

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11) N° de publication : 3 088 067

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : 18 60202

51) Int Cl⁸ : C 08 F 2/32 (2019.01), C 08 F 2/38, 265/00, C 09 K 8/
588

12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 06.11.18.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.05.20 Bulletin 20/19.

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

60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71) Demandeur(s) : S.N.F. SA — FR.

72) Inventeur(s) : BRAUN OLIVIER, READ EMMA-
NUELLE et LEBLANC THIERRY.

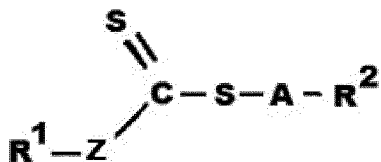
73) Titulaire(s) : S.N.F. SA.

74) Mandataire(s) : CABINET LAURENT ET CHARRAS.

54) PROCÉDE DE SYNTHÈSE DE POLYMERES PAR POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE EN
EMULSION INVERSE.

57) La présente invention concerne un procédé de prépa-
ration d'un polymère par polymérisation en émulsion inverse
comprenant les étapes suivantes:

a) Préparation d'une phase aqueuse comprenant au
moins un monomère hydrosoluble et au moins un précur-
seur hydrosoluble de formule (I):



formule (I)

b) Préparation d'une phase organique comprenant un
solvant lipophile et au moins un tensioactif eau dans huile,

c) Mélange de la phase aqueuse et de la phase orga-
nique sous agitation afin de former une émulsion inverse,

d) Une fois l'émulsion inverse formée, ajout d'un initia-
teur de polymérisation radicalaire dans ladite émulsion in-
verse, et obtention d'un polymère par polymérisation du au

FR 3 088 067 - A1



PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE EN EMULSION INVERSE

DOMAINE DE L'INVENTION

5

La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire en émulsion inverse.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

10

La simplicité de mise en œuvre de la polymérisation radicalaire conventionnelle en fait une méthode de choix comme voie de synthèse des polymères de hauts poids moléculaire au niveau industriel. Elle est, en effet, applicable à une large gamme de monomères, tolérante vis à vis des groupes fonctionnels portés par les monomères ou des impuretés présentes dans le milieu réactionnel, reproductible, compatible en milieu homogène ou hétérogène et peut être effectuée en solvant protique, dont l'eau.

15

Toutefois, cette technique ne permet pas d'accéder à des longueurs de chaînes précises. De plus, les chaînes de tailles différentes vont impliquer une dispersité assez élevée. Lors d'une copolymérisation radicalaire conventionnelle de deux types de monomères, apparaît également une dérive de composition si un type de monomère est consommé plus rapidement que l'autre. L'accès à des polymères d'architectures macromoléculaires et de microstructures contrôlées s'avère alors difficile.

20

25

La polymérisation ionique vivante permet d'accéder à des architectures contrôlées mais celle-ci est délicate à mettre en œuvre et requiert des conditions exigeantes, tel qu'un milieu exempt d'impuretés, d'eau et/ou de traces d'oxygène.

30

Les polymérisations radicalaires par désactivation réversible (PRDR) combinent à la fois la facilité de mise en œuvre de la polymérisation radicalaire conventionnelle et le caractère vivant de la polymérisation ionique.

35

La PRDR regroupe les techniques telles que la polymérisation par transfert d'iode (ITP) (Iodine Transfer Polymerization), la polymérisation contrôlée par des nitroxydes, NMP (Nitroxide Mediated Polymerization), par transfert d'atome, l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization), par transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible, RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer Polymerization),

dont fait partie la technologie MADIX (MACromolecular Design by Interchange of Xanthates), diverses variations de polymérisations avec des composés organométalliques, OMRP (Organometallic Mediated Radical Polymerization), la polymérisation radicalaire contrôlée par des composés hétéroatomiques (OrganoHeteroatom-mediated Radical Polymerization (OHRP)).

L'ensemble de ces techniques repose sur un équilibre réversible entre une espèce dormante et une espèce active (macro-radical en croissance), comme illustré à la figure 1.

