dans lequel le copolymère est insoluble.

Dans le cas d'une polymérisation en solution, le solvant est un solvant organique dans lequel le copolymère est soluble.

Le solvant organique est tel que la quantité de monomères à polymériser, par rapport à la quantité totale de monomères et de solvant, va avantageusement de 10 à 65% en poids, en particulier de 20% et 60 % en poids.

Les radicaux libres sont généralement formés en utilisant ce qu'on appelle un initiateur de polymérisation, à savoir un composé qui forme des radicaux libres par décomposition, qui peuvent être déclenchés par voie chimique, par voie thermique ou photochimique.

La polymérisation selon l'invention est avantageusement réalisée en présence d'au moins un initiateur de polymérisation.

Les initiateurs de polymérisation sont avantageusement choisis dans le groupe constitué des composés organiques azoïques, des hydroperoxydes, des peroxydes

organiques, des peroxydes inorganiques, les initiateurs redox, et leurs mélanges.

Les peroxydes organiques sont en particulier choisis parmi le peroxyacétate de *tert*-butyle, le peroxyisobutyrate de *tert*-butyle, peroxybenzoate de *tert*-butyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de *tert*-butyle, le peroxy-pivalate de *tert*-butyle, le peroxy-néodécanoate de *tert*-butyle, le peroxy-pivalate de *tert*-amyle, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde de caproyle, le peroxyde de cumyle.

Les hydroperoxydes sont en particulier choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, les hydroperoxydes organiques tels que l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de *tert*-butyle, l'hydroperoxyde de *tert*-amyle et leurs analogues.

Les composés azoïques sont en particulier choisis parmi le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), le 2,2'-azobis (2-méthylbutyronitrile), 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile), le 2,2'-azobis (2,4-diméthylvaléronitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 2-(*t*-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyethyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)-2-hydroxyethyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)ethyl] propionamide). le 2,2'-azobis(*N,N'*-diméthylèneisobutyramidine), le 2,2'-azobis (2-méthylpropionamidine), le *N*-(3-hydroxy-1,1-bis (hydroxyméthyl) propyl) -2- [1- (3-hydroxy-1,1-bis-(hydroxyméthyl)propylcarbamoyl)-1-méthyléthylazo]-2-méthylpropionamide et le *N*-(1-éthyl-3-hydroxypropyl)-2-[1-(1-éthyl-3-hydroxypropylcarbamoyl)-1-méthylethylazo]-2-méthylpropionamide.

Les peroxydes inorganiques sont en particulier choisis parmi l'acide peroxydisulfurique et leurs sels, tels que le peroxodisulfate d'ammonium, le peroxodisulfate de sodium et le peroxodisulfate de potassium.

Par initiateurs redox, on entend des systèmes d'initiateurs qui comportent un agent oxydant, par exemple un sel de l'acide peroxodisulfurique, le peroxyde d'hydrogène, ou un peroxyde organique tel que l'hydroperoxyde de *tert*-butyle et un agent réducteur.

Les agents réducteurs sont en particulier un composé du soufre, choisi de préférence parmi l'hydrogénosulfite de sodium, l'hydroxyméthanesulfinate de sodium ou le produit d'addition d'hydrogénosulfite sur l'acétone. D'autres agents réducteurs appropriés sont des composés du phosphore tels que l'acide phosphoreux, des hypophosphites et des phosphinates et l'hydrazine ou l'hydrate d'hydrazine et l'acide ascorbique. En outre, les systèmes initiateurs redox peuvent comprendre une addition de petites quantités de sels de métaux rédox, tels que les sels de fer, les sels de vanadium, les sels de cuivre, des sels de chrome ou des sels de manganèse, par exemple l'acide ascorbique / fer (II), le sulfate de sodium / peroxodisulfate comme système initiateur redox.

Des initiateurs particulièrement préférés pour le procédé de polymérisation selon l'invention sont les composés azoïques, en particulier l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Pour la polymérisation radicalaire des monomères, ces initiateurs de polymérisation sont généralement utilisés en une quantité de 0,01 à 5% en poids, en particulier en une quantité de 0,1 à 3% en poids, par rapport au poids total des monomères à polymériser.

5 L'initiateur de polymérisation peut être chargé initialement dans le réacteur de polymérisation ou ajouté au cours de la réaction de polymérisation. La procédure sera le plus souvent d'ajouter au moins une partie de l'initiateur, de préférence d'au moins 50% en poids et de préférence au moins 80% en poids de l'initiateur de polymérisation, au cours de la réaction de polymérisation.

10 Il est également préférable de charger une partie des monomères au début de la réaction, par exemple 0,1 à 20% en poids, par rapport à la quantité totale de monomères à polymériser et ce, éventuellement avec tout ou partie de l'initiateur de polymérisation et tout ou partie du solvant ou du diluant dans le récipient de polymérisation, pour démarrer la polymérisation, en chauffant par exemple le mélange de polymérisation, puis en ajoutant le reste des monomères et, le cas échéant, le reste d'initiateur de polymérisation et un solvant
15 en cours de la polymérisation.

Les températures de polymérisation typiquement utilisées pour la polymérisation sont, en fonction du système initiateur choisi, généralement dans la plage allant de 20 à 180 °C, en particulier dans la plage allant de 40 à 130 °C et en particulier dans la plage allant de 50 à 120 °C.

20 La polymérisation peut être réalisée sous pression légèrement réduite, par exemple supérieure à 800 mbar, sous pression normale de pression normale ou sous pression élevée, par exemple jusqu'à 10 bar, bien que des pressions plus élevées ou plus basses peuvent également être utilisées.

25 La durée de polymérisation ne dépasse généralement pas 10 heures, celle-ci étant avantagement réalisée en 1 à 8 heures.

Le procédé de polymérisation selon l'invention peut être réalisé dans les réacteurs usuels utilisés pour une polymérisation radicalaire, par exemple les réacteurs batch agités avec des réservoirs agités en cascade, ou des réacteurs tubulaires lesquels réacteurs peuvent être éventuellement équipés de mélangeurs statiques et/ou dynamiques. Les
30 réacteurs sont généralement équipés d'un ou plusieurs dispositifs permettant d'introduire les réactifs, de dispositifs pour le soutirage des produits, d'équipements pour alimenter et maîtriser la chaleur de réaction, de moyens de contrôle pour commander et / ou surveiller les paramètres de la réaction (pression, température, conversion, etc). Les réacteurs peuvent être actionnés de manière discontinue ou continue.

35 Une fois la polymérisation terminée, le mélange réactionnel peut être traité de manière usuelle. Dans le cas d'une polymérisation par précipitation, le polymère peut par exemple être séparé par filtration. Les composants volatils, par exemple les solvants,

peuvent être éliminés par distillation. Dans le cas d'une polymérisation en solution, il est également possible de précipiter le polymère obtenu, par exemple par addition d'un solvant organique dans lequel le polymère est insoluble. La polymérisation peut également être suivie d'un échange de solvant, par exemple pour passer d'une solution à une dispersion.

5 Eventuellement, le polymère obtenu peut être soumis à une dévolatilisation, afin d'éliminer d'autres constituants volatils (VOCs).

Les monomères monoéthyléniquement insaturés selon l'invention conduisent avantagement à des polymères comprenant des fonctions de formule (A) présentent des réactivités améliorées à des températures de réticulation inférieure à 60°C, de préférence 10 inférieures ou égales à 35°C, et plus préférentiellement encore à température ambiante (23 °C), notamment en présence de polyamines primaires et secondaires.

La présente invention concerne également une solution comprenant au moins un solvant organique et au moins un polymère tel que décrit ci-dessus.

15 Le solvant organique peut être choisi parmi les solvants aprotiques, les solvants protiques et leurs mélanges.

Parmi les solvants aprotiques, on peut par exemple citer les hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques, tels que le n-hexane, le n-heptane, le cyclohexane, les hydrocarbures halogénés tels que le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, les 20 hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures halogénés aromatiques tels que le benzène, le toluène, les xylènes, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes, les anhydrides d'acides carboxyliques aliphatiques, des acides carboxyliques ou dérivés d'acides carboxyliques non polymérisables tels que l'anhydride acétique, les esters d'acides aliphatiques monocarboxyliques en C1 à C4 et d'alcools linéaires en C1 à C6 ou d'alcools 25 cycliques en C5 à C6, tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, le butyrate de méthyle, le butyrate d'éthyle, butyrate de propyle, le propionate de méthyle, le propionate d'éthyle, le 3-éthoxypropionate d'éthyle, le propionate de propyle, le formiate d'éthyle, le formiate de butyle, l'acétate de cyclohexyle et analogues, les esters de mono-alkyle éther alcool et d'acides aliphatiques mon-carboxyliques en C1 à 30 C4, tels que l'acétate de 1-méthoxy-2-propyle ou l'acétate de 2-méthoxyéthyle, les *N,N*-dialkylamides d'acides aliphatiques mon-carboxyliques en C1 à C4 telle que la *N,N*-diméthylformamide (DMF), la *N,N*-diméthylacétamide, les *N*-alkyl lactames en C1 à C4 tels que la *N*-méthylpyrrolidone (NMP), la *N*-éthylpyrrolidone, les dialkyl sulfoxydes en C1 à C4 tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), les cétones cycliques et acycliques en C3 à C8, telles 35 que la méthyl éthyl cétone, l'acétone et la cyclohexanone, les dialkyle éthers aliphatiques en C1 à C4, les éthers cycloaliphatiques et les éthers aromatiques tels que l'éther diéthylique, l'éther *tert*-butylméthylique, le dioxane, le tétrahydrofuranne, le monoglyme et l'anisole, et les

carbonates saturés aussi cycliques et acycliques ayant de préférence 3 à 8 atomes de carbone, tels que le carbonate d'éthylène (1,3-dioxolan -2-one) et de carbonate de propylène, des dialkyle carbonates d'alcools en C1 à C4 tels que le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de dipropyle, le carbonate de dibutyle,, et leurs mélanges.

De préférence, le solvant organique est le 3-éthoxypropionate d'éthyle. La solution susmentionnée comprend de préférence plus de 50% en poids de polymère (extrait sec) tel que défini précédemment, de préférence de 55% en poids, et avantageusement plus de 60% en poids, par rapport au poids total de ladite solution.

Compositions

La présente invention concerne également une composition comprenant :

- une composition A comprenant au moins un polymère tel que défini ci-dessus ; et
- une composition B comprenant au moins un composé C comprenant au moins deux groupes fonctionnels F, identiques ou différents, par exemple de 2 à 10 groupes fonctionnels F, choisis parmi les hydroxyles aliphatiques, les amines primaires ou secondaires aliphatiques, les mercaptans aliphatiques, les phosphines aliphatiques, et les phosphonates.

Il peut s'agir du polymère comprenant au moins un motif de répétition de formule (V) susmentionné, ou un polymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère M susmentionné éventuellement en présence d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé différent d'un monomère M.

Le polymère peut éventuellement se présenter sous forme solide ou en solution dans le solvant utilisé pour l'étape de polymérisation.

De préférence, la composition comprend :

- une composition A comprenant au moins un polymère tel que défini ci-dessus ; et
- une composition B comprenant au moins un composé C comprenant au moins deux groupes fonctionnels F, identiques ou différents, par exemple de 2 à 10 groupes fonctionnels F, choisis parmi les hydroxyles aliphatiques, les amines primaires ou secondaires aliphatiques, et les mercaptans aliphatiques, lesdits groupes fonctionnels F étant de préférence choisis parmi les hydroxyles aliphatiques, les amines primaires ou secondaires aliphatiques.

