

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 752 237

②1 N° d'enregistrement national : **96 10124**

⑤1 Int Cl⁶ : C 08 F 2/38, C 08 F 4/80, 20/18

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 12.08.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 13.02.98 Bulletin 98/07.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : LECOMTE PHILIPPE, DUBOIS PHILIPPE, JEROME ROBERT, TEYSSIE PHILIPPE et SENNINGER THIERRY.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire : CABINET CHAILLOT.

⑤4 PROCÉDE DE POLYMERISATION OU COPOLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLÉE DE MONOMERES (METH)ACRYLIQUES ET VINyliques ET (CO)POLYMERES OBTENUS.

⑤7 Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on polymérise ou copolymérise en masse, solution, émulsion ou suspension, à une température pouvant descendre jusqu'à 0°C, au moins un desdits monomères en présence d'un système d'amorçage comprenant: au moins un composé générateur de radicaux autre que le bromofluorène; et au moins un catalyseur constitué par un complexe du palladium au degré d'oxydation 0, représenté par la formule suivante (I): Pd(O)L¹L²L³L⁴ dans laquelle L¹, L², L³ et L⁴, identiques ou différents, représentent chacun un ligand, pouvant être un ligand chiral, qui est choisi parmi PRR'R", P(OR) (OR') (OR"), NRR'R", ORR', SRR', SeRR', AsRR'R", SbRR'R", où chaque R, R', R" représente indépendamment un groupe alkyle en C₁-C₁₄, éventuellement substitué, ou un groupe aromatique éventuellement substitué, au moins deux de ces ligands pouvant être reliés entre eux par un ou plusieurs radicaux bivalents.

FR 2 752 237 - A1



PROCÉDÉ DE POLYMÉRISATION OU COPOLYMÉRISATION RADICALAIRE
CONTRÔLÉE DE MONOMÈRES (MÉTH)ACRYLIQUES ET VINyliQUES ET
(CO)POLYMÈRES OBTENUS.

La présente invention est relative à un procédé de
5 polymérisation ou copolymérisation radicalaire contrôlée de
monomères (méth)acryliques et/ou vinyliques (par exemple,
vinyларomatiques) ainsi qu'aux polymères ou copolymères
ainsi obtenus.

La polymérisation radicalaire constitue l'un des
10 processus de polymérisation les plus exploités
industriellement en raison de la variété des monomères
polymérisables (70% des monomères commerciaux), de la
facilité de mise en oeuvre et des procédés de synthèse
utilisés (émulsion, suspension, masse, solution).
15 Toutefois, il est difficile en polymérisation radicalaire
classique de contrôler la dimension des chaînes polymères et
la distribution des masses moléculaires. Les polymères
ainsi préparés contiennent des chaînes de très grandes et
très faibles masses (polydispersité large), ce qui conduit
20 à des matériaux aux propriétés non contrôlées. De plus,
l'addition séquencée de monomère conduit à un mélange
d'homopolymères.

Les techniques de polymérisation anionique et
cationique, quant à elles, permettent un contrôle correct du
25 processus, mais les conditions de réaction qu'exigent ces
méthodes de polymérisation ne sont pas toujours réalisables
à l'échelle industrielle. De plus, de nombreux monomères ne
peuvent être polymérisés par ces techniques.

Bien qu'il existe à ce jour quelques exemples de
30 polymérisation radicalaire contrôlée de monomères
(méth)acryliques ou vinyларomatiques, utilisant notamment le
complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (P = phosphore et Ph = phényle) associé
à un alcoolate d'aluminium et le complexe $\text{CuCl}/2,2'$ -
bipyridine, ces systèmes catalytiques ne se sont révélés
35 actifs en polymérisation qu'à des températures supérieures
à 100°C en l'absence d'activateurs. Or, lorsque la
température est élevée, l'autoamorçage thermique se produit,

ce qui conduit, notamment, à une diminution du contrôle de la polymérisation.

La copolymérisation simultanée du styrène et du méthacrylate de méthyle a été effectuée par le palladium
5 tétrakis(triphénylphosphine) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ en présence de bromofluorène à température ambiante. Les taux de conversion en polymère sont cependant très faibles et il n'est pas possible de décrire cette copolymérisation comme vivante à ce taux de conversion extrêmement bas (2%) (J.K.
10 Stille, K.S.Y. Lau *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 5841 (1976)).

Otsu s'est beaucoup intéressé à la polymérisation de styrène, de méthacrylate de méthyle ou de butadiène par des systèmes comprenant un métal activé au degré d'oxydation 0 et un composé halogéné (Otsu, T. *Polym. Lett.* 1967, 5, 835.,
15 *Polym. Lett.* 1967, 5, 697 ou *J. Polym. Sci. Part A1* 1970, 8, 785 ou *J. Polym. Sci. Part A1* 1968, 6, 3075 ou *J. Macromol. Sci. Chem.* 1969, A3(2), 177 ou *J. Polym. Sci. Part A1* 1969, 7, 387 ou *J. Polym. Sci. Part A1* 1969, 7, 3269). Les métaux utilisés peuvent être variés : il peut s'agir de Ni, Pd, Co, Fe, Cu,
20 Pt, Rh. Les meilleurs résultats de polymérisation sont obtenus lorsque le métal est présent sous une forme activée. Par exemple, dans le cas du nickel, il est nécessaire d'utiliser du nickel de Raney ou du nickel fraîchement réduit par un courant d'hydrogène. Dans le cas du palladium
25 (*J. Polym. Sci. Part A1* 1968, 6, 3075), le métal est déposé sur du charbon actif. Engagé en polymérisation du méthacrylate de méthyle, à 60°C, le palladium métallique sur charbon donne un rendement de la polymérisation qui ne dépasse pas 18,7% au bout de 3 h. Dans tous les articles cités, il
30 n'est pas fait mention de caractère vivant de la polymérisation.