10

Ce processus d'activation-désactivation permet aux chaînes de croître à la même vitesse et ce, jusqu'à la consommation totale du monomère, rendant possible le contrôle des poids moléculaires des polymères et l'obtention de distributions étroites de poids moléculaires. Ceci va également permettre de minimiser l'hétérogénéité de la composition. La désactivation réversible des chaînes en croissance est à l'origine de la minimisation des réactions de terminaison irréversibles. La grande majorité des chaînes de polymère reste sous forme dormante et est donc réactivable. Il est alors possible de fonctionnaliser les extrémités de chaîne en vue d'amorcer d'autres modes de polymérisation ou pour faire des extensions de chaînes. Ceci est la clé pour accéder à des hauts poids moléculaires, des compositions et des architectures contrôlées.

20

La polymérisation radicalaire contrôlée présente donc les aspects distinctifs suivants :

1. le nombre de chaînes polymériques est fixe pendant toute la durée de la réaction,
2. les chaînes polymériques croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :
 - une augmentation linéaire des poids moléculaires,
 - une distribution des poids moléculaires resserrée,
3. le poids moléculaire moyen est contrôlé par le rapport molaire monomère / précurseur.

25

Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de réactivation des chaînes en radical est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Cependant, dans certains cas, la vitesse de réactivation des chaînes en radical est supérieure ou égale à la vitesse de propagation. Dans ces cas, les conditions 1 et 2 ne sont pas observées et, par conséquent, le contrôle des poids moléculaires n'est pas possible.

35

Le brevet EP 991 683 décrit une polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion directe. Ce mode de polymérisation impose une étape de récupération du polymère, comme par exemple une évaporation sous vide. Les polymères décrits dans le brevet EP 991 683 sont obtenus par polymérisation de monomères lipophiles. Ainsi, dans le cas d'une polymérisation en émulsion, l'émulsion est une émulsion directe et les monomères sont polymérisés dans la phase dispersée, à savoir la phase organique. La technique présentée conduit à des polymères blocs de bas poids moléculaire.

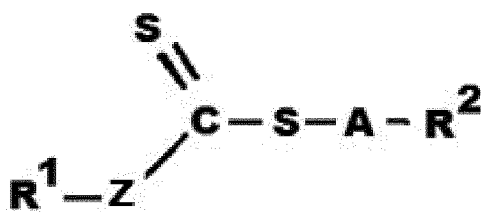
La demande de brevet WO 2012/042167 utilise la voie de polymérisation en gel. Bien qu'utilisant des précurseurs hydrosolubles, cette technique ne permet pas d'obtenir des polymères de hauts poids moléculaires.

Le problème que se propose de résoudre la demanderesse est d'obtenir des polymères hydrosolubles de haut poids moléculaire tout en ayant un indice de polydispersité faible, avantageusement inférieur à 2.

EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention concerne un procédé de préparation d'un polymère par polymérisation en émulsion inverse comprenant les étapes suivantes :

a) Préparation d'une phase aqueuse comprenant au moins un monomère hydrosoluble et au moins un précurseur hydrosoluble de formule (I) :



formule (I)

dans laquelle

- 25 - Z= O, S ou N,
- R¹ et R², identiques ou différents, représentent :
 - un groupe (i) alkyle, acyle, alcényle ou alcynyle éventuellement substitué, ou
 - un cycle carboné (ii), saturé ou non, éventuellement substitué ou
 - 30 ○ un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,

- ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes aromatiques substitués ou des groupes alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),
- 10 R représentant un groupe alkyle ou aryle,
- A est une chaîne polymérique linéaire ou structurée comprenant n monomères identiques ou différents,
 - n est un nombre entier compris entre 1 et 500,
 - b) Préparation d'une phase organique comprenant un solvant lipophile et au moins un tensioactif eau dans huile,
 - 15 c) Mélange de la phase aqueuse et de la phase organique sous agitation afin de former une émulsion inverse,
 - d) Une fois l'émulsion inverse formée, ajout d'un initiateur de polymérisation radicalaire dans ladite émulsion inverse et obtention d'un polymère par
 - 20 polymérisation du au moins un monomère hydrosoluble.

Dans les fonctions NR₂, les deux groupes R peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre.

- 25 L'étape d) permet d'obtenir un polymère hydrosoluble. Il s'agit d'un homopolymère ou d'un copolymère.