Selon un mode de réalisation, la quantité de composé(s) C est choisie de telle sorte que le rapport molaire fonctions de formule (A) susmentionnée : groupes fonctionnels F du(des) composé(s) C soit compris entre 1:10 et 10:1, préférentiellement entre 5: 1 à 1: 5 et plus préférentiellement entre 1: 2 à 2: 1.

Le composé C peut être un composé de faible masse moléculaire, ce qui signifie que

sa masse molaire est inférieure ou égale à 500 g/mole, ou un oligomère / polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) supérieure à 500 g/mol.

Le composé C est de préférence choisi parmi les composés aminés, les composés alcooliques, les acides aminés (par exemple la lysine, l'arginine, la glutamine et l'asparagine, et leurs stéréo-isomères), et leurs mélanges, et préférentiellement choisi parmi les composés aminés, les composés alcooliques et leurs mélanges.

Les composés aminés comprennent notamment les polyamines aliphatiques, les polyamines cycloaliphatiques, les polyamines aromatiques, les polyamine arylaliphatiques, les amines polymériques, les polyamidoamines, les polyétheramines, et leurs mélanges.

Parmi les polyamines aliphatiques, on peut par exemple citer l'éthylènediamine, la 1,2-propanediamine, la 1,3-propanediamine, la néopentanediamine, l'hexaméthylènediamine, l'octaméthylènediamine, la 1,10-diaminodécane, 1,12-diaminodécane, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylène-pentamine, les polyéthylèneimines (PEI), les polyéthylèneimines dendrimères, les polypropylèneimines (PPI), les polypropylèneimines dendrimères, les poly(propylène-éthylène)imines, la tris(aminoéthyl)amine (TAEA), la tris(aminopropyl)amine (TAPA), la 2,2-diméthylpropylène diamine, la triméthylhexaméthylènediamine, le 1-(3-aminopropyl)-3-amino-propane, le 1,3-bis(3-aminopropyl)propane, le 4-éthyl-4-méthylamino-1-octylamine et leurs mélanges.

Parmi les amines polymériques, on peut par exemple citer les poly(vinylamine)s et poly(allylamine)s.

Parmi les polyamines cycloaliphatiques, on peut par exemple citer le 1,2-diaminocyclohexane, le 1,2-bis(aminométhyl) cyclohexane, le 1,3-bis(aminométhyl) cyclohexane, le 1,4-bis(aminométhyl) cyclohexane, le 1-méthyl-2,4-diaminocyclohexane, la *N*-cyclohexylpropylène-1,3-diamine, la 4-(2-aminopropane-2-yl) -1-méthylcyclohexane-1-amine, l'isophoronediamine, le 4,4'-diaminodicyclohexylméthane (Dicykan), le 3,3'-diméthyl-4,4'-diaminodicyclohexylméthane, le 3,3',5,5'-tétraméthyl-4,4'-diaminodicyclohexylméthane, le 4,8-diaminotricyclo[5.2.1.0] décane, la norbornanediamine, la menthanediamine, la menthènediamine et leurs mélanges.

Parmi les polyamines arylaliphatiques, on peut par exemple citer les xylylènediamines et, en particulier, la *mé*ta-xylylènediamine (MXDA).

Parmi les polyamines cycliques, on peut par exemple citer la pipérazine, la *N*-aminoéthylpipérazine, et leurs mélanges.

Parmi les polyétheramines, on peut par exemple citer :

- les polyétheramines primaires difonctionnelles et trifonctionnelles à base de polypropylène glycol, de polyéthylène glycol, de polybutylène glycol, de poly(1,4-butanediol), de polytétrahydrofurane (polyTHF) ou de polypentylène glycol, par exemple la 4,7,10-trioxamidecane-1,3-diamine, la 4,7,10-trioxamidécane-1,13-

- diamine, le 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane (par exemple le XTJ-504 commercialisé par HUNTSMAN), le 1,10-diamino-4,7-dioxadécane (par exemple le XTJ-590 commercialisé par HUNTSMAN), le 1,12-diamino-4,9-dioxadodécane (par exemple commercialisée par BASF SE), le 1,3-diamino-4,7,10-trioxamidecane (par exemple commercialisée par BASF SE),
- 5
- les polyétheramines primaires difonctionnelles à base de polypropylène glycol, par exemple la polyétheramine D 230 (commercialisée par BASF SE) ou la Jeffamine D 230 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une molaire moyenne masse de 230 g/mol,
- 10
- les polyétheramines difonctionnelles primaires sur base de polypropylène glycol, par exemple la polyétheramine D 400 (commercialisée par BASF SE) ou la Jeffamine® XTJ 582 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse moléculaire moyenne de 400 g/mol, la polyétheramine D 2000 (commercialisée par BASF SE), la Jeffamine D2000 ou la Jeffamine ® XTJ 578 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une
- 15
- masse molaire moyenne de 2000 g/mol et la polyétheramine D 4000 (commercialisée par BASF SE) ayant une masse molaire moyenne de 4000 g/mol,
 - les polyétheramines primaires trifonctionnelles préparées par réaction d'oxyde de propylène avec du triméthylolpropane suivie d'une amination des groupes OH terminaux, par exemple la polyétheramine T 403 (commercialisée par BASF SE) ou
- 20
- la Jeffamine® T 403 (commercialisée par HUNTSMAN) avec une masse molaire moyenne de 403 g/mol,
 - les polyétheramines primaires trifonctionnelles préparées par réaction d'oxyde de propylène avec du glycérol suivie d'une amination des groupes OH terminaux, par exemple la polyétheramine T 5000 (commercialisée par BASF SE) ou la Jeffamine®
- 25
- T 5000 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse molaire moyenne de 5000 g/mol,
 - les polyétheramines primaires difonctionnelles formées par réaction d'oxyde de propylène sur du polyéthylène glycol suivie d'une amination des groupes OH terminaux, par exemple la Jeffamine® ED-600 ou la Jeffamine® XTJ 501
- 30
- (commercialisées par HUNTSMAN) ayant une moyenne masse molaire 600 g/mol, la Jeffamine® ED-900 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse molaire moyenne de 900 g/mol, la Jeffamine® ED-2003 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse molaire moyenne de 2000 g/mol, la Jeffamine® HK-511 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse molaire moyenne de 220 g/mol,
- 35
- les polyétheramines primaires difonctionnelles à base d'un copolymère de poly (tétraméthylène éther glycol) et de polypropylène glycol, par exemple la Jeffamine ® XTJ-542 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse moléculaire moyenne

de 1000 g/mol, la Jeffamine XTJ-548 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse moléculaire moyenne de 1900 g/mol, la Jeffamine XTJ-559 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse moléculaire moyenne de 1400 g/mol,

- 5 - les polyétheramines trifonctionnelles préparées par réaction d'oxyde de butylène sur un triol suivie d'une amination des groupes OH terminaux, par exemple la Jeffamine XTJ-566 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse molaire moyenne 400 g/mol et la Jeffamine XTJ-568 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse molaire moyenne de 219 g/mol,
- 10 - les polyétheramines primaires tétrafonctionnelles préparées par réaction d'oxyde de propylène sur du pentaérythritol, par exemple la Jeffamine XTJ-616 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse moléculaire moyenne de 600 g/mol, les polyétheramines primaires difonctionnelles à base de triéthylène-glycol, par exemple la Jeffamine EDR-148 (commercialisée par HUNTSMAN) ayant une masse moléculaire moyenne de 148 g/mol,
- 15 - les polyétheramines primaires difonctionnelles préparées par amination de glycols, par exemple la Jeffamine EDR-176 (HUNTSMAN) ayant une masse molaire moyenne de 176 g/mol, ainsi que les polyétheramines primaires difonctionnelles préparés par amination de polytétrahydrofurane (polyTHF), par exemple la PolyTHF®-amine 350 (commercialisée par BASF SE) ayant une masse molaire
- 20 moyenne 250 g/mol ;
- et leurs mélanges.

Les polyamidoamines (amidopolyamines) peuvent être celles obtenues par réaction d'acides gras dimères (par exemple l'acide linoléique dimère) avec des polyamines de faible poids moléculaire, tels que la diéthylènetriamine, le 1-(3-aminopropyl)-3-amino-propane, la

25 triéthylènetétramine ou d'autres diamines, telles que les diamines aliphatiques ou cycloaliphatiques précités.

Les composés aminés sont préférentiellement choisis parmi les polyamines aliphatiques, en particulier la 2,2-diméthylpropylène diamine, les diamines aromatiques, en particulier la m-xylylènediamine (MXDA), les diamines cycloaliphatiques, en particulier

30 l'isophoronediamine, la N-cyclohexylpropylène-1,3-diamine et le 4,4'-diaminodicyclohexylméthane (Dicykan), les polyétheramines primaires difonctionnelles ou trifonctionnelles à base de polypropylène glycol, par exemple, la Jeffamine D 230 ou la Jeffamine® T403, et leurs mélanges.

Les composés alcooliques sont de préférence choisis parmi :

- 35 - les alcools aliphatiques et cycloaliphatiques ayant une masse molaire inférieure ou égale à 250 g/mol, en particulier choisis parmi le 1,4-butanediol, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le néopentylglycol, le 1,3-propanediol, le 1,5-

pentanediol, le 1,6-hexanediol, le glycérol, le diglycérol, le pentaérythritol, le dipentaérythritol, le sorbitol, le mannitol, et leurs mélanges ;

- les polyols choisis dans le groupe constitué des polyesters polyols, des polycarbonates polyols, des polyéthers polyols, des polyoléfines hydroxylées, des polyacrylates polyols, des alcools polyvinyliques, et de leurs mélanges ;
- et leurs mélanges.

Les polyols choisis dans le groupe constitué des polyesters polyols, des polycarbonates polyols, des polyéthers polyols, des polyacrylates polyols, des alcools polyvinyliques, et de leurs mélanges, ont de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 250 à 50 000 g/mol, de préférence allant de 500 à 10 000 g/mol.

Les masses molaires moyennes en nombre indiquées pour les polyols sont déterminées par chromatographie à perméation de gel dans le THF (ou GPC, également appelée chromatographie par exclusion de taille ou SEC), avec étalonnage par rapport à un polystyrène standard de poids moléculaire externe certifié.

En général, les polyesters polyols sont des composés linéaires ou ramifiés ayant des groupes ester dans le squelette du polymère et présentant des groupes hydroxyles libres aux extrémités de la chaîne polymère. Typiquement, ce peuvent être des polyesters qui sont obtenus par polycondensation de diols et d'acides dicarboxyliques, éventuellement en présence de polyalcools supérieurs (par exemple alcools tri-, tétra-, penta ou hexavalents) et/ou des acides carboxyliques polyfonctionnels supérieurs. Plutôt que les acides di- ou polycarboxyliques, il est également possible d'utiliser les esters d'acides di- ou polycarboxyliques ou les anhydrides des acides di- ou polycarboxyliques correspondants ou leurs mélanges pour la préparation des polyesters polyols. Les acides di- ou polycarboxyliques peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques, aryl aliphatiques, aromatiques ou hétérocycliques, saturés ou insaturés lesquels ayant généralement de 2 à 50 carbones et en particulier, de 4 à 20 atomes de carbone éventuellement substitués, par exemple par des atomes d'halogène. Les acides carboxyliques sont choisis par exemple parmi l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'anhydride phtalique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride hexahydrophthalique, l'anhydride tétrachlorophthalique, l'anhydride endométhylènetétrahydrophthalique, l'anhydride glutarique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide alkénylsuccinique, l'acide fumarique et les acides gras dimères.