Plus tard, Otsu a réemployé des systèmes utilisant du nickel réduit et un halogénure d'alkyle pour polymériser le méthacrylate de méthyle ou le styrène, ou pour obtenir
35 des copolymères séquencés des deux monomères précédents (voir : Otsu, T. *Chem. Express* 1990, 5, 801 ou Otsu, T. *Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ.* 1989, 30, 103). Il note que ce type

de système est vivant, mais aucun indice de polymolécularité n'est donné. De plus, dans le cas de polymérisation de styrène, des distributions bimodales sont obtenues. Cette bimodalité est également notée dans le cas des copolymères
5 styrène - méthacrylate de méthyle (voir : Otsu, T. *Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ.* 1989, 30, 103).

D'autres complexes du nickel au degré (0), comme $Ni[P(OR)_3]_4$ (Hargreaves, K. J. *Polym. Sci. Polym. Chem.* 26, 465 (1988)) ou $Ni(CO)_4$ (Bamford, C.H. *Trans. Farad. Soc.* 66, 2598
10 (1970)) ont été testés en présence d'halogénures d'alkyle comme initiateurs de monomères vinyliques, mais il n'est pas fait mention de caractère vivant.

En outre, pour la polymérisation en émulsion ou en suspension, il est connu que la plupart des procédés sont
15 mis en oeuvre en milieu aqueux et, donc, il est nécessaire de travailler à des températures inférieures à 100°C pour assurer la stabilité de ces émulsions ou suspensions.

La température peut être, certes, abaissée, mais la présence d'acides de Lewis est alors nécessaire et cela
20 implique de travailler en milieu anhydre.

Il est aussi nécessaire que le catalyseur ne soit pas dégradé par l'eau dans les conditions normales de polymérisation.

Le but de la présente invention consiste, par
25 conséquent, à remédier aux inconvénients précités et à réaliser des polymérisations radicalaires qui permettent un contrôle identique aux polymérisations ioniques et coordinatives dans des conditions de synthèse acceptables industriellement et qui, par conséquent, permettent de
30 synthétiser des homopolymères et des copolymères statistiques ou séquencés purs, parfaitement définis, dont la longueur est prédéterminée, lesquels n'ont pu jusque là être synthétisés.

D'une façon générale, le but de l'invention est de
35 présenter un procédé de polymérisation ou copolymérisation radicalaire de monomères (méth)acryliques et/ou vinyliques permettant de contrôler la croissance des chaînes de

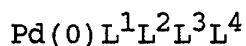
polymères, le processus de polymérisation s'effectuant en masse, solution, émulsion ou suspension jusqu'à ce que la totalité du ou des monomères précédents soit consommée.

Pour cela, il est nécessaire d'éviter ou tout au moins de limiter les réactions de terminaison par recombinaison et dismutation et de favoriser un amorçage rapide de la polymérisation ou copolymérisation.

C'est ainsi qu'un des buts essentiels de l'invention est de proposer des catalyseurs et des amorceurs qui permettent, sans nécessiter une modification appréciable de la technologie classique, d'obtenir, dans des conditions industriellement et économiquement valables, des polymères et copolymères répondant aux exigences commerciales de régiosélectivité, de stéréosélectivité, de contrôle des masses moléculaires et de leurs distributions.

A cet effet, on prévoit, suivant la présente invention, un procédé de polymérisation ou copolymérisation radicalaire contrôlée de monomères (méth)acryliques et/ou vinyliques, caractérisé par le fait que l'on polymérise ou copolymérise en masse, solution, émulsion ou suspension, à une température pouvant descendre jusqu'à 0°C, au moins un desdits monomères en présence d'un système d'amorçage comprenant :

- au moins un composé générateur de radicaux autre que le bromofluorène ; et
- au moins un catalyseur constitué par un complexe du palladium au degré d'oxydation 0, représenté par la formule suivante (I) :



dans laquelle L^1 , L^2 , L^3 et L^4 , identiques ou différents, représentent chacun un ligand, pouvant être un ligand chiral, qui est choisi parmi $\text{PRR}'\text{R}''$, $\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}'')$, $\text{NRR}'\text{R}''$, ORR' , SRR' , SeRR' , $\text{AsRR}'\text{R}''$, $\text{SbRR}'\text{R}''$, où chaque R, R', R'' représente indépendamment un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{14}$, éventuellement substitué, ou un groupe aromatique éventuellement substitué,

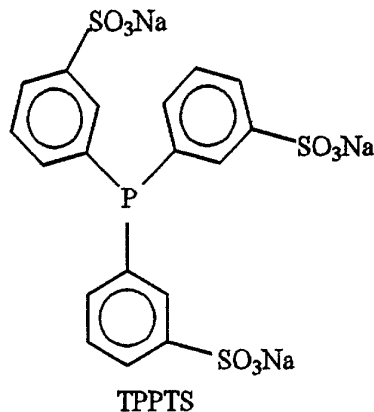
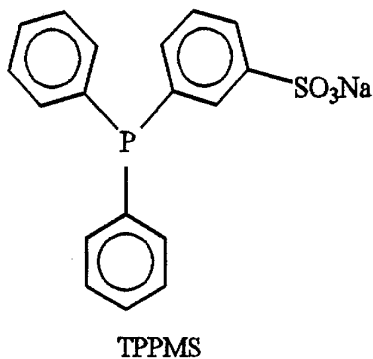
au moins deux de ces ligands pouvant être reliés entre eux par un ou plusieurs radicaux bivalents. Ces radicaux bivalents peuvent être, par exemple, un radical alkylène, tel que les radicaux méthylène (-CH₂-), éthylène (-CH₂CH₂-), triméthylène (-CH₂CH₂CH₂-), lesquels peuvent eux-mêmes être substitués par exemple par un groupe alkyle en C₁-C₁₄ ou aryle.