L'expression « émulsion inverse » désigne aussi bien les émulsions inverses que les microémulsions inverses. Il s'agit d'émulsions de type eau dans huile dans lesquelles la phase aqueuse est dispersée dans la phase organique sous la forme de gouttes ou de gouttelettes.

30

L'expression « précurseur hydrosoluble » désigne un précurseur soluble dans l'eau, à une température de 25°C, dans une proportion d'au moins 50g/l. Cette définition concerne également les autres composés hydrosolubles mentionnés (polymère, monomère...)

35

De manière générale, la chaîne polymérique A comprend au moins un monomère non ionique et/ou au moins un monomère anionique et/ou au moins un monomère cationique.

- 5 Les différents types de monomères suivants peuvent être utilisés au titre des monomères de la phase aqueuse ou dans la chaîne polymérique A du précurseur.

Le ou les monomères non ioniques pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être choisis, notamment, dans le groupe comprenant les monomères vinyliques
 10 solubles dans l'eau. Des monomères préférés appartenant à cette classe sont, par exemple, l'acrylamide, le méthacrylamide ; le N-isopropylacrylamide ; le N,N-diméthylacrylamide ; le N, N diéthylacrylamide ; le N-méthylolacrylamide ; la N-vinylformamide ; le N-vinyl acetamide ; la N-vinylpyridine ; la N-vinylpyrrolidone ;
 15 l'acryloyl morpholine (ACMO), le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycéryle et la diacétone acrylamide. Un monomère non ionique préféré est l'acrylamide.

Le ou les monomères anioniques sont préférentiellement choisis parmi l'acide acrylique ; l'acide méthacrylique ; l'acide itaconique ; l'acide crotonique ; l'acide
 20 maléique ; l'acide fumarique ; l'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique ; l'acide vinylsulfonique ; l'acide vinylphosphonique ; l'acide allylsulfonique ; l'acide allylphosphonique ; l'acide styrène sulfonique, ledit monomère anionique étant non salifié, partiellement ou totalement salifié, et les sels du méthacrylate de 3-sulfopropyle. La forme salifiée correspond avantageusement aux sels de métaux
 25 alcalins (Li, Na, K...), de métaux alcalino-terreux (Ca, Mg...) ou d'ammonium, notamment les ammoniums quaternaires.

Le ou les monomères cationiques pouvant être utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être choisis, notamment parmi les monomères du type acrylamide, acrylique,
 30 vinylique, allylique ou maléique possédant une fonction ammonium quaternaire par salification ou quaternisation. On peut citer, en particulier et de façon non limitative, l'acrylate de diméthylaminoéthyle (ADAME) quaternisé, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) quaternisé, le chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamido propyltriméthyl
 35 ammonium (APTAC), et le chlorure de méthacrylamido propyltriméthyl ammonium (MAPTAC), ledit monomère cationique étant non salifié, partiellement ou totalement salifié.

Le ou les monomères cationiques peuvent aussi être choisis parmi les monomères cationiques associatifs tel que décrit dans le brevet FR 2 868 783.

Le monomère peut optionnellement être un monomère zwitterionique de type
 5 acrylamide, acrylique, vinylique, allylique ou maléique possédant une fonction amine ou ammonium quaternaire et une fonction acide de type carboxylique, sulfonique ou phosphorique. On peut citer, en particulier et de façon non limitative les dérivés de l'acrylate de diméthylaminoéthyl, tel que le 2-((2-(acryloyloxy)éthyl) diméthylammonio) éthane-1-sulfonate, le 3-((2-(acryloyloxy)éthyl) diméthylammonio) propane-1-sulfonate, le 4-((2-(acryloyloxy)éthyl) diméthylammonio) butane-1-sulfonate, le [2-(acryloyloxy)éthyl] (diméthylammonio) acétate, les dérivés du méthacrylate de diméthylaminoéthyle tel que le 2-((2-(méthacryloyloxy) éthyl) diméthylammonio) éthane-1-sulfonate, le 3-((2-(méthacryloyloxy) éthyl) diméthylammonio) propane-1-sulfonate, le 4-((2-(méthacryloyloxy) éthyl) diméthylammonio) butane-1-sulfonate, le [2-(méthacryloyloxy)éthyl] (diméthylammonio) acétate, les dérivés du diméthylamino propylacrylamide tel que le 2-((3-acrylamidopropyl) diméthylammonio) éthane-1-sulfonate, le 3-((3-acrylamidopropyl) diméthylammonio) propane-1-sulfonate, le 4-((3-acrylamidopropyl) diméthylammonio) butane-1-sulfonate, le [3-(acryloyloxy) propyl] (diméthylammonio) acétate, les dérivés du diméthylamino propyl méthylacrylamide tel que le 2-((3-méthacrylamidopropyl) diméthylammonio) éthane-1-sulfonate, le 3-((3-méthacrylamidopropyl) diméthylammonio) propane-1-sulfonate, le 4-((3-méthacrylamidopropyl) diméthylammonio) butane-1-sulfonate et le [3-(méthacryloyloxy)propyl] (diméthylammonio) acétate.