Les diols utilisés pour la préparation des polyesters polyols peuvent comprendre des diols aliphatiques et cycloaliphatiques ayant généralement de 2 à 40 carbones et en particulier, de 2 à 20 atomes de carbone, par exemple l'éthylène glycol, le propane-1,2-diol, le propane-1,3-diol, le butane-1,3-diol, le butane-1,4-diol, le butène-1,4-diol, le butyne-1,4-diol, le pentane-1,5-diol, le néopentyl glycol, le bis(hydroxyméthyl)cyclohexane tels que le

1,4-bis (hydroxyméthyl)cyclohexane, le 2-méthyl-propane-1,3-diol, méthylpentanediol, et également le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le tétraéthylène glycol, le polyéthylène glycol, le dipropylène glycol, le polypropylène glycol, le dibutylène glycol et les polybutylènes. On préfère les alcools de la formule générale suivante :

5



dans laquelle x est un nombre allant de 2 à 20, de préférence un nombre pair allant de 2 à 12. A titre d'exemples, on peut citer l'éthylène glycol, le butane-1,4-diol, l'hexane-1,6-diol, l'octane-1,8-diol et le dodécane-1,12-diol. Les alcools préférés sont le néopentyl glycol et le pentane-1,5-diol.

Les composés alcooliques utilisables peuvent également être choisis parmi les polyesters polyols à base de lactone, ceux-ci étant des homo- ou copolymères de lactones, de préférence les produits d'addition des lactones sur des molécules de départ difonctionnelles appropriées. Les lactones utiles sont notamment celles issues de composés



dans laquelle z est un nombre allant de 1 à 20 et un atome d'hydrogène d'un motif méthylène peut également être substitué par un radical alkyle en C1-C4. Des exemples sont ϵ -caprolactone, la β -propiolactone, la γ -butyrolactone et / ou la méthyl- ϵ -caprolactone et leurs mélanges. Les molécules de départ appropriées sont, par exemple, des dialcools de faible masse moléculaire mentionnés ci-dessus en tant que composant de formation pour les polyols de polyester. Les polymères correspondants de ϵ -caprolactone sont particulièrement préférés. Il est également possible d'utiliser des diols inférieurs de polyester ou polyéther-diols comme « starters » pour la préparation des polymères de lactones. Plutôt que des polymères de lactones, il est également possible d'utiliser les polycondensats chimiquement équivalents correspondants des acides hydroxycarboxyliques correspondant aux lactones.

Des exemples de polyesters polyols sont cités, par exemple, dans Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ème édition, volume 19, pages 62 à 65.

Parmi les polycarbonates polyols, on peut par exemple citer ceux obtenus par réaction du phosgène avec un excès d'alcools de faible masse moléculaire.

Parmi les polyéthers polyols, on peut par exemple citer ceux préparés par polymérisation d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, d'oxyde de butylène, de tétrahydrofurane, d'oxyde de styrène ou d'épichlorhydrine, par exemple en présence de BF_3 , successivement ou en mélange, sur des composants bi- ou polyfonctionnels de départ ayant

35

des atomes d'hydrogène réactifs, tels que les polyols ou les amines polyfonctionnelles, par exemple l'eau, l'éthylène glycol, le propane-1,2-diol, le propane-1,3-diol, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)propane, le triméthylolpropane, le glycérol, le sorbitol, l'éthanolamine ou l'éthylène diamine. Sont également utilisables les polyéthers polysaccharidiques en particulier ceux décrits dans DE 1,176,358 et DE 1,064,938.

Parmi les polyoléfinés hydroxylés, on peut citer celles ayant au moins 2 groupes hydroxyles sont utilisables, par exemple le α , ω -dihydroxypolybutadiène (diPBOH).

Parmi les polyacrylates polyols, on peut par exemple citer ceux dans lesquels les groupes hydroxyles peuvent être présents en milieu et/ou en bouts de chaîne principale. On citera par exemple les α , ω -dihydroxypoly(méth)acrylates pouvant être obtenus par homo- ou copolymérisation d'esters d'acide acrylique et/ou d'acides méthacryliques, en présence de régulateurs comprenant des groupes OH, tels que le mercaptoéthanol ou le mercaptopropanol alkyle, suivi d'une transestérification avec un polyol de bas poids moléculaire, par exemple un alkylène glycol tel que le butanediol. De tels polymères sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet EP 0,622 ,378. On citera également les polymères pouvant être obtenus par copolymérisation d'acrylates et/ou de méthacrylates avec des hydroxyalkyle esters d'acides carboxyliques éthyléniques insaturés tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxybutyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle ou le méthacrylate de 2-hydroxybutyle.

Parmi les alcools polyvinyliques, qui sont généralement obtenus par hydrolyse partielle ou complète des esters vinyliques, on peut notamment citer l'acétate de polyvinyle. S'il s'agit d'un polyvinyle acétate partiellement hydrolysé, le taux d'hydrolyse des acétates ne dépasse pas 50 à 95%. S'il s'agit d'un polyvinyle acétate totalement hydrolysé, le taux d'hydrolyse des acétates va de 95% à 100%.

La quantité totale de composé(s) C dans la composition peut aller de 0,1% à 50% en poids, souvent de 0,5% à 40% en poids, de préférence de 1% à 30% en poids, par rapport au poids total des ingrédients dans la composition.

De préférence, la composition comprend :

- une composition A comprenant au moins un polymère tel que défini ci-dessus ; et
- une composition B comprenant au moins un composé C choisi parmi les composés aminés, et en particulier l'éthylène diamine.

De préférence, la composition comprend :

- de 50% à 98% en poids d'une composition A comprenant au moins un polymère tel que défini ci-dessus ; et
- de 2% à 50% d'une composition B comprenant au moins un composé C choisi parmi les composés aminés, et en particulier l'éthylène diamine,

les pourcentages en poids étant des pourcentages en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un additif choisi dans le
5 groupe constitué des catalyseurs, des charges, des antioxydants, des stabilisants à la
lumière/ absorbeurs d'UV, des désactivateurs de métaux, des antistatiques, des agents
antivoile, des agents moussants, des biocides, des plastifiants, des lubrifiants, des
émulsifiants, des colorants, des pigments, des agents rhéologiques, des modificateurs
10 d'impact, des promoteurs d'adhésion, des azurants optiques, des ignifugeants, des agents
anti-suintement, des agents de nucléation, des solvants, des diluants réactifs et de leurs
mélanges.

De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins un solvant.

Ces additifs peuvent être présents dans la composition A et/ou la composition B de la
composition selon l'invention, et/ou dans un composant additionnel (différent de la
15 composition A et de la composition B).

Les charges habituellement utilisées sont, par exemple, des poudres inorganiques ou
organiques, par exemple les carbonates et les silicates de calcium, des matériaux fibreux
inorganiques, par exemple des fibres de verre. Il est également possible d'utiliser des
charges organiques telles que des fibres de carbone, des mélanges de charges organiques
20 et inorganiques, par exemple des mélanges de fibres de verre et de carbone ou, des
mélanges de fibres de carbone et de charges inorganiques. Les charges peuvent être
ajoutées en une quantité allant de 1 à 75% en poids, par rapport au poids total de la
composition.

Les stabilisants UV, les antioxydants ainsi que les désactivateurs de métaux utilisés
25 dans les compositions selon l'invention présentent avantageusement une bonne résistance à
la migration et une grande stabilité thermique. Ils sont choisis par exemple parmi les groupes
a) à t) suivants. Les composés des groupes a) à g) et i) sont des stabilisants à la lumière /
absorbeurs d'UV, tandis que les composés j) à t) agissent en tant que stabilisants :

- 30 a) les 4,4-diarylbutadiènes
- b) les esters cinnamiques,
- c) les benzotriazoles,
- d) les hydroxybenzophénones,
- e) les cyanacrylates diphenyliques,
- f) les oxamides,
- 35 g) les 2-phényl-1,3,5-triazines,
- h) les antioxydants,
- i) les dérivés du nickel,

- j) les amines stériquement encombrées,
- k) les désactivateurs de métaux,
- l) les phosphites et phosphonites,
- m) les hydroxylamines,
- 5 n) les nitrones,
- o) les oxydes d'amines,
- p) les benzofuranones et les indolinones,
- q) les thiosynergistes,
- r) les destructeurs de peroxydes,
- 10 s) les stabilisants de polyamide et
- t) les co-stabilisants basiques.

Les catalyseurs sont éventuellement utilisés dans des proportions allant de 0,01% à environ 10 % en poids, par rapport au poids total du(des) polymère(s) de l'invention ayant des motifs de répétition de formule (V) et du(des) composé(s) C.

Selon un mode de réalisation, lorsque le composé C comprend des amines comme groupes fonctionnels F, l'utilisation de catalyseur est optionnelle, ce qui signifie que la teneur en catalyseur dans la composition est avantageusement inférieure à 0,01% en poids.

Les catalyseurs sont de préférence utilisés lorsque le composé C comporte des groupes réactifs autres que des amines comme groupes fonctionnels F, en particulier lorsqu'il s'agit de groupes hydroxyles.

Les catalyseurs utilisés sont préférentiellement des catalyseurs basiques, notamment des amines organiques et des phosphines organiques. Parmi les amines organiques, la préférence est donnée aux amidines, par exemple le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) et le 1,5-diazabicyclo [4.3.0]non-5-ène (DBN) et les mono-, di- et trialkylamines C1 à C6, en particulier la triéthylamine et la *tert*-butylamine. Parmi les phosphines organiques, on préfère les trialkylphosphines et les triarylphosphines, par exemple la tri-*n*-butylphosphine et la triphénylphosphine. Les catalyseurs peuvent bien également être utilisés sous forme de mélanges, éventuellement en combinaison avec des halogénures de trialkylammonium en C1 à C6 et des sels de cuivre, par exemple la triphénylphosphine en combinaison avec un halogénure de trialkylammonium en C1 à C6 et un sel de cuivre, par exemple, le chlorure de cuivre (I), le bromure de cuivre (II), le chlorure ou le sulfate de cuivre (II).

Le choix des additifs utilisés est avantageusement fonction de l'utilisation finale qui est faite de la composition selon l'invention, lesquels peuvent être ajustés en fonction du cahier des charges applicatif par l'homme du métier.

Les solvants peuvent être des solvants organiques, par exemple choisi parmi les solvants aprotiques, les solvants protiques et leurs mélanges.

Parmi les solvants aprotiques, on peut par exemple citer les hydrocarbures aliphatiques et cycloaliphatiques, tels que le n-hexane, le n-heptane, le cyclohexane, les hydrocarbures halogénés tels que le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures halogénés aromatiques tels que le benzène, le toluène, les xylènes, le chlorobenzène, les dichlorobenzènes, les anhydrides d'acides carboxyliques aliphatiques, des acides carboxyliques ou dérivés d'acides carboxyliques non polymérisables tels que l'anhydride acétique, les esters d'acides aliphatiques monocarboxyliques en C1 à C4 et d'alcools linéaires en C1 à C6 ou d'alcools cycliques en C5 à C6, tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, le butyrate de méthyle, le butyrate d'éthyle, butyrate de propyle, le propionate de méthyle, le propionate d'éthyle, le 3-éthoxypropionate d'éthyle, le propionate de propyle, le formiate d'éthyle, le formiate de butyle, l'acétate de cyclohexyle et analogues, les esters de mono-alkyle éther alcool et d'acides aliphatiques mon-carboxyliques en C1 à C4, tels que l'acétate de 1-méthoxy-2-propyle ou l'acétate de 2-méthoxyéthyle, les *N,N*-dialkylamides d'acides aliphatiques mon-carboxyliques en C1 à C4 telle que la *N,N*-diméthylformamide (DMF), la *N,N*-diméthylacétamide, les *N*-alkyl lactames en C1 à C4 tels que la *N*-méthylpyrrolidone (NMP), la *N*-éthylpyrrolidone, les dialkyl sulfoxydes en C1 à C4 tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), les cétones cycliques et acycliques en C3 à C8, telles que la méthyl éthyl cétone, l'acétone et la cyclohexanone, les dialkyle éthers aliphatiques en C1 à C4, les éthers cycloaliphatiques et les éthers aromatiques tels que l'éther diéthylique, l'éther *tert*-butylméthylique, le dioxane, le tétrahydrofuranne, le monoglyme et l'anisole, et les carbonates saturés aussi cycliques et acycliques ayant de préférence 3 à 8 atomes de carbone, tels que le carbonate d'éthylène (1,3-dioxolan -2-one) et de carbonate de propylène, des dialkyle carbonates d'alcools en C1 à C4 tels que le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de dipropyle, le carbonate de dibutyle,, et leurs mélanges.