Un ligand pourrait présenter une chiralité dans sa structure, afin d'obtenir un polymère stéréorégulier.

En particulier, L¹, L², L³ et L⁴ représentent chacun une phosphine PRR'R", R, R' et R" représentant chacun indépendamment un groupe alkyle en C₁-C₁₄ pouvant être substitué par SO₃⁻, COOH, alcoxy, alkyl-S-, ou un groupe aromatique pouvant être substitué par au moins un substituant choisi notamment parmi halogène, tel que Cl, Br, F, alkyle, CF₃, alcoxy, NO₂, SO₃⁻, au moins deux de ces ligands pouvant être reliés pour former une polyphosphine, laquelle peut contenir au moins un hétéroatome, tel que N, P, S et O.

Comme exemples de groupes alkyle éventuellement substitués entrant dans la définition de R, R', R", on peut citer méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, NCCH₂CH₂-, et comme exemples de groupes aromatiques, éventuellement substitués, on peut citer phényle, 1-naphtyle, p-FC₆H₄, m-ClC₆H₄, o-CH₃OC₆H₄, p-CF₃C₆H₄, 2,4,6-triméthoxyphényle, C₆F₅, o-CH₃C₆H₄, p-CH₃C₆H₄, m-CH₃C₆H₄.

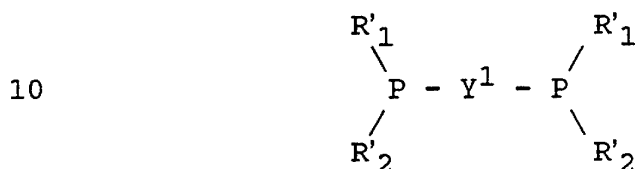
On peut également citer les monophosphines porteuses de groupements destinés à les rendre solubles, telles que le triphénylphosphine monosulfonate de sodium (TPPMS) ou le triphénylphosphine trisulfonate de sodium (TPPTS) :



et les monophosphines chirales, telles que la (S)-(+)-néomenthyldiphénylphosphine ((S)-NMDPP) (CAS Number = 43077-29-8).

On peut également citer O-SMe-C₆H₄-P-Ph₂, ainsi
5 que O-SMe-C₆H₄-PPh-C₆H₄-O-SMe.

Comme polyphosphines, on peut mentionner les
composés de la formule générale suivante :

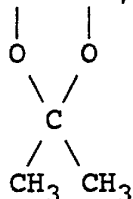


dans laquelle :

- 15
- R'₁ et R'₂ représentent chacun indépendamment alkyle, alkyle substitué, alkyle portant une fonction -COOH ou -NH₂, aryle, aryle substitué, tel que C₆H₅ ;
 - Y¹ représente :
 - alkylène ; alkylène substitué ;
 - arylène ; arylène substitué ;
 - 20 • binaphtyle ;
 - 1,2-cyclopentyle ;
 - -(CR'₃R'₄)_n-Z-(CR'₅R'₆)_m-, avec R'₃ à R'₆ représentant chacun indépendamment H ou alkyle ; n et m représentant chacun un nombre entier de 0 à 3; et

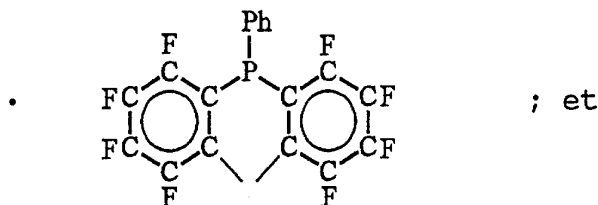
et Z = $-\text{C} - \text{C}-$, pyridile ou phénylène ;

5



10

- $-\text{[(CR}'_7\text{R}'_8)_p\text{-T}]_q\text{-(CR}'_9\text{R}'_{10})_r$, avec R'₇ à R'₁₀ représentant chacun indépendamment H ou alkyle ; p, q et r représentant un nombre entier de 1 à 5, et T = -O- ; -S- ; -NR'₁₁- ; -PR'₁₂ (R'₁₁, R'₁₂ = alkyle en C₁-C₁₄, aryle) ;



15

- $-\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_5-$.

On peut citer en particulier :

- les diphosphines telles que, par exemple :

20

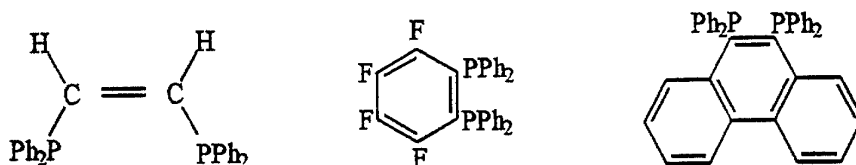
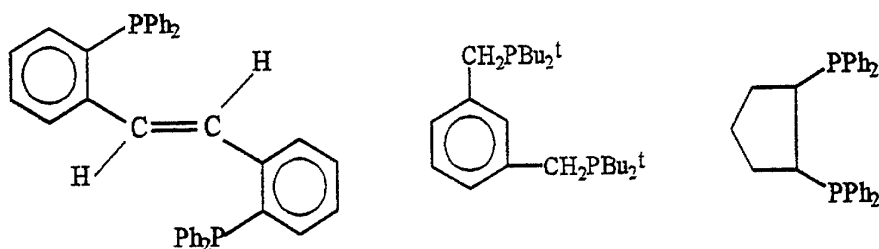
- $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$
- $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$
- $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$
- $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, n = 3 à 14
- $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$
- les diphosphines chirales capables d'apporter une stéréospécificité à la polymérisation, comme :