25

Le monomère peut optionnellement posséder un groupe LCST ou un groupe UCST.

Selon les connaissances générales de l'homme du métier, un groupe à LCST correspond à un groupe dont la solubilité dans l'eau pour une concentration
 30 déterminée, est modifiée au-delà d'une certaine température et en fonction de la salinité. Il s'agit d'un groupe présentant une température de transition par chauffage définissant son manque d'affinité avec le milieu solvant. Le manque d'affinité avec le solvant se traduit par une opacification ou une perte de transparence qui peut être due à une précipitation, une agrégation, une gélification ou une viscosification du milieu. La
 35 température de transition minimale est appelée « LCST » (température critique inférieure de solubilité, de l'acronyme anglais « Lower Critical Solution Temperature »). Pour chaque concentration de groupe à LCST, une température de transition par

chauffage est observée. Elle est supérieure à la LCST qui est le point minimum de la courbe. En dessous de cette température, le polymère est soluble dans l'eau, au-dessus de cette température, le polymère perd sa solubilité dans l'eau.

- 5 Selon les connaissances générales de l'homme du métier, un groupe à UCST correspond à un groupe dont la solubilité dans l'eau pour une concentration déterminée, est modifiée en dessous d'une certaine température et en fonction de la salinité. Il s'agit d'un groupe présentant une température de transition par refroidissement définissant son manque d'affinité avec le milieu solvant. Le manque
- 10 d'affinité avec le solvant se traduit par une opacification ou une perte de transparence qui peut être due à une précipitation, une agrégation, une gélification ou une viscosification du milieu. La température de transition maximale est appelée « UCST » (température critique supérieure de solubilité, de l'acronyme anglais « Upper Critical Solution Temperature »). Pour chaque concentration de groupe à UCST, une
- 15 température de transition par refroidissement est observée. Elle est supérieure à la UCST qui est le point minimum de la courbe. Au-dessus de cette température, le polymère est soluble dans l'eau, en-dessous de cette température, le polymère perd sa solubilité dans l'eau.

- 20 Selon un mode préféré, le précurseur est de formule (I) dans laquelle :
- $Z = O$.

Selon un autre mode préféré, le précurseur est de formule (I) dans laquelle :

- $Z = O$,
- 25 - A est une chaîne polymérique linéaire ou structurée obtenue à partir de 1 à 100 monomères comprenant au moins un monomère non ionique et/ou au moins un monomère anionique et/ou au moins un monomère cationique.

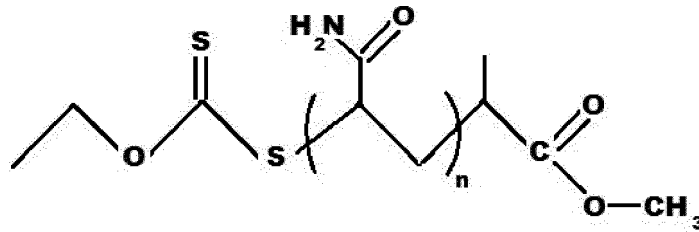
Selon un autre mode préféré, le précurseur est de formule (I) dans laquelle :

- 30 - $Z = O$,
- A est une chaîne polymérique linéaire ou structurée obtenue à partir de 1 à 100 monomères comprenant au moins un monomère non ionique et/ou au moins un monomère anionique et/ou au moins un monomère cationique associatif.