De préférence, le solvant est l'acétate de butyle.

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend :

- une composition A comprenant :
 - o au moins un polymère tel que défini ci-dessus, de préférence dans une teneur massique supérieure ou égale à 30% en poids, préférentiellement supérieure ou égale à 40% en poids, avantageusement supérieure ou égale à 50% en poids par rapport au poids total de ladite composition A ;
 - o au moins un solvant organique,
- une composition B comprenant au moins un composé C comprenant au moins deux groupes fonctionnels F, identiques ou différents, par exemple de 2 à 10 groupes fonctionnels F, choisis parmi les hydroxyles aliphatiques, les amines primaires ou

secondaires aliphatiques, et les mercaptans aliphatiques, lesdits groupes fonctionnels F étant de préférence choisis parmi les hydroxyles aliphatiques, les amines primaires ou secondaires aliphatiques ;

- éventuellement une composition D comprenant au moins un solvant organique, tel que par exemple l'acétate de butyle.

Le solvant organique de la composition A peut être le solvant organique utilisé pour la préparation du polymère (étape de polymérisation). Il peut donc s'agir d'un des solvants aprotiques ou protiques mentionnés précédemment, et de préférence le 3-éthoxypropionate.

La présence d'un solvant organique dans la composition selon l'invention peut avantageusement permettre d'adapter la viscosité de la composition en vue de son application.

Utilisations des compositions

Les compositions selon l'invention peuvent être réticulées thermiquement par chauffage du mélange des compositions A et B à une température supérieure à la température de mélange ou à des températures plus basses.

De préférence, les compositions selon l'invention sont réticulées à des températures comprises entre 0°C et 200°C, de préférence entre 10°C et 150°C, de préférence entre 23 et 80°C et en particulier entre 23°C et 40°C.

La réticulation peut également être induite à l'aide des micro-ondes.

La présente invention concerne également l'utilisation de la composition selon l'invention pour la production de revêtements, de peinture ou d'adhésifs, ou encore pour la réalisation d'objets en 3D.

Les compositions selon l'invention peuvent être appliquées dans le but de produire une couche de peinture par tous les procédés d'application usuels, par exemple pulvérisation, racle, peinture, coulée, immersion ou laminage.

On préfère employer des méthodes d'application par pulvérisation, par exemple par pulvérisation d'air comprimé, pulvérisation sans air, rotation à grande vitesse, pulvérisation électrostatique (ESTA), éventuellement associée à une pulvérisation à chaud, par exemple l'air chaud. L'application peut être effectuée à des températures comprises entre 70 à 80°C maximum, de telle sorte que la viscosité appropriée de la composition soit atteinte. Par exemple, la pulvérisation à chaud peut être configurée de telle sorte que la composition de revêtement ne soit chauffée que très brièvement dans la buse de pulvérisation, ou un peu en amont de celle-ci.

La cabine de pulvérisation utilisée pour l'application peut être équipée d'un système de circulation réglable en température, éventuellement utilisable avec un milieu d'absorption approprié pour la pulvérisation, par exemple la composition de revêtement elle-même.

L'application des compositions selon l'invention peut également être réalisée d'une manière telle que les composants ne soient mélangés que peu de temps avant l'application, à savoir dans une chambre de mélange en amont de la buse de pulvérisation, cette méthode d'application étant particulièrement adaptée aux compositions ayant des durées de vie en pot très courtes.

Les procédés d'application décrits ci-dessus peuvent également être utilisés pour la production d'autres couches de peinture ou de laque lors de la réalisation d'un système multicouche. Dans ce cas, il est possible d'utiliser différents matériaux de revêtement pour la chacune des différentes couches. La préférence est donnée à l'application sur une couche de base.

Les substrats envisageables comprennent toutes les surfaces à peindre qui se prêtent à un durcissement combiné, soit apprêtées ou non apprêtées, comme par exemple les métaux, les plastiques, le bois, la céramique, la pierre, le textile, les composites à fibres, le cuir, le verre, les fibres de verre, la laine de verre et la laine de roche, les matériaux de construction tels que des plaques de plâtre, des dalles de ciment ou des tuiles.

Les compositions selon l'invention sont tout particulièrement appropriées pour la formulation d'adhésifs structuraux notamment destinés à l'assemblage permanent de différents matériaux ou substrats tels que les plastiques, les métaux, le bois, le cuir, la céramique, etc. De manière non limitative, les compositions selon l'invention peuvent par exemple être utilisées pour la pose et le collage de revêtements de sol, pour la production de circuits électroniques et toutes autres formes d'assemblage nécessitant un système réactif multicomposant.

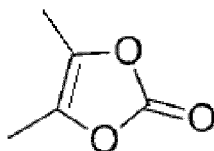
Tous les modes de réalisation décrits ci-dessus peuvent être combinés les uns avec les autres. En particulier, les différents constituants susmentionnés de la composition, et notamment les modes préférés, de la composition peuvent être combinés les uns avec les autres.

Dans le cadre de l'invention, par « comprise entre x et y », ou « allant de x à y », on entend un intervalle dans lequel les bornes x et y sont incluses. Par exemple, la gamme « comprise entre 0% et 25% » inclus notamment les valeurs 0% et 25%.

L'invention est à présent décrite dans les exemples de réalisation suivants qui sont donnés à titre purement illustratif, et ne sauraient être interprétés pour en limiter la portée.

Partie expérimentale**A. Synthèses des monomères (méth)acryliques polymérisables**

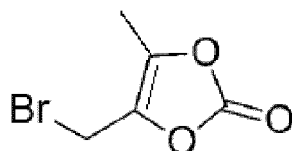
- 5 **Exemple 1** : Préparation de 4,5-diméthyl-1,3-dioxolén-2-one (114,10 g/mol, numéro CAS : 37830-90-3)



On ajoute le triphosgène (60 g) à une solution de 3-hydroxy-2-butanone (44 g) dans du dichloroéthane (500 mL) refroidie sur bain de glace (env. 0 °C). La *N,N*-diméthylaniline (72.7 g) préalablement diluée avec un volume égal de dichloroéthane est ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel en maintenant la température en dessous de 8 °C. Après addition de la *N,N*-diméthylaniline, le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 15 minutes sur bain de glace. On enlève le bain de glace, on laisse le milieu réactionnel remonter à température ambiante et on maintient sous agitation pendant 2 heures. Le mélange réactionnel est refroidi à 5 °C et lavé avec de l'acide chlorhydrique 3N refroidit sur glace, de l'eau glacée et de la saumure. La solution de dichloroéthane est séchée sur sulfate de sodium, concentrée jusqu'à environ 250 mL, portée au reflux pendant 3 heures puis le solvant est éliminé sous pression réduite pour obtenir 67,92 g de résidu. Le produit brut est chauffé à 170 °C sous atmosphère inerte (sous argon) pendant 2 heures. Le produit brut résultant est solubilisé dans du toluène et décoloré sur charbon actif. Le charbon est éliminé par filtration et le filtrat est concentré jusqu'à environ 100 mL. On ajoute de l'hexane au 100 mL de solution et le mélange est placé sur un bain de glace pendant 20 minutes. Les cristaux formés sont filtrés, lavés avec de l'hexane à 0 °C et recristallisés dans l'hexane. On obtient 41,86 g d'un solide incolore (rendement 70%). Point de fusion : 80-81 °C.

25 ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz, 298 K) δ (ppm) : 2,28 (2 s, 6H, O–C(O)–O–C(CH₃)=C–CH₃);
¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz, 298 K) δ (ppm) : 8,9 (O–C(O)–O–C(CH₃)=C–CH₃), 162,1 (O–C(O)–O–C(CH₃)=C–CH₃), 153,1 (O–C(O)–O–C(CH₃)=C–CH₃).

- 30 **Exemple 2** : Préparation du 4-bromométhyl-5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one (193,0 g/mol, numéro CAS : 80715-22-6)



Variante A :

On mélange le 4,5-diméthyl-1, 3-dioxolène-2-one (11,4 g) de l'exemple 1 avec de la *N*-bromosuccinimide (19,6 g) et du peroxyde de benzoyle (0,7 g) dans du tétrachlorure de carbone (350 mL) fraîchement distillé et on porte au reflux pendant 6 heures sous une atmosphère inerte (argon). Le mélange réactionnel est ensuite refroidi sur un bain de glace et le précipité formé est éliminé par filtration. Le filtrat est lavé à l'eau et à la saumure, séché sur sulfate de sodium et extrait au dichlorométhane, le solvant est éliminé sous pression réduite. On obtient une huile brute de couleur jaune (20,54 g) qui est ensuite distillée pour obtenir le composé 4-bromométhyl-5-méthyl-1,3-dioxolène-2-one pur sous forme d'une huile jaune clair (rendement, 90%) ; point d'ébullition 93 °C à 0,45 mm;

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K) δ (ppm) : 2,31 (s, 3H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$), 4,07 (s, 2H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$);

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ (ppm) 10,5 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$), 25,9 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$), 155,7 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$), 144,3 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$), 153,0 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$);

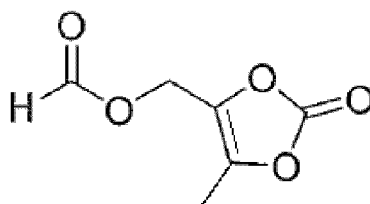
Variante B :

On mélange le 4-chlorométhyl-5-méthyl-1,3-dioxolène-2-one (140 g, CHINOIN Pharmaceutical and Chemical Works) et du bromure de sodium (190 g) dans de la diméthylformamide (300 mL) et on maintient sous agitation pendant 1 heure à température ambiante. Le milieu réactionnel est filtré et lavé à l'acétone. Le filtrat est concentré sous pression réduite. On obtient une huile brute de couleur jaune (20,54 g) qui est ensuite distillée pour obtenir le composé 4-bromométhyl-5-méthyl-1,3-dioxolène-2-one pur sous forme d'une huile jaune clair (rendement, 75%) ; point d'ébullition 93 °C à 0,45 mm;

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K) δ (ppm) : 2,31 (s, 3H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$), 4,07 (s, 2H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$);

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ (ppm) : 10,5 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$), 25,9 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$), 155,7 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$), 144,3 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$), 153,0 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-Br}$).