25

- le (4R,5R)-(-)-O-isopropylidène-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)butane ((R,R)-DIOP) (CAS Number = 37002-48-5) ;
- le (4S,5S-(+)-O-isopropylidène-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino)butane ((S,S)-DIOP) ;
- le (R)-(+)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyl ((R)-BINAP) (CAS Number = 76189-55-4) ;

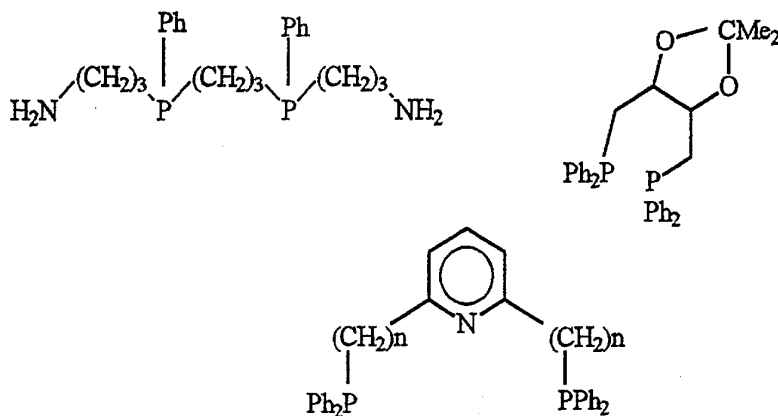
30

- le (S)-(-)-2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyl ((S)-BINAP) (CAS Number 76189-56-5);
- 5 - le (2S,3S)-(-)-bis(diphénylphosphino)butane ((S,S)-CHIRAPHOS) (CAS Number = 648976-28-2);
- le (2S,4S)-(-)-2,4-bis(diphénylphosphino)-pentane ((S,S)-BDPP) (CAS Number = 77876-39-2);
- le R-(+)-1,2-bis(diphénylphosphino)propane ((R)-PROPHOS) (CAS Number = 67884-32-6);
- 10 - les diphosphines représentées par les formules :

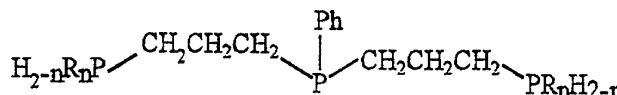
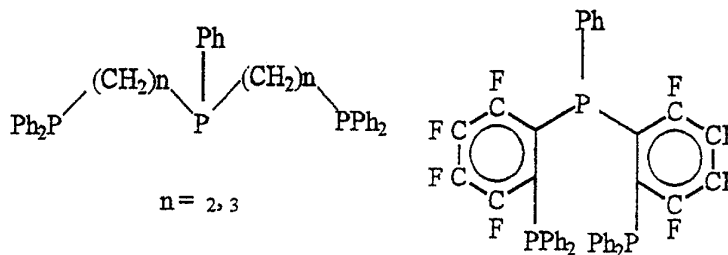


- les diphosphines contenant des hétéroatomes, comme par exemple :

- 15 - $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$;
- $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$;
- $\text{Ph}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{Ph}$;
- $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{S}(\text{CH}_2)_m\text{S}(\text{CH}_2)_p\text{PPh}_2$;
(n, m et p représentant chacun indépendamment 2 ou 3) ;
- 20 - les diphosphines de formule :



- les triphosphines, comme celles des formules :



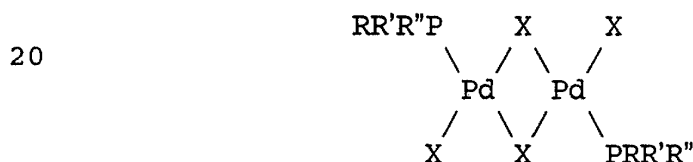
R = Me, Ph
n = 0, 1, 2

avec PPh_2 pouvant être remplacé par PPhMe ou PMe_2 .

Les ligands peuvent également être choisis dans la
5 famille des phosphites $\text{P}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}'')$, avec par exemple R,
R' et R'' choisis indépendamment parmi n-butyle, isopropyle,
éthyle, méthyle, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$, C_6H_4 .

Le complexe de formule (I) peut être introduit
directement dans le milieu réactionnel, ou bien il peut être
10 formé in situ dans ce milieu, à partir d'un sel de
palladium (II) et des ligands $\text{L}^1, \text{L}^2, \text{L}^3$ et L^4 , ou à
partir d'un complexe du palladium (II) formé avec une partie
des ligands $\text{L}^1 \text{L}^2 \text{L}^3 \text{L}^4$ et de l'autre partie desdits
ligands.

15 On peut choisir le sel de palladium (II) parmi
 $\text{PdCl}_2, \text{PdBr}_2, \text{PdI}_2$, et les sels de palladium et d'acides
organiques, tels que $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, et le complexe de palladium
(II), parmi ceux de formule :



où :

- 25 - R, R' et R'' sont tels que définis ci-dessus ; et
- X représente un halogène, tel que Cl, Br.

Le catalyseur ne jouant pas le rôle de générateur de radicaux, il est donc indispensable de lui associer un tel composé. La réaction entre le générateur de radicaux et l'espèce du palladium décrite ci-avant donne lieu à une polymérisation contrôlée. On pourra ainsi poursuivre une polymérisation en ajoutant une nouvelle dose d'un monomère, éventuellement différent du premier. Si ce monomère est différent du premier, et qu'il est ajouté après épuisement du premier, on obtiendra un copolymère séquencé. S'il est ajouté en même temps que le premier, la copolymérisation sera aléatoire et on obtiendra un copolymère statistique. Pour la préparation de copolymères séquencés, on peut envisager l'utilisation d'un mélange de deux ou plusieurs catalyseurs, la seconde dose de monomère étant additionnée en présence d'un catalyseur différent mais toujours du type tel que défini dans le cadre de la présente invention, ce catalyseur devant alors être plus actif que celui déjà présent. C'est ainsi que l'on peut répéter cette opération à chaque nouvelle séquence que l'on veut préparer.