Selon un autre mode préféré, le précurseur est de formule (I) dans laquelle :

- $Z = O$,
- A est une chaîne polymérique linéaire ou structurée obtenue à partir de 1 à 100 monomères comprenant au moins un monomère non ionique et/ou au moins un monomère anionique et/ou au moins un monomère comportant un groupe à LCST.

Selon un autre mode préféré, le précurseur est de formule (II) suivante :



Formule (II)

dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 100 préférentiellement entre 1 et 50.

Selon l'invention la quantité de précurseur dans l'émulsion peut être comprise entre $5 \cdot 10^{-7}\%$ et 5% par rapport à l'émulsion de préférence entre $5 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-2}\%$.

Le ratio monomère hydrosoluble/précurseur dans la phase aqueuse est avantageusement compris entre 12 500:1 et 300 000:1, préférentiellement entre 27 500:1 et 250 000:1, plus préférentiellement entre 27 500:1 et 10 000:1.

L'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que ceux choisis dans le groupe comprenant l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butylperoxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutarate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxyypivalte, le t-butylperoxyypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, et le persulfate d'ammonium,
- les composés azoïques tels que ceux choisis dans le groupe comprenant le 2-2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl)-

- propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis (hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], et le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,
- les systèmes redox comportant des combinaisons telles que celles choisies dans le groupe comprenant :
 - les mélanges de a) peroxyde d'hydrogène ou d'alkyle, peresters, ou percarbonates et similaires et de b) n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxylate de zinc ou formaldéhyde sulfoxylate de sodium, et c) des sucres réducteurs,
 - les persulfates, perborate ou perchlorate de métaux alcalins ou d'ammonium en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs, et
 - les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.
- Les différents monomères mis en œuvre dans la phase aqueuse peuvent être choisis parmi les listes respectives citées précédemment dans la description concernant également la chaîne polymérique A du précurseur. De manière avantageuse, le monomère est choisi dans le groupe comprenant les monomères non-ioniques ; les monomères anioniques ; et les mélanges de monomères non-ioniques et de monomères anioniques.

De manière avantageuse, le polymère obtenu selon l'invention a un poids moléculaire compris entre 1,250,000 et 30,000,000 (30 millions), et préférentiellement entre 2,750,000 et 25,000,000 en poids. Le poids moléculaire s'entend en poids moléculaire moyen en poids.

L'indice de polydispersité (I_p) du polymère obtenu selon l'invention est avantageusement d'au plus 2 (≤ 2), de préférence d'au plus 1,5 ($\leq 1,5$). L'indice de polydispersité est déterminé selon la formule suivante :

$$I_p = M_w / M_n$$

M_w est le poids moléculaire moyen en poids

M_n est le poids moléculaire moyen en nombre

La détermination des poids moléculaires moyen en poids (Mw) et en nombre (Mn) se fait de manière conventionnelle, avantageusement par la chromatographie d'exclusion stérique (CES) couplée à un détecteur de diffusion de lumière multi-angles de type Dawn Heleos II, 18 angles (Wyatt technology).

5

Selon un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation des polymères obtenus selon le procédé de polymérisation décrit ci-dessus dans l'industrie du pétrole et du gaz, de la fracturation hydraulique, du papier, du traitement de l'eau, de la construction, de l'industrie minière, des cosmétiques, du textile ou de la détergence. Préférentiellement, les polymères sont utilisés dans le domaine de la récupération assistée du pétrole et du gaz.

10

L'invention et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des figures et exemples suivants donnés afin d'illustrer l'invention et non de manière limitative.

15

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Exemple 1 : Synthèse du précurseur hydrosoluble

Dans un réacteur de 50 kg, on a introduit à température ambiante (20°C), 2 kg de O-éthyl-S-(1-méthoxycarbonyl)éthyl dithiocarbonate, 10 kg d'acrylamide, 12 kg d'eau, 20 kg d'acide acétique et 140 g d'amorceur azoïque (V 044). Le mélange a été dégazé par bullage à l'azote puis chauffé sous agitation jusqu'à 60°C. La réaction de polymérisation est conduite durant 3 heures sous agitation.

25

Exemple 2 : Synthèse d'un polymère P1 en émulsion inverse selon l'invention

Préparation de la phase aqueuse : On a mélangé 400 g d'acrylamide (50% en poids dans l'eau), 90 g d'acide acrylique, 150 g d'eau et 0,0015% en poids par rapport à l'émulsion, du précurseur hydrosoluble de l'exemple 1. La phase aqueuse a été neutralisée avec 90 g de soude (50% en poids dans l'eau).