Exemple 3 : Préparation du 4-formyloxyméthyl-5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one (158,11 g/mol, numéro CAS : 91526-17-9)

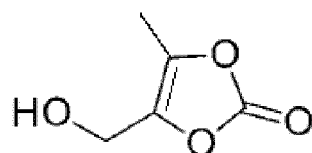


On solubilise le 4-bromométhyl-5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one (11,8 g) de l'exemple 2 dans
 5 une solution de triméthylamine (36 g), d'acide formique (11,4 g) et d'acétonitrile (250 mL)
 puis on maintient sous agitation pendant 1 heure à température ambiante. L'acétonitrile est
 évaporé sous pression réduite, on dissout le résidu dans de l'eau et on extrait à l'acétate
 d'éthyle. La phase organique est lavée avec de l'eau et de la saumure, séchée sur du sulfate
 de sodium et concentrée sous pression réduite. On obtient un liquide brun clair (rendement,
 10 82%).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K) δ (ppm) : 2,30 (s, 3H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-O-CH=O}$), 4,79 (s, 2H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-O-CH=O}$), 9,50 (s, 1H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-O-CH=O}$);

15 $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ (ppm) : 10,5 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-O-CH=O}$),
 62,8 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-O-CH=O}$), 144,3 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-O-CH=O}$),
 155,7 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-O-CH=O}$), 153,0 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-O-CH=O}$),
 161,1 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3)=\text{C-CH}_2\text{-O-CH=O}$).

20 **Exemple 4** : Préparation du 4-hydroxyméthyl-5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one (130,10 g/mol, numéro CAS : 91526-18-0)

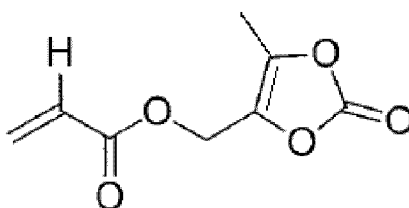


25 On solubilise le 4-formyloxyméthyl-5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one (7,6 g) de l'exemple 3 dans
 du méthanol (100 mL) et on ajoute 0,3 mL d'acide chlorhydrique 36%. On maintient sous
 agitation pendant une heure à température ambiante et le méthanol est éliminé sous
 pression réduite. Le résidu est fixé sur une colonne de gel de silice (100 g) et on élue à
 l'acétate d'éthyle. On obtient le 4-hydroxyméthyl-5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one pur
 30 (rendement, 93%) sous forme d'une huile incolore.

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz, 298 K) δ (ppm) : 2,30 (s, 3H, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$),
4,03 (s, 2H, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ (ppm) : 10,5 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$), 57,2
5 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$), 144,3 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$), 153 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$), 155,7 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$).

Exemple 5 : Préparation du (5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one-4-yl)méthyl acrylate (184,16 g/mol)



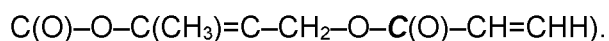
10

On solubilise 130 g de 4-hydroxyméthyl-5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one (1,00 mol) de l'exemple 4, et 202,4 g de triéthylamine (2,00 mol) dans 500 mL de dichlorométhane. On place le réacteur sous léger flux d'azote et on refroidit à $-40\text{ }^\circ\text{C}$ puis on introduit lentement 100 g de chlorure d'acryloyle (1,11 mol) sur une durée de 1 heure. Une fois l'addition terminée, on
15 laisse le milieu réactionnel remonter en température, on maintient sous agitation et sous flux d'azote pendant 2 heures à température ambiante. Le HCl généré est piégé dans un barboteur contenant une solution de soude à 4%. Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est neutralisé et lavé avec 150 mL d'une solution de bicarbonate de sodium à 10%. La phase organique est séparée, séchée sur du sulfate de sodium et concentrée à 40
20 $^\circ\text{C}$ sous pression réduite. On obtient le (5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one-4-yl)méthyl acrylate sous forme d'une huile de couleur jaune avec une pureté supérieure à 92% (rendement, 74%).

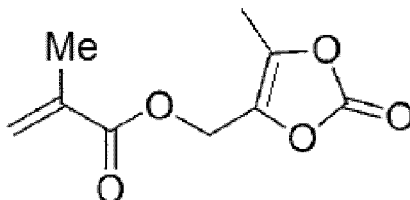
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ (ppm) : 2,31 (s, 3H, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$), 4,72 (s, 2H, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$), 6,02 (dd, 1H, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$), 6,33 (dd, 1H, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$), 6,87 (dd, 1H, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$);

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ (ppm) : 10,5 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$), 62,8 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$), 128,0 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$), 131,1 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$),

155,7 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$), 144,3 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$), 153,0 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$), 165,8 ($\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CHH}$).



Exemple 6 : Préparation du (5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one-4-yl)méthyl méthacrylate (198,19 g/mol)



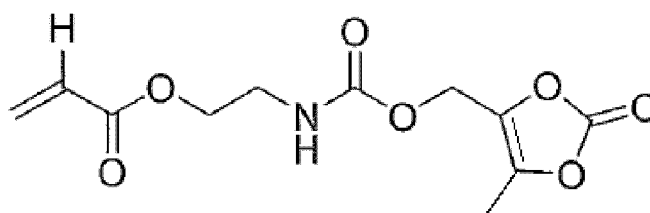
5

On charge 600 g (6,0 mol) de méthacrylate de méthyle, 118 g (1,0 mole) de 4-hydroxyméthyl-5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one de l'exemple 4 et 0,14 g de 4-hydroxy-2,2,6,6-tetraméthylpiperidinoxyl (Tempol) dans un ballon équipé d'une colonne à distiller. On élimine les éventuelles traces d'eau présente dans le milieu par distillation azéotropique avec le méthacrylate de méthyle. On refroidit légèrement le mélange et on introduit 18,0 g d'acétylacétonate de zirconium (catalyseur) et on ajoute la quantité équivalente de méthacrylate de méthyle qui a précédemment été éliminée par distillation azéotropique. On porte le milieu réactionnel au reflux. L'alcoolyse commence vers 65 °C avec élimination de l'azéotrope méthanol/ méthacrylate de méthyle et on termine la réaction vers 100 °C. Après la fin de l'alcoolyse le mélange est refroidi et l'acétylacétonate de zirconium (catalyseur) est précipité avec de l'acide phosphorique dilué. La suspension est ensuite filtrée sous pression et le filtrat est lavé avec une solution aqueuse diluée de NaCl pour extraire les traces éventuelles de 4-hydroxyméthyl-5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one non réagi. Le résidu est séché à 70°C sous pression réduite. On obtient le (5-méthyl-1,3-dioxolén-2-one-4-yl)méthyl méthacrylate sous forme d'une huile incolore avec une pureté supérieure à 92% (rendement, 88%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ (ppm) : 1,86 (s, 3H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 2,31 (s, 3H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 4,72 (s, 2H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 5,56 (d, 1H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 6,06 (d, 1H, $\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$);

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ (ppm) : 10,5 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 18,4 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 62,8 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 126,0 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 144,3 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 136,1 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 155,7 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 153,0 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$), 167,1 ($\text{O-C(O)-O-C(CH}_3\text{)=C-CH}_2\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CHH}$).

Exemple 7 : Préparation du 2-[[[(5-méthyl-1,3-dioxolen-2-one-4-yl)méthoxy]carbonyl]amino]éthyl acrylate (271,21 g/mol)



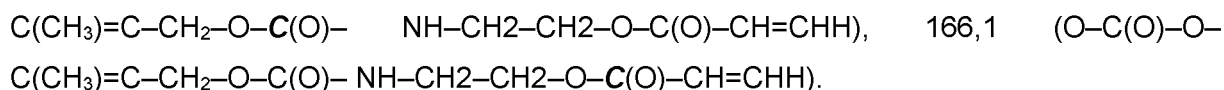
5

On charge 141,1 g (1,0 mol) de 2-isocyanatoéthyle acrylate, on chauffe pour 60°C et on ajoute lentement un mélange de 118 g (1,0 mole) de 4-hydroxyméthyl-5-méthyl-1,3-dioxolen-2-one de l'exemple 4 et de 4 g de dilaurate de dibutylétain (DBTL) en maintenant la température entre 60 et 80°C. Après avoir ajouté tout le mélange, on ajoute 0,1 g de MEHQ (SIGMA-ALDRICH) et on maintient le mélange réaction entre 70 et 80 °C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fonction NCO visibles à l'Infra-Rouge (IR) (disparition de la bande caractéristique de la fonction NCO à environ 2250 cm⁻¹). On obtient le 2-[[[(5-méthyl-1,3-dioxolen-2-one-4-yl)méthoxy]carbonyl]amino]éthyl acrylate sous forme d'une huile visqueuse incolore avec une pureté supérieure à 98% (rendement, 98%).

15

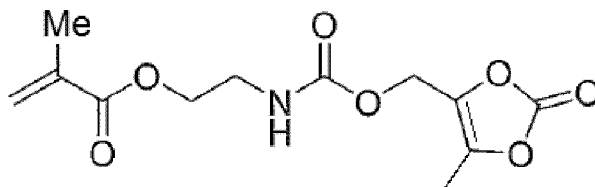
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) : 2,31 (s, 3H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 3,46 (t, 2H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 4,42 (t, 2H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 4,72 (s, 2H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 6,02 (dd, 1H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 6,33 (dd, 1H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 6,86 (dd, 1H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) : 10,5 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 40,5 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 61,0 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 62,8 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 128,0 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 131,1 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 144,3 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 153,0 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 155,7 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-CH=CHH), 156,3 (O-C(O)-O-



Exemple 8 : Préparation du 2-[[[(5-méthyl-1,3-dioxolen-2-one-4-yl)méthoxy]carbonyl]amino]

5 éthyl méthacrylate (285,24 g/mol)



On charge 155,2 g (1,0 mol) de 2-isocyanatoéthyle méthacrylate, on chauffe pour 60°C et on ajoute lentement un mélange de 118 g (1,0 mole) de 4-hydroxyméthyl-5-méthyl-1,3-dioxolen-2-one de l'exemple 4 et de 4 g de dilaurate de dibutylétain (DBTL) en maintenant la température entre 60 et 80°C. Après avoir ajouté tout le mélange, on ajoute 0,1 g de MEHQ (SIGMA-ALDRICH) et on maintient le mélange réaction entre 70 et 80 °C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fonction NCO visibles à l'Infra-Rouge (IR) (disparition de la bande caractéristique de la fonction NCO à environ 2250 cm⁻¹). On obtient le 2-[[[(5-méthyl-1,3-dioxolen-2-one-4-yl)méthoxy]carbonyl]amino]éthyl méthacrylate sous forme d'une huile visqueuse incolore avec une pureté supérieure à 98% (rendement, 98%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) : 1,86 (s, 3H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH); 2,31 (s, 3H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH), 3,46 (t, 3H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH), 4,42 (t, 2H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH), 4,72 (s, 2H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH), 5,56 (dd, 1H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH), 6,05 (dd, 1H, O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K) δ (ppm) : 10,5 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH), 18,4 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH), 40,5 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH), 61,0 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH), 62,8 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH), 126,0 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-C(CH₃)=CHH), 136,1 (O-C(O)-O-C(CH₃)=C-CH₂-O-C(O)-NH-CH₂-CH₂-O-C(O)-

	C(CH ₃)=CHH),	144,3	(O-C(O)-O-C(CH ₃)=C-CH ₂ -O-C(O)-NH-CH ₂ -CH ₂ -O-C(O)-
	C(CH ₃)=CHH),	155,7	(O-C(O)-O-C(CH ₃)=C-CH ₂ -O-C(O)-NH-CH ₂ -CH ₂ -O-C(O)-
	C(CH ₃)=CHH),	156,3	(O-C(O)-O-C(CH ₃)=C-CH ₂ -O-C(O)-NH-CH ₂ -CH ₂ -O-C(O)-
	C(CH ₃)=CHH),	153,0	(O-C(O)-O-C(CH ₃)=C-CH ₂ -O-C(O)-NH-CH ₂ -CH ₂ -O-C(O)-
5	C(CH ₃)=CHH),	167,6	(O-C(O)-O-C(CH ₃)=C-CH ₂ -O-C(O)-NH-CH ₂ -CH ₂ -O-C(O)-
	C(CH ₃)=CHH).		