Suivant l'invention, des composés générateurs de radicaux qui conviennent particulièrement bien sont des composés halogénés activés par des effets électroniques donneurs et/ou récepteurs sur l'atome de carbone en position α du ou des halogènes dudit composé, notamment ceux indiqués ci-après :

Lorsque le générateur de radicaux est monofonctionnel, il peut être choisi dans les classes des composés suivants :

(a) les dérivés de formule :

30



où :

- Y = Cl, Br, I, F ou H ; et
- Z = Cl ou Br,

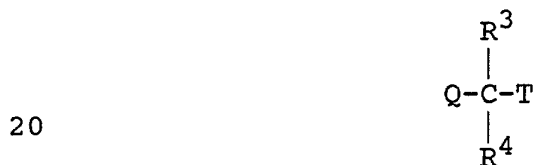
par exemple, le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le tétrabromure de carbone et le bromotrichlorométhane ;

(b) les dérivés de formule :



où R^1 représente un groupe phényle ; benzyle ; benzoyle ; alcoxycarbonyle ; R^2CO avec R^2 représentant alkyle en C_1-C_{14} ou aryle ; alkyle ; mésityle ; trifluorométhyle ; ou nitro,
 10 comme, par exemple, l' α,α,α -trichlorotoluène, l' α,α,α -trichloroacétophénone, le trichloroacétate d'éthyle, le 1,1,1-trichloroéthane, le 1,1,1-trichloro-2-phényléthane, le trichlorométhylmésitylène, le 1,1,1-trichloro-2,2,2-trifluoroéthane et le trichloronitrométhane ;
 15

(c) les dérivés de formule :

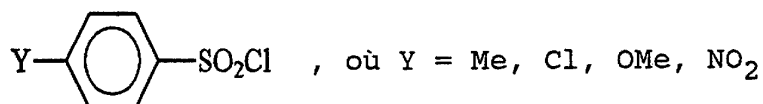


dans laquelle :

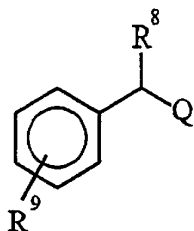
- 25 - Q représente un atome de chlore ou de brome ou un groupe acétate ($-O-C-CH_3$) ou trifluoroacétate

$$\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$$
 ($-O-C-CF_3$) ou triflate (O_3SCF_3) ;
 30 - R^3 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{14} ou un groupe aromatique, par exemple du type benzénique, anthracénique ou naphthalénique, ou un groupe $-CH_2OH$;

- T représente un groupe -C-O-R^5 , avec R^5 représentant chacun hydrogène ou un groupe alkyle ou aromatique; un groupe CN ; un groupe -C-R^6 , avec R^6 représentant alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{14}$, phényle ou isocyanate ; un groupe hydroxyle ; un groupe nitro ; un groupe amino substitué ou non ; un groupe alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{14}$; un groupe R^7CO , avec R^7 représentant alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{14}$ ou aryle ;
- R^4 représente un groupe entrant dans les définitions de R^3 ou de Q ou un groupe fonctionnel tel qu'hydroxyle, nitro, amino substitué ou non, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{14}$, acyle, acide carboxylique, ester ;
- comme, par exemple, l'acide 2-bromopropionique, l'acide 2-bromobutanoïque, l'acide 2-bromohexanoïque, le bromoacétonitrile, le 2-bromopropionitrile, la 2-bromoisobutyrophénone et le chloroacétylisocyanate ; le 2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol et le 2-bromo-2-nitropropane ;
- (d) les composés lactones ou lactames halogénés en α , comme l' α -bromo- α -méthyl- γ -butyrolactone ou α -bromo- γ -valérolactone, le lauryllactame halogéné ou le caprolactame halogéné ;
- (e) les N-halosuccinimides, comme le N-bromosuccinimide, et les N-halophtalimides, comme le N-bromophtalimide ;
- (f) les halogénures (chlorures et bromures) d'alkyl-sulfonyle, le reste alkyle étant notamment en $\text{C}_1\text{-C}_{14}$, ainsi que les halogénures d'arylène sulfonyle, tels que ceux de formule :



(g) les composés de formule :



5 où :

- R⁸ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₄ ou un groupe acide carboxylique, ester, nitrile ou cétone ;
- R⁹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₁₄, hydroxyle, acyle, amine substituée ou non, nitro, alcoxy en C₁-C₁₄ ou sulfonate (SO₃⁻Na⁺ ou K⁺) ; et
- Q a la signification donnée précédemment ;

(h) les composés de formule :



où :

- R¹⁰ représente alkyle en C₁-C₁₄ ou aryle ; et
- W représente un halogène, préférentiellement Cl et Br, ou un pseudohalogénure tel que N₃, SCN ;

(i) les composés de formule :



où :

- R¹¹, R¹² et R¹³ représentent chacun indépendamment alkyle en C₁-C₁₄ ou aryle ; et

- V représente un halogène, tel que préférentiellement Cl, Br, ou également un groupement acétate, trifluoroacétate, triflate ;
et

5 (j) les halogénures aromatiques de formule :

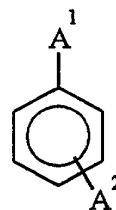


où :

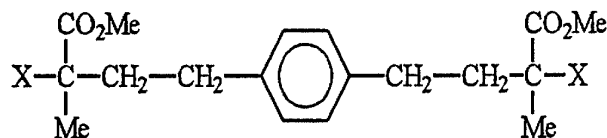
- Ar représente un groupement aromatique tel que C_6H_5 - pouvant être substitué en position méta, ortho ou para par un groupement électroattracteur, tel que NO_2 , NO_3 , SO_3 , ou électrodonneur, tel qu'un groupement alkyle ou un groupement $-\text{ONa}$; et
- 15 - U représente un halogène, tel que préférentiellement Cl ou Br.