30

Préparation de la phase organique : l'ensemble des tensioactifs eau dans huile (un alkanolamide 2,5% en poids par rapport à l'émulsion, et un méthacrylate de stéaryle 3% en poids par rapport à l'émulsion) ont été mélangés dans 200 g d'huile de type ISOPAR (Isopar N et L).

35

La phase aqueuse et la phase organique ont été mélangées et émulsifiées. L'émulsion a ensuite été dégazée durant 60 minutes avant que la polymérisation ne soit initiée par ajout d'un réducteur, le métabisulfite de sodium (MBS).

- 5 A la fin de la polymérisation, le polymère obtenu est récupéré par précipitation dans l'acétone.

Exemple 3 : Synthèse d'un polymère P2 en émulsion inverse

- 10 Le polymère P2 est synthétisé comme dans l'exemple 2 en remplaçant le précurseur hydrosoluble par de l'hypophosphite de sodium.

Exemple 4 : Caractérisation des polymères P1 et P2

- 15 Les deux polymères P1 et P2 ont été analysés en chromatographie d'exclusion stérique (CES) dont les conditions sont les suivantes : une précolonne Shodex SB807-G et deux colonnes Shodex OHpak en séries (SB-807 HQ et SB-805 HQ) couplées avec un détecteur d'indice de réfraction (Optilab T-rEX, Wyatt Technology, et Dawn Heleos II 18 angles, Wyatt Technology).

20

Polymère	Mn	Mw	Ip
P1	$2.10 \cdot 10^6$	$2.40 \cdot 10^6$	1.14
P2	$2.20 \cdot 10^6$	$7.70 \cdot 10^6$	3.50

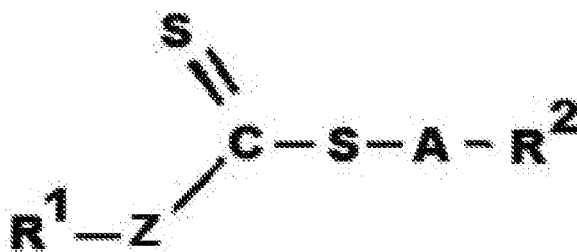
Tableau 1 : valeurs des poids moléculaire en nombre et en poids et l'indice de polydispersité de P1 et P2

- 25 A poids moléculaire équivalent en nombre, la polydispersité du polymère en présence de précurseur hydrophile est bien plus faible que celle du polymère préparé en polymérisation radicalaire classique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un polymère par polymérisation en émulsion inverse comprenant les étapes suivantes :

5 a) Préparation d'une phase aqueuse comprenant au moins un monomère hydrosoluble et au moins un précurseur hydrosoluble de formule (I) :



formule (I)

dans laquelle

- Z= O, S ou N
- 10 - R¹ et R², identiques ou différents, représentent :
 - un groupe (i) alkyle, acyle, alcényle ou alcynyle éventuellement substitué, ou
 - un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou
 - 15 ○ un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,

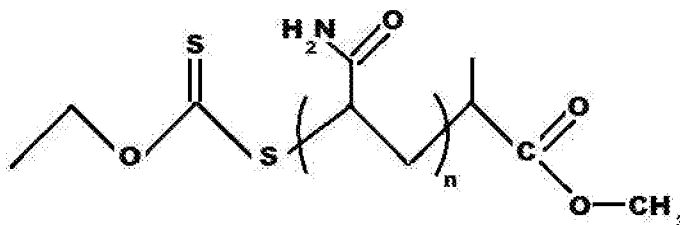
ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes aromatiques substitués ou des groupes alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyle, alkylaryl-carbonyle, aryl-carbonyle, arylalkyl-carbonyle, phtalimido, maleïmido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

- A est une chaîne polymérique linéaire ou structurée comprenant n monomères identiques ou différents,
 - n est un nombre entier compris entre 1 et 500,