B. Synthèses des copolymères

10 1) Matières premières utilisées (tableau 1)

<u>Nom chimique ou nom commercial</u> <u>produit</u>	<u>Nom abrégé</u> <u>dans</u> <u>description</u>	<u>Fournisseur</u>	<u>Fonction</u>
Styrène	STY	Total	Monomère monoéthyléniquement insaturé
Acrylate de butyle	ABU	Arkema	Monomère monoéthyléniquement insaturé
Méthacrylate de méthyle	MAM	Arkema	Monomère monoéthyléniquement insaturé
4-methacryloyloxyméthyl-1,3-dioxolan-2-one (méthacrylate de carbonate de glycérol)	GCM**	/	Monomère
(5-méthyl-1,3-dioxolen-2-one-4-yl) méthyl méthacrylate	DIOXOLM	Exemple 6	Monomère de formule (I)
Méthacrylate d'isobornyle	MAISOBOR	Evonik	Monomère monoéthyléniquement insaturé
Luperox® DI	DTBP	Arkema	Initiateur
Luperox® 26	TBPO	Arkema	Initiateur
Ektapro® EEP (3-éthoxypropionate d'éthyle)	EEP	Aldrich	Solvant

** GCM : obtenu selon l'exemple 1 de US 7,414,147

Tableau 1

2) Préparation des copolymères

Exemple 9 :

- 5 Dans un réacteur de 2000 mL est introduit du 3-éthoxypropionate d'éthyle (EEP, 218 g). Sous balayage d'azote, le réacteur est porté à 150°C. En parallèle, 148 g de styrène, 124 g d'acrylate de butyle, 9,8 g de méthacrylate de méthyle, 254 g de (5-méthyl-1,3-dioxolen-2-one-4-yl)méthyl méthacrylate (exemple 6) et 130 g de méthacrylate d'isobornyle sont mélangés. En parallèle, est également préparée une solution de peroxyde de ditertiobutyle
- 10 DTBP (24,7 g) et de peroctoate de tertiobutyle TBPO (9,8 g) dans du 3-éthoxypropionate d'éthyle (EEP, 47 g). Ces deux préparations sont alors introduites en parallèle dans le réacteur sur une période de 7h30, la température étant maintenue à 150°C tout au long de cette période sous balayage d'azote. A la fin de ces additions, le milieu est maintenu à la même température pendant 1 h avant d'être refroidi à température ambiante.
- 15 L'extrait sec final du polymère est alors de 71 % et sa viscosité, mesurée à 25°C selon la norme ISO3219, est de 13,1 Pa.s.

Exemple 10 : exemple comparatif

- 20 Dans un réacteur de 2000 mL est introduit du 3-éthoxypropionate d'éthyle (218 g). Sous balayage d'azote, le réacteur est porté à 150°C. En parallèle, 148 g de styrène, 124 g d'acrylate de butyle, 9,8 g de méthacrylate de méthyle, 239 g de méthacrylate de carbonate de glycérol (GCM) et 130 g de méthacrylate d'isobornyle sont mélangés. En parallèle, est également préparée une solution de peroxyde de ditertiobutyle DTBP (24,7 g) et de peroctoate de tertiobutyle TBPO (9,8 g) dans du 3-éthoxypropionate d'éthyle (47 g). Ces
- 25 deux préparations sont alors introduites en parallèle dans le réacteur sur une période de 7h30, la température étant maintenue à 150°C tout au long de cette période sous balayage d'azote. A la fin de ces additions, le milieu est maintenu à la même température pendant 1 h avant d'être refroidi à température ambiante.
- 30 L'extrait sec final du polymère est alors de 70 % et sa viscosité, mesurée à 25°C selon la norme ISO3219, est de 12,5 Pa.s.

Les compositions des mélanges de monomères utilisés dans les exemples 9 et 10 ont été regroupées dans le tableau 2 ci-dessous :

Composition (% en poids)	Exemple 9 (invention)	Exemple 10 (comparatif)
STY	22,2	22,7
ABU	18,6	19,1
MAM	1,5	1,5
DIOXOLM	38,2	-
GCM	-	36,7
MAISOBOR	19,5	20,0
Fonctionnalité** (méq/g)	1,93	1,97
Extrait sec (% poids)	71	70
Viscosité à 25°C selon ISO 2884-1 (Pa.s)	13,1	12,5

** Polymère solvanté

Tableau 2

C. Préparation des compositions

- 5 Les préparations utilisées dans l'exemple 9 (invention) et dans l'exemple 10 (comparatif) ont été regroupées dans le tableau 3 ci-dessous :

	Composition C1 (invention)	Composition C2 (comparatif)
Polymère de l'exemple 9 (extrait sec 71%)	50,00 g	-
Polymère de l'exemple 10 (extrait sec 70%)	-	50,00 g
Ethylène diamine	2,07 g	2,11 g
Acétate de butyle (solvant)	9,50 g	9,50 g
Viscosité à 25°C selon ISO 2884-1 (mPa.s)	300	290
Densité à 20°C selon ISO 2811	1,04	1,03
Extrait sec selon ISO 3251 (%)	57,7	56,9

Tableau 3

Le mode opératoire général de mélange des compositions est le suivant :

On verse dans un récipient cylindrique les quantités de polymère et de composé aminé comme indiqué dans le tableau 3. Le milieu est ensuite agité à température ambiante (23°C) avec un mélangeur à agitation planétaire Dispermat® CV. On dilue ensuite ce mélange avec de l'acétate de butyle afin d'obtenir une viscosité à 25°C haut gradient de 290 ± 20 mPa.s permettant l'application de la composition sur un support en acier type QD46 avec un applicateur Barecoater (vitesse 3 = 20 mm/s) afin d'obtenir un grammage sec de 30 à 40 μm .

10 1) Test de séchage hors poussières selon ISO 1517

Le principe est le suivant : à l'aide de fines billes de verre calibrées (granulométrie 125 / 250 μm), on détermine le moment à partir duquel celles-ci ne restent plus collées au support recouvert de la composition réticulable C1 ou C2. On place le support recouvert de la composition réticulable C1 ou C2 dans la salle climatisée (23°C/50% HR). Après un certain temps, au terme duquel on considère que la composition a suffisamment réagi, on prélève une spatule de billes de verre (environ 0,5 g) et on les verse sur le support recouvert de la composition réticulable C1 ou C2 à l'aide d'un petit tuyau de 10 cm de hauteur. Au bout de 10 secondes, on incline le support de 20° et on enlève les billes de verre à l'aide d'un pinceau fin. Si celles-ci ne restent pas collées, on considère le revêtement sec « hors poussières » à la durée correspondante de séchage (après application). Dans le cas contraire, on effectue un autre essai quelques minutes plus tard et ainsi de suite jusqu'à ce qu'aucune bille ne colle à la surface du revêtement pour noter la durée de séchage hors poussières.

25 2) Test de dureté selon la méthode ISO 1522

Il s'agit d'une dureté Persoz réalisée à 23°C et à 50% d'humidité relative. Les revêtements sont appliqués sur acier type QD36 (Q-Panel) puis laissés dans les conditions décrites ci-dessus (23°C et 50% d'humidité relative) pour une période de 7 jours. Les mesures sont réalisées après 1 jour, 4 jours et 7 jours de séchage.

30

3) Performance des compositions réticulées

Les performances applicatives de la composition C1 et de la composition C2 après réticulation ont été regroupées dans le tableau 4 ci-dessous.

35

	Composition C1	Composition C2
Epaisseur film sec (μm)	35 ± 1	35 ± 1
Séchage hors poussières	0h58	1h00
Dureté Persoz 1 jour	150	110
Dureté Persoz 4 jours	200	180
Dureté Persoz 7 jours	200	195

Tableau 4

On constate que, dans les mêmes conditions de test, la composition C1 selon l'invention
5 permet avantageusement d'atteindre la dureté Persoz finale souhaitée en seulement 4 jours
au lieu des 7 jours observés pour la composition comparative C2.

10

15

20

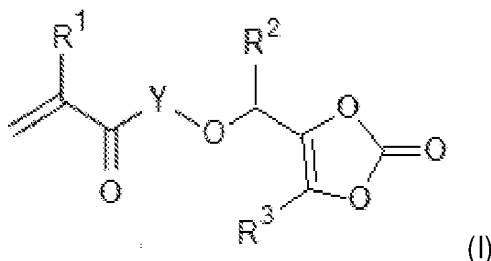
25

30

REVENDEICATIONS

1. Monomère monoéthyléniquement insaturé M, ayant la formule (I) suivante :

5

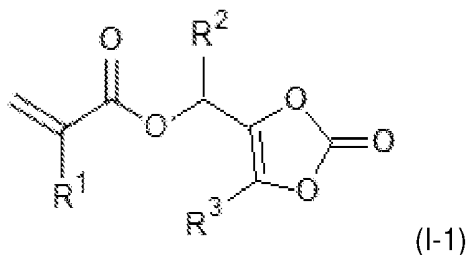


dans laquelle :

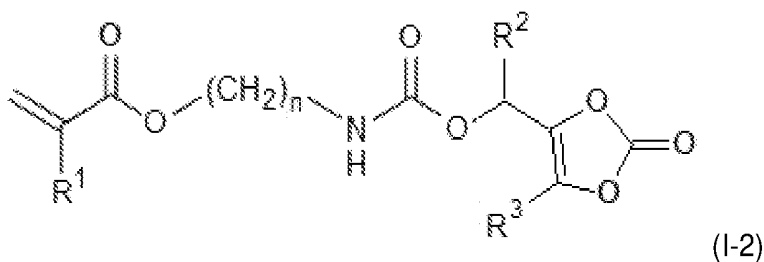
- R¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- 10 - R² représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, un radical aryle (de préférence phényle) ou un radical arylalkyle (de préférence phénylalkyle);
- R³ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant
15 de 1 à 10 atomes de carbone, un radical cycloalkyle comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, un radical aryle (de préférence phényle) ou un radical arylalkyle (de préférence phénylalkyle);
- ou R² et R³ peuvent être liés ensemble pour former un groupement $-(CH_2)_p-$ avec p étant un nombre entier allant de 3 à 5 ;
- 20 - Y représente une liaison ou un radical $-X_1-(CH_2)_n-X_2-$ avec :
 - o X₁ représente O, S, NH ou NR' avec R' représentant un radical alkyle comprenant de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, X₁ représentant de préférence O ;
 - o X₂ représente NHC(O) ou C(O), X₂ représentant de préférence NHC(O) ;
 - 25 o n représente un entier allant de 2 à 10, de préférence de 2 à 10, préférentiellement de 2 à 4, n représentant avantageusement 2.

30

2. Monomère M selon la revendication 1, étant choisi parmi les monomères de formule (I-1) ou de formule (I-2) suivantes :



ou

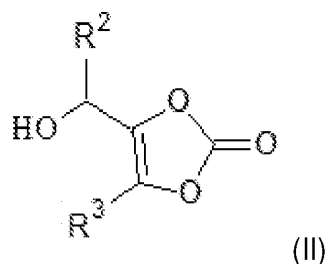


5 dans laquelle X_1 , X_2 , n , R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3.