On peut également envisager l'utilisation de générateurs de radicaux bifonctionnels et de fonctionnalité supérieure ; les générateurs de radicaux bifonctionnels peuvent être constitués de deux générateurs de radicaux monofonctionnels A^1 et A^2 des classes (c) à (j) précitées, reliés par une chaîne d'unités méthylène ou par un cycle benzénique, tels que représentés par les formules :

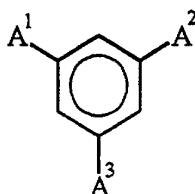
$\text{A}^1 - (\text{CH}_2)_p - \text{A}^2$ avec p entier de 1 à 14 et



25 On peut par exemple citer l'amorceur bifonctionnel de formule :



Les composés générateurs de radicaux multifonctionnels peuvent être constitués d'au moins trois groupements générateurs de radicaux monofonctionnels A^1 , A^2 et A^3 des classes (c) à (j) précitées reliés entre eux par un cycle benzénique, comme, par exemple, ceux répondant à la formule :



D'autres composés générateurs de radicaux bifonctionnels sont les tri- ou tétrahalométhanés et les dérivés trichlorométhylés des classes (a) et (b) précitées, ces mêmes tri- et tétrahalométhanés pouvant également servir de composés générateurs de radicaux multifonctionnels.

On pourrait également utiliser d'autres composés générateurs de radicaux difonctionnels que ceux représentés ci-dessus, notamment ceux de la famille des anhydrides acétiques comme l'anhydride d'acide chloroacétique et l'anhydride d'acide chlorodifluoroacétique ainsi que des générateurs de radicaux de polymérisation radicalaire classique comme les peroxydes et les composés azoïques, des exemples représentatifs de ces derniers étant notamment respectivement le peroxyde de dibenzoyle et le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile.

On citera comme composés générateurs de radicaux particulièrement avantageux le tétrachlorure de carbone, le trichloroacétate d'éthyle, le bromure d'isobutyrate d'éthyle. On peut utiliser, notamment, pour la polymérisation en émulsion, le trichloroacétate de sodium, le trichloroacétate de potassium, le chlorodifluoroacétate de sodium, le chlorodifluoroacétate de potassium et le chloroacétate de sodium.

La polymérisation selon l'invention peut avantageusement être conduite en présence d'un activateur

qui peut être soit une base (OH , Et_3N , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^-), soit un acide de Lewis, comme par exemple les alcoolates d'aluminium tels que $\text{Me-Al}(\text{OAr})_2$ (cf présent exemple 3) ou $\text{Al}(\text{OiPr})_3$. Le rôle de l'activateur est
5 d'augmenter la vitesse de polymérisation (par exemple, dans le cas des acides de Lewis après coordination de l'acide de Lewis sur la dernière liaison $\text{C}=\text{O}$ de la chaîne de poly(méthacrylate de méthyle) en croissance) ou d'améliorer le contrôle de la polymérisation (par exemple après ajout
10 d'une base dont le rôle est de maintenir le palladium au degré d'oxydation 0 ou de réduire le palladium en palladium au degré 0).

La longueur des chaînes polymères étant préalablement déterminée par le rapport molaire du ou des
15 monomères (méth)acryliques ou vinyliques sur le ou les composés générateurs de radicaux, ce rapport est de 1 - 100 000, avantageusement de 50 à 2 000. Quant au rapport molaire du palladium sur le (ou les) générateur(s) de radicaux, il est généralement compris entre 0,01 et 100,
20 avantageusement entre 0,05 et 20. Le rapport molaire du sel de palladium (II) sur le ligand, dans le cas de la formation du composé (I) in situ, peut varier entre 0,05 et 20.

Le paramètre de la température de polymérisation ou de copolymérisation est un point extrêmement important
25 qui distingue le procédé de l'invention des procédés utilisant des systèmes catalytiques actuellement connus. Avec les procédés catalytiques connus, il se produit une inactivité du catalyseur en dessous d'une température qui se situe autour de 100°C en l'absence d'activateur. C'est ainsi
30 qu'à 50°C , il ne se produit pas de polymérisation avec le catalyseur $\text{CuCl}/2,2\text{-bipyridine}$, et, en l'absence d'activateur, avec le catalyseur $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, et cela même après plusieurs jours de réaction. On peut parler,
dans le cadre de la présente invention, de conditions
35 réactionnelles douces car il est très peu courant que des catalyseurs en synthèse restent actifs à des températures pouvant descendre jusqu'à 0°C à la pression atmosphérique.

Cet avantage est extrêmement important d'autant plus que le stéréocontrôle de la réaction de polymérisation ou copolymérisation est favorisé par un abaissement de la température. D'autre part, les conditions réactionnelles en masse (c'est-à-dire dans le ou les monomères purs) et en solution, émulsion ou suspension sont d'une manière générale identiques. La température et tous les rapports molaires peuvent être les mêmes quel que soit le procédé de réaction utilisé. La possibilité de travailler, sans risques, dans le monomère pur constitue bien entendu une amélioration au regard des polymérisations radicalaires classiques. La concentration en centres actifs étant constante tout au long de la réaction de polymérisation ou copolymérisation en raison de l'absence de réactions de terminaison, l'exothermie importante et brutale (ou effet Trommsdorf) des polymérisations radicalaires classiques ne se produit pas. Pour le procédé industriel, ceci constitue bien entendu un progrès important puisque les polymérisations ou copolymérisations menées dans ces conditions ne risquent plus de devenir totalement incontrôlées. D'une manière générale, la polymérisation ou copolymérisation sera effectuée à une température de 0°C à 130°C, avantageusement entre 40 et 90°C sans aucune perte d'activité du catalyseur.