- b) Préparation d'une phase organique comprenant un solvant lipophile et au moins un tensioactif eau dans huile,
- c) Mélange de la phase aqueuse et de la phase organique sous agitation afin de former une émulsion inverse,
- 5 d) Une fois l'émulsion inverse formée, ajout d'un initiateur de polymérisation radicalaire dans ladite émulsion inverse, et obtention d'un polymère par polymérisation du au moins un monomère hydrosoluble.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que $Z=O$.
- 10 3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que :
- $Z=O$,
 - A est une chaîne polymérique linéaire ou structurée obtenue à partir de 1 à 100 monomères comprenant au moins un monomère non ionique et/ou au
- 15 moins un monomère anionique et/ou au moins un monomère cationique.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que :
- $Z = O$,
 - A est une chaîne polymérique linéaire ou structurée obtenue à partir de 1 à
- 20 100 monomères comprenant au moins un monomère non ionique et/ou au moins un monomère anionique et/ou avec un monomère cationique associatif.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisé en ce que :
- $Z = O$,
 - A est une chaîne polymérique linéaire ou structurée obtenue à partir de 1 à
- 25 100 monomères comprenant au moins un monomère non ionique et/ou au moins un monomère anionique et/ou au moins un monomère comportant un groupe à LCST.
- 30 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la phase aqueuse comprend un ratio monomère hydrosoluble/précurseur compris entre 12 500:1 et 300 000:1.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le précurseur est de formule (II) :



Formule (II)

- 5 dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 100.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère hydrosoluble est choisi dans le groupe comprenant les monomères non-ioniques ; les monomères anioniques ; et les mélanges de monomères non-ioniques et de monomères anioniques.
- 10
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère hydrosoluble est un monomère non-ionique choisi dans le groupe comprenant : l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide ; le N, N diéthylacrylamide ; le N-méthylolacrylamide ; N-vinylformamide ; le N-vinyl acétamide ; la N-vinylpyridine ; la N-vinylpyrrolidone ; l'acryloyl morpholine (ACMO) ; le méthacrylate de glycidyle ; le méthacrylate de glycéryle et la diacétone acrylamide.
- 15
- 20
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le monomère hydrosoluble est un monomère anionique choisi dans le groupe comprenant : acide acrylique ; acide méthacrylique ; acide itaconique ; acide crotonique ; acide maléique ; acide fumarique ; acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique ; acide vinylsulfonique ; acide vinylphosphonique ; acide allylsulfonique ; acide allylphosphonique ; acide styrène sulfonique ; ledit monomère anionique étant non salifié, partiellement ou totalement salifié, et les sels du méthacrylate de 3-sulfopropyle.
- 25

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le poids moléculaire du polymère obtenu est compris entre 1,250,000 et 30,000,000 en poids.
- 5
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère obtenu présente une polydispersité inférieure ou égale à 2, avantageusement inférieure ou égale à 1,5.

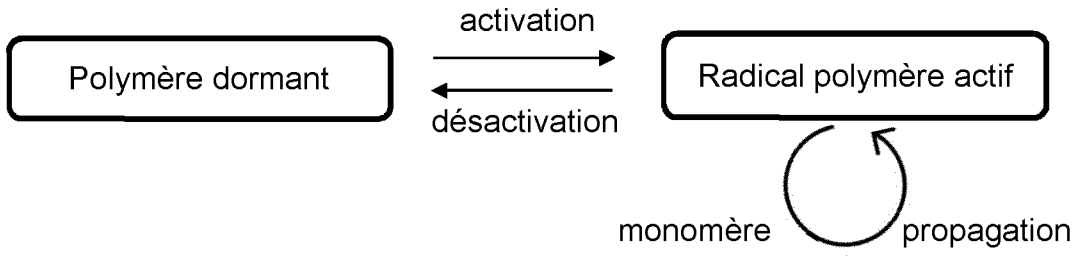


Fig. 1

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 860016
FR 1860202

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	HUAN PENG ET AL: "Water-Soluble Reactive Copolymers Based on Cyclic N -Vinylamides with Succinimide Side Groups for Bioconjugation with Proteins", MACROMOLECULES, vol. 48, no. 13, 14 juillet 2015 (2015-07-14), pages 4256-4268, XP055577813, WASHINGTON, DC, UNITED STATES ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00947 * le document en entier * -----	1-12	C08F2/32 C08F2/38 C08F265/00 C09K8/588
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 avril 2019		Rouault, Yannick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	