3. Monomère M selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que :

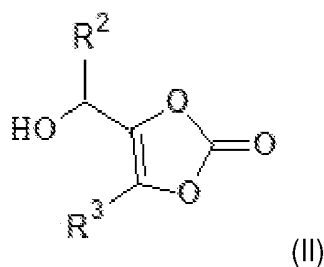
- 10
- R^2 représente un atome d'hydrogène ; et/ou
 - R^3 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence R^3 représente un radical méthyle.

15 4. Procédé de préparation de monomère M tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, à partir d'un composé de formule (II) suivante :



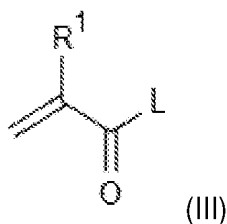
dans laquelle R^2 et R^3 sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3.

20 5. Procédé de préparation d'un monomère M de formule (I-1) telle que définie dans la revendication 2, comprenant la réaction entre un composé de formule (II) :



dans laquelle R^2 et R^3 sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 ;

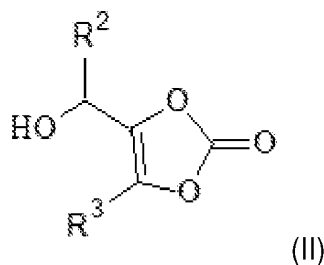
5 et un composé de formule (III) :



dans laquelle :

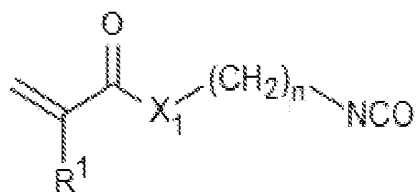
- R^1 est tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 3, et
- L représente un groupe partant, par exemple un radical choisi dans le groupe constitué des halogènes, des groupes hydroxyles (OH) et des groupes alcoxy comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbone, et avantageusement de 1 à 4 atomes de carbone.

15 6. Procédé de préparation d'un monomère M de formule (I-2) telle que définie dans la revendication 2, comprenant la réaction entre un composé de formule (II) :



20 dans laquelle R^2 et R^3 sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3 ;

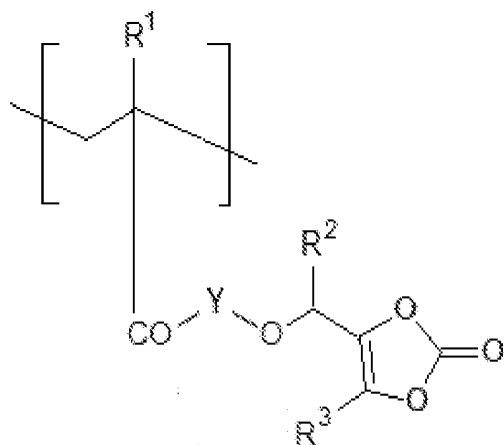
et un composé ayant la formule générale (IV) suivante :



(IV)

5 dans laquelle R^1 , X_1 et n sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3.

7. Polymère comprenant au moins un motif de répétition de formule générale (V) suivante, de préférence au moins deux motifs de répétition :



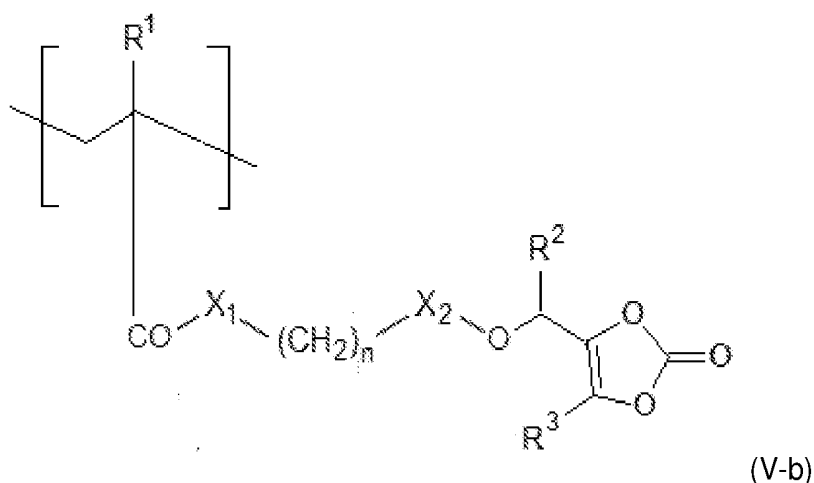
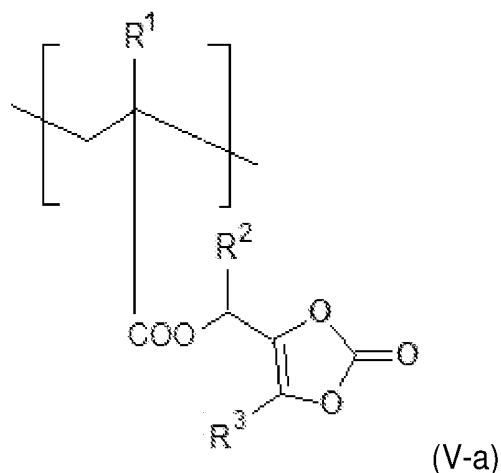
(V)

10

dans laquelle Y , R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 3.

15

8. Polymère selon la revendication 7, dans lequel le motif de répétition de formule (V) est choisi parmi les motifs de répétition de formules (V-a) ou (V-b) suivantes :



5

dans lesquelles n , X_1 , X_2 , R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.

10 9. Procédé de préparation d'un polymère, de préférence tel que défini dans l'une quelconque des revendications 7 et 8, comprenant une étape de polymérisation d'au moins un monomère **M** tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, éventuellement en présence d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé différent d'un monomère **M**.

15

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les monomères éthyléniquement insaturés différents d'un monomère **M** sont choisis parmi des monomères monoéthyléniquement insaturés (monomères **B**), et/ou des monomères multiéthyléniquement insaturés (monomères **C**), lesdits monomères **B** étant de préférence choisis parmi les familles suivantes :

20

B1 : Les acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés et les

acides dicarboxyliques en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés tels que, par exemple, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide vinylacétique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'acide maléique et l'acide itaconique;

5 **B2** : Les amides d'acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés et les diamides des acides dicarboxyliques en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés telles que l'acrylamide, la méthacrylamide, la N-méthylolacrylamide, la fumaramide et la maléimide;

B3 : Les anhydrides d'acides en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés tels que l'anhydride maléique;

10 **B4** : Les esters d'acides carboxyliques monoéthyléniquement insaturés en C3 à C8 et d'alcools en C2 à C4 et tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 3-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxybutyle, l'acrylate de 4-hydroxybutyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 3-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxybutyle, le méthacrylate de 4-hydroxybutyle et de leurs équivalents sur base
15 acides dicarboxyliques monoéthyléniquement insaturés en C4 à C8;

B5 : Les acides sulfoniques monoéthyléniquement insaturés (ainsi que leurs sels alcalins ou d'ammoniums), par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide
20 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthylpropane, le 2-acrylamidoéthanesulfonique l'acide 2-méthacryloyloxyethanesulfonique, l'acide acrylamidoéthanesulfonique, l'acide 2-acryloyloxyethanesulfonique, l'acide 3-acryloyloxypropanesulfonique et l'acide 2-méthacryloyloxypropanesulfonique;

25 **B6** : Les nitriles monoéthyléniquement insaturés en C3 à C5, comme l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile;

B7 : Les dérivés *N*-vinylhétérocycliques tels que la *N*-vinylpyrrolidone, le *N*-vinylcaprolactame, le *N*-vinylimidazole;

30 **B8** : Les composés monoéthyléniquement insaturés comportant un groupe poly(alkylène oxyde) en C2 (OE), C3 (OP) et C4(OB), par exemple les éthers de vinyle et d'allyle de polyalkylène glycols, de glycols ou d'alcools en C1 à C10 alkoxylés, ainsi que les esters correspondants des acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés et acides dicarboxyliques monoéthyléniquement insaturés en avec les glycols et poly(alkylène glycol)s en
35 C2(OE), C3 (OP) et C4(OB) dérivés d'alcools en C1 à C14.

B9 : Les dérivés vinyl aromatiques tels que le styrène, α -méthylstyrène et les isomères de vinyl toluène;

B10 : Les esters d'acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés et d'alcools en C1 à C20, d'alcools cycliques en C5 à C8, d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phényle ou d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phénoxy, par exemple les esters d'acide acrylique avec des alcools en C1 à C20 tels que l'acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de *tert*-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de décyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, les esters de l'acide acrylique avec des cycloalcanols en C5 à C10 tels que l'acrylate de cyclohexyle, des esters d'acide acrylique avec des d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phényle, tels que l'acrylate de benzyle, l'acrylate de 2-phényléthyle et l'acrylate de 1-phényléthyle, les esters d'acide acrylique avec des alcools en C1 à C4 comportant un groupement phénoxy, par exemple l'acrylate de 2-phénoxyéthyle, les esters d'acide méthacrylique avec des alcools en C1 à C20, de préférence des alcools en C1 à C10, tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, de n-butyle, le méthacrylate de 2-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de *tert*-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate de lauryle et le méthacrylate de stéaryle, les esters de l'acide méthacrylique avec des cycloalcanols en C5 à C10 tels que le méthacrylate de cyclohexyle ou le méthacrylate d'isobornyle, des esters de l'acide méthacrylique avec des d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phényle, tels que le méthacrylate de benzyle, le 2- phényléthyle et le méthacrylate de 1-phényléthyle, ainsi que les esters de l'acide méthacrylique avec des alcools en C1 à C4 comportant un groupement phénoxy, tels que le méthacrylate de 2-phénoxyéthyle;

B11 : Les diesters d'acides en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés et d'alcools en C1 à C20, de cycloalcanols en C5 à C8, d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phényle ou d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phénoxy;

B12 : Les alkylamides et dialkylamides d'acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturées et d'amines primaires ou secondaires en C1 à C20, en particulier les alkylamides et dialkylamides de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, par exemple l'éthylacrylamide, le diméthylacrylamide, le diéthylacrylamide, le n-propylacrylamide, le *N*-butylacrylamide, le laurylacrylamide, stéarylacrylamide, l'éthylméthacrylamide, le diméthylméthacrylamide, le diéthylméthacrylamide, le n-propylméthacrylamide, le *N*-butylméthacrylamide, le laurylméthacrylamide, le stéarylméthacrylamide;

B13 : Les esters vinyliques d'acides carboxyliques aliphatiques en C1 à C20

atomes, par exemple l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'hexanoate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle et le versatate de vinyle;

B14 : Les oléfines conjuguées et insaturées en C4 à C10 telles que le butadiène et l'isoprène;

B15 : Les oléfines en C2 à C20 telles que l'éthylène, le propène, le 1-butène, le 2-butène, l'isobutène, le 1-hexène, 1-octène, le diisobutène et le 1-décène ;

B16 : Les oléfines en C2 à C20 substituées par un atome d'halogène telles que le chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, le bromure de vinyle, le fluoroéthène, le 1,1-difluoroéthène et tétrafluoroéthène;

B17 : Les monomères monoéthyléniquement insaturés ayant un ou deux groupement époxyde, tels que les mono- et diesters d'acides éthyléniques mono-insaturés en C3 à C8 et d'époxy alcools en C3-C10, par exemple les monoesters glycidyliques d'acides en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés ou les diesters glycidyliques d'acides dicarboxyliques en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés tels que l'acrylate de glycidyle et le méthacrylate de glycidyle, ou des éthers monoéthyléniquement insaturés sur base époxy alcools en C3 à C10, en particulier les éthers d'allyle et de méthallyle, par exemple l'allylglycidyl éther et le méthallyle glycidyléther;

B18 : Les monomères monoéthyléniquement insaturés comportant au moins un groupe carbonate, en particulier un groupe carbonate cyclique, par exemple un groupe 1,3-dioxolan-2-one ou un groupe 4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one, par exemple l'acrylate de carbonate de propylényle le (1,3-dioxolan-2-one-4-yl)méthyl acrylate (acrylate de carbonate de glycérol) ou le (1,3-dioxolan-2-one-4-yl) méthyl méthacrylate (méthacrylate de carbonate de glycérol) ;

B19 : Les esters d'acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés ou d'acides dicarboxyliques en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés avec des alcools insaturés en C8 à C24 ou des diols insaturés en C8 à C24, en particulier les esters d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique, par exemple l'acrylate d'oléyle, le méthacrylate d'oléyle, l'acrylate ou le méthacrylate de linoléyle et l'acrylate ou le méthacrylate de linolényle.