Les systèmes d'amorçage selon l'invention étant compatibles avec l'eau, on pourra donc effectuer les réactions de polymérisation ou copolymérisation en milieu aqueux, en présence ou non d'émulsifiants. C'est ainsi que les polymérisations en milieu aqueux sont effectuées soit en suspension (composé générateur de radicaux insoluble dans l'eau) soit en émulsion (composé générateur de radicaux soluble dans l'eau) en présence d'émulsifiants. Les émulsifiants peuvent être des surfactants anioniques, tels que le dodécylbenzène sulfonate de sodium, le dodécyl sulfate de sodium, le lauryl sulfate de sodium et leurs mélanges ou du type neutre comme les esters de glycol, les esters de sorbitane et de polyéthylène glycol tels que le monolaurate, le monopalmitate, oléate et stéarate de

sorbitane et de polyéthylène glycol, les esters d'acides gras et de polyéthylène glycol tels que le stéarate de polyéthylène glycol et les éthers d'alcool gras et de polyéthylène glycol tels que les éthers stéarylique et
 5 cétylique de polyéthylène glycol.

Les réactions de polymérisation ou copolymérisation de l'invention, lorsqu'elles sont menées en solution, peuvent bien entendu également se faire en présence d'un solvant organique ou d'un mélange de solvants
 10 organiques appartenant aux familles de solvants suivantes :

- les hydrocarbures aromatiques (apolaires aprotiques) : benzène, toluène, éthylbenzène, xylène ;
- les hydrocarbures chlorés (polaires aprotiques) : chlorure de méthylène, chlorobenzène ;
- 15 - les éthers cycliques (polaires aprotiques) : tétrahydrofuranne, dioxane ;
- les esters (polaires) : acétate d'éthyle, acétate de cyclohexyle ;
- les cétones (polaires) : méthyl éthyl cétone,
 20 cyclohexanone.

Un solvant chloré pourra être utilisé s'il n'interagit pas ou très peu avec le sel de palladium ou le composé (I) de façon à ne pas donner de radicaux parasites.

Les solvants organiques précités conviennent
 25 particulièrement bien lorsque les monomères à polymériser ou copolymériser sont des monomères acryliques (méthacrylates, acrylates, l'acrylonitrile) et vinylaromatiques tels que styréniques.

Dans certains cas, notamment dans la
 30 polymérisation du méthacrylate de n-butyle et du styrène, on pourra utiliser l'hexane et le cyclohexane et dans la polymérisation de l'acétate de vinyle et de l'acrylonitrile, on pourra utiliser le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile ou l'acétone.

35 D'une manière générale, le procédé de polymérisation et de copolymérisation suivant l'invention se déroule d'une manière identique pour l'homopolymérisation et

la copolymérisation statistique. Pour la préparation de copolymères séquencés y compris les copolymères séquencés en étoile, les conditions expérimentales peuvent changer lors de l'addition d'un monomère différent du premier après la
5 polymérisation du premier monomère. Par exemple, on peut faire varier la température dans un sens ou dans l'autre, la seconde dose pouvant être ajoutée avec un solvant. Pour la préparation de macromonomères ou de polymères α, ω fonctionnalisés (téléchéliques), on pourrait envisager le
10 même type de variation de conditions expérimentales.

Comme monomères polymérisables et copolymérisables en présence du système d'amorçage de polymérisation ou copolymérisation proposé, on peut citer les monomères (méth)acryliques et vinyliques (vinyларomatiques, esters
15 vinyliques comme acétate de vinyle ; chlorure de vinyle).

Le système d'amorçage selon l'invention convient aussi pour la (co)polymérisation de monomères oléfiniques, éventuellement fluorés, comme l'éthylène, le butène, l'hexène, le 1-octène. Il convient aussi pour la
20 (co)polymérisation de monomères à doubles liaisons conjuguées, tels que butadiène et isoprène.

Par monomère acrylique au sens de la présente invention, on entend un monomère choisi parmi les acrylates d'alkyle primaire, secondaire ou tertiaire, dont le groupe
25 alkyle, le cas échéant substitué par exemple par au moins un atome d'halogène, tel que fluor, et/ou au moins un groupe hydroxyle, contient 1 à 18 atomes de carbone, en mentionnant plus particulièrement l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle,
30 l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de tertibutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, l'acrylate de nonyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isodécyle, ainsi que l'acrylate de phényle, l'acrylate d'isobornyle, les acrylates
35 d'alkylthioalkyle ou d'alcoxyalkyle, l'acrylonitrile et les dialkylacrylamides.

Par monomère méthacrylique au sens de la présente invention, on entend un monomère choisi parmi les méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle, le cas échéant substitué, par exemple par au moins un atome d'halogène
5 comme le fluor et/ou au moins un groupe hydroxyle, contient 1 à 18 atomes de carbone, comme les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de 2,2,2-trifluoroéthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle, de n-amyle, d'i-amyle, d'hexyle, d'éthyl-2 hexyle, de
10 cyclohexyle, d'octyle, d'i-octyle, de décyle, de β -hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle, d'hydroxybutyle, ainsi que le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de norbornyle, le méthacrylonitrile et les dialkylméthacrylamides.

Par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à
15 insaturation éthylénique tel que le styrène, le vinyltoluène, l'alphaméthylstyrène, le méthyl-4-styrène, le méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène, l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, le diméthyl-
20 3,4-styrène, le chloro-2-styrène, le chloro-3-styrène, le chloro-4-méthyl-3-styrène, le tert.-butyl-3-styrène, le dichloro-2,4-styrène, le dichloro-2,6-styrène et le vinyl-1-naphtalène.

Suivant l'invention, il a été constaté que, par
25 une combinaison judicieuse d'un complexe de métal tel que défini précédemment, et d'un composé générateur de radicaux de polymérisation, on peut arriver à obtenir des homopolymères et des copolymères séquencés et statistiques parfaitement définis et contrôlés ainsi que des copolymères
30 étoilés et des macromonomères et des polymères α, ω fonctionnalisés (téléchéliques) qui n'ont jusqu'ici pu être synthétisé avec les procédés de polymérisation radicalaire classiques.

L'invention concerne donc également les polymères
35 ou copolymères tels qu'obtenus par le procédé précité, de masses moléculaires contrôlées et de polymolécularité étroite.

Les polymères et copolymères de monomères (méth)acryliques, vinyliques tels qu'obtenus par le procédé de l'invention présentent des masses moléculaires \overline{M}_n se situant entre 400 et 10 000 000 g/mole et une polymolécularité $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ particulièrement étroite, inférieure à 2, généralement inférieure à 1,5, et particulièrement comprise entre 1,05 et 1,5. Dans le cadre de la polymérisation radicalaire, ceci constitue un progrès important puisqu'il y a encore peu de temps, il était impensable d'obtenir des distributions de masses moléculaires ou polymolécularités $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ inférieures à 1,5. De plus, le procédé de l'invention est extrêmement régiosélectif, c'est-à-dire qu'il permet un excellent contrôle sur l'orientation des unités monomères lors de la propagation. D'autre part, les enchaînements s'orientent exclusivement tête à queue et non plus tête à tête comme cela pouvait être le cas en polymérisation radicalaire classique. Cela favorise la stabilité thermique des polymères et copolymères ainsi préparés. L'absence de réactions de terminaison élimine toute autre possibilité d'enchaînement tête à tête.

En comparaison avec les procédés de polymérisation et de copolymérisation radicalaires et ioniques connus, le procédé de la présente invention présente les avantages suivants :

- excellent contrôle moléculaire : $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ étroit jusqu'à environ $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,1$; bonne corrélation entre le \overline{M}_n théorique et le \overline{M}_n expérimental en fonction du générateur de radicaux ; possibilité de préparation de copolymères séquencés y compris ceux en étoile ;
- conditions de température douces allant de 0°C à 130°C et pression ordinaire ;
- le temps de réaction dépend de la concentration du milieu réactionnel. En effet, plus la concentration en monomère est faible, plus la cinétique de polymérisation sera lente. En milieu concentré ($[\text{monomère}] > 6 \text{ mole l}^{-1}$), la polymérisation peut être

terminée en moins de deux heures. En milieu plus dilué, les polymérisations sont généralement arrêtées après 24 heures de réaction ;

- 5 - compatibilité en milieux aqueux car les catalyseurs utilisés ne se dégradent pas en présence d'eau. Possibilité de polymérisation en émulsion et suspension ;
- 10 - possibilité de stéréocontrôle, c'est-à-dire du contrôle de la tacticité hétéro, syndio ou isotactique, en utilisant des catalyseurs chiraux ;
- excellent contrôle de la synthèse des polymères ou copolymères obtenus dont les masses moléculaires varient entre 400 et 10 000 000 g/mole ;
- 15 - la résistance à la dégradation thermique des polymères et copolymères est améliorée en raison de l'absence de réactions de terminaison (combinaisons et disproportionations), pouvant être montrée notamment par analyse thermogravimétrique ;
- 20 - obtention de nouveaux produits difficilement accessibles par les techniques de polymérisation usuelles, tels que copolymères séquencés purs, copolymères statistiques définis et polymères hyperbranchés utilisables comme adhésifs de formulation contrôlée, additifs antichocs, agents émulsifiants,
- 25 agents interfaciaux.

On donne ci-après des exemples non limitatifs décrivant la préparation de polymères tels qu'obtenus suivant le procédé de la présente invention.

Exemple 1

30 Polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA)

On pèse, dans un ballon, 224 mg ($1,0 \times 10^{-3}$ mole) d'acétate de palladium [$\text{Pd}(\text{OAc})_2$] et 1,048 g ($4,0 \times 10^{-3}$ mole) de triphénylphosphine (PPh_3) préalablement recristallisée dans l'éthanol absolu. On met le ballon sous 35 azote (purge vide-azote). On additionne 3,4 ml de toluène à

l'aide d'une seringue purgée à l'azote. Le toluène est dégazé et distillé sur hydrure de calcium avant usage. On additionne 1,87 g de méthacrylate de méthyle (MMA) à l'aide d'une seringue purgée à l'azote. Le MMA a été auparavant
5 dégazé et distillé sur hydrure de calcium. Il est conservé à -30°C à l'abri de la lumière. 15,4 mg ($1,0 \times 10^{-4}$ mole) de tétrachlorure de carbone sont additionnés en solution dans 1 ml de toluène à l'aide d'une seringue purgée à l'azote. Le
10 ballon est placé dans un bain d'huile à la température de 70°C , pendant 24 heures, sous agitation magnétique. Le ballon est ensuite ouvert, et du toluène est additionné afin de diluer le mélange réactionnel qui est filtré, puis reconcentré sous vide. La solution de polymère ainsi obtenue est précipitée dans un non solvant tel que le méthanol ou
15 l'heptane. Après filtration