B20 : Les esters d'acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés ou d'acides dicarboxyliques en C4 à C8 monoéthyléniquement insaturés porteurs d'un groupe alcoxysilane choisi parmi le méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, le méthacrylate de triéthoxysilylpropyle, le méthacrylate de tributoxysilylpropyle, le méthacrylate de diméthoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de diéthoxyméthylsilylpropyle, le méthacrylate de

dibutoxyméthylsilylpropyle, le methacrylate de diisopropoxyméthylsilylpropyle, le methacrylate de dimethoxysilylpropyle, le methacrylate de diethoxysilylpropyle, le methacrylate de dibutoxysilylpropyle, le methacrylate de diisopropoxysilylpropyle, le methacrylate de trimethoxysilylpropyle, le methacrylate de triethoxysilylpropyle, le methacrylate de tributoxysilylpropyle, l'acrylate de trimethoxysilylpropyle, l'acrylate de triethoxysilylpropyle, l'acrylate de tributoxysilylpropyle, l'acrylate de dimethoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diethoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de dibutoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxyméthylsilylpropyle, l'acrylate de dimethoxysilylpropyle, l'acrylate de diethoxysilylpropyle, l'acrylate de dibutoxysilylpropyle, l'acrylate de diisopropoxysilylpropyle, l'acrylate de trimethoxysilylpropyle, l'acrylate de triethoxysilylpropyle, ou l'acrylate de tributoxysilylpropyle.

B21 : Les monomères monoéthyléniquement insaturés comportant des phosphonates choisi parmi les dérivés N-méthacrylamidométhylphosphonic acid esters, en particulier l'ester n-propylique (RN 31857-11-1), l'ester méthylique (RN 31857-12-2), l'ester ethylique (RN 31857-13-3), l'ester n-butylique (RN 31857 -14-4), l'ester isopropylique (RN 51239-00-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-méthacrylamidométhylphosphonic diacid (RN 109421-20-7) ; les dérivés N-méthacrylamidoéthylphosphonic acid esters, tel le N-méthacrylamidoéthyl phosphonic acid diméthyl ester (RN 266356-40-5), le N-méthacrylamidoéthyl phosphonic acid di(2-butyl-3,3-diméthyl) ester (RN 266356-45-0), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique, tel le N-méthacrylamidoéthylphosphonic diacid (RN 80730-17-2); les dérivés N-acrylamidométhylphosphonic acid esters tels le N-acrylamidométhyl phosphonic acid diméthyl ester (RN 24610-95-5), le N-acrylamidométhyl phosphonic acid diéthyl ester (RN 24610-96-6), le bis(2-chloropropyl) N-acrylamidométhyl phosphonate (RN 50283-36-8), ainsi que leurs dérivés monoacide et diacide phosphonique tel le N-acrylamidométhyl phosphonic acid (RN 151752-38-4); les dérivés vinylbenzylphosphonate dialkyl ester, en particulier les dérivés di(n-propyl) (RN 60181-26-2), di(isopropyl) (RN 159358-34-6), diéthyl (RN 726-61-4), diméthyl (RN 266356-24-5), di(2-butyl-3,3-diméthyl) (RN 266356-29-0) et di (t-butyl) ester (RN 159358-33-5), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le vinylbenzylphosphonic diacid (RN 53459-43-1); le diéthyl 2-(4-vinylphényl)ethanephosphonate (RN 61737-88-0); les dérivés dialkylphosphonoalkyl acrylates et methacrylates, tel le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid diméthyl ester (RN 54731-78-1) et le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid diméthyl ester (RN 22432-83-3), le 2-

(methacryloyloxy)méthylphosphonic acid diethyl ester (RN 60161-88-8), le 2-(methacryloyloxy)méthylphosphonic acid diméthyl ester (RN 63411-25-6), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid diméthyl ester (RN 252210-28-9), le 2-(acryloyloxy)méthylphosphonic acid diisopropyl ester (RN 51238-98-3), le 2-

5 (acryloyloxy)ethylphosphonic acid diethyl ester (RN 20903-86-0), ainsi que leurs variantes monoacide et diacide phosphonique, tel le 2-(methacryloyloxy)ethylphosphonic acid (RN 80730-17-2), le 2-(methacryloyloxy)méthylphosphonic acid (RN 87243-97-8), le 2-(methacryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 252210-30-3), le 2-

10 (acryloyloxy)propylphosphonic acid (RN 254103-47-4) et le 2-(acryloyloxy)ethylphosphonic acid; l'acide vinyl phosphonique, éventuellement substitué par des groupements cyano, phényle, ester ou acétate, l'acide vinylidène phosphonique, sous forme de sel de sodium ou son ester isopropylique, le

15 vinylphosphonate de bis(2-chloroéthyle), ces monomères a fonction mono ou diacide phosphonique pouvant être utilisés sous forme neutralisée, partiellement ou totalement, éventuellement par une amine, par exemple la dicyclohexylamine,

B22 : monomères monoéthyléniquement insaturés choisis parmi les analogues phosphates des monomères phosphonates décrits ci-dessus, les monomères comportant alors un enchaînement -C-O-P- comparativement à l'enchaînement -

20 C-P- des phosphonates ;

B23 : les monomères monoéthyléniquement insaturés comprenant au moins une fonction boronate ou un précurseur choisi, par exemple, parmi l'acide acryloylbenzène boronique, l'acide méthacryloylbenzène boronique, l'acide vinyl-4 benzène boronique, l'acide 3-acrylamido phényl boronique, l'acide 3-

25 méthacrylamido phényl boronique, seuls ou en mélanges, ou sous forme de sels ;

B24 : les amides de la vinylamine, notamment la vinylformamide, la vinylacétamide, la N-vinylpyrrolidone et la N-vinylcaprolactame ;

B25 : les monomères monoéthyléniquement insaturés comprenant un groupe amino tertiaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par

30 exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl acrylate, le diméthylaminoéthyl méthacrylate, le ditertiobutylaminoéthyl acrylate, le ditertiobutylaminoéthyl méthacrylate, la diméthylaminométhyl acrylamide, la diméthylaminométhyl méthacrylamide, la diméthylaminopropyl acrylamide, la

35 diméthylaminopropyl acrylamide ou des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl (diméthyl)aminopropyle.

11. Polymère selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que c'est un copolymère comprenant :

- au moins un motif, de préférence au moins deux motifs de répétition de formule générale (V) telle que définie dans l'une quelconque des revendications 7 ou 8 ; et

5 - au moins un motif de répétition issu de la polymérisation d'au moins un monomère B choisi parmi les monomères suivants :

o **B9** : Les dérivés vinyl aromatiques tels que le styrène, α -méthylstyrène et les isomères de vinyl toluène;

10 o **B10** : Les esters d'acides carboxyliques en C3 à C8 monoéthyléniquement insaturés et d'alcools en C1 à C20, d'alcools cycliques en C5 à C8, d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phényle ou d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phénoxy, par exemple les esters d'acide acrylique avec des alcools en C1 à C20 tels que l'acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de *tert*-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de décyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, les esters de l'acide acrylique avec des cycloalcanols en C5 à C10 tels que l'acrylate de cyclohexyle, des esters d'acide acrylique avec des d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phényle, tels que l'acrylate de benzyle, l'acrylate de 2-phényléthyle et l'acrylate de 1-phényléthyle, les esters d'acide acrylique avec des alcools en C1 à C4 comportant un groupement phénoxy, par exemple l'acrylate de 2-phénoxyéthyle, les esters d'acide méthacrylique avec des alcools en C1 à C20, de préférence des alcools en C1 à C10, tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, de n-butyle, le méthacrylate de 2-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de *tert*-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate de lauryle et le méthacrylate de stéaryle, les esters de l'acide méthacrylique avec des cycloalcanols en C5 à C10 tels que le méthacrylate de cyclohexyle ou le méthacrylate d'isobornyle, des esters de l'acide méthacrylique avec des d'alcools en C1 à C4 comportant un groupement phényle, tels que le méthacrylate de benzyle, le 2- phényléthyle et le méthacrylate de 1-phényléthyle, ainsi que les esters de l'acide méthacrylique avec des alcools en C1 à C4 comportant un groupement phénoxy, tels que le méthacrylate de 2-phénoxyéthyle;

o et leurs mélanges ;

35 de préférence parmi le styrène, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobornyle, et de leurs mélanges.

12. Composition comprenant :

- 5 - une composition A comprenant au moins un polymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 7, 8 ou 11, ou obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10 ; et
- 10 - une composition B comprenant au moins un composé C comprenant au moins deux groupes fonctionnels F, identiques ou différents, par exemple de 2 à 10 groupes fonctionnels F, choisis parmi les hydroxyles aliphatiques, les amines primaires ou secondaires aliphatiques, les mercaptans aliphatiques, les phosphines aliphatiques, et les phosphonates.

13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle la quantité de composé(s) C est choisie de telle sorte que le rapport molaire fonctions de formule (A) : groupes fonctionnels **F** du(des) composé(s) C soit compris entre 1:10 et 10:1, préférentiellement entre 5: 1 à 1: 5 et plus préférentiellement entre 1: 2 à 2: 1.
- 15

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, dans laquelle le composé C est choisi parmi les composés aminés, les composés alcooliques, les acides aminés, et leurs mélanges, et préférentiellement choisi parmi les composés aminés, les composés alcooliques et leurs mélanges, le composé C étant avantagement choisi parmi les composés aminés.
- 20

15. Composition selon la revendication 14, dans laquelle les composés aminés sont choisis parmi les polyamines aliphatiques, les polyamines cycloaliphatiques, les polyamines aromatiques, les polyamine arylaliphatiques, les amines polymériques, les polyamidoamines, les polyétheramines, et leurs mélanges, de préférence parmi les polyamines aliphatiques telles qu'en particulier l'éthylène diamine.
- 25

16. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, pour la production de revêtements, de peinture ou d'adhésifs, ou encore pour la réalisation d'objets en 3D.
- 30

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2016/297770 A1 (NGUYEN MARK QUANG [US])
13 octobre 2016 (2016-10-13)

EP 0 186 586 A2 (MEIJI SEIKA KAISHA [JP])
2 juillet 1986 (1986-07-02)

US 9 394 312 B1 (NGUYEN MARK QUANG [US])
19 juillet 2016 (2016-07-19)

EP 2 886 530 A1 (CHUGAI PHARMACEUTICAL CO LTD [JP]) 24 juin 2015 (2015-06-24)

WO 2014/091173 A1 (BOSTIK SA [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR])
19 juin 2014 (2014-06-19)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

WO 2013/144299 A1 (BASF SE [DE]; BASF SCHWEIZ AG [CH])
3 octobre 2013 (2013-10-03)

JP 2015 108809 A (JSR CORP)
11 juin 2015 (2015-06-11)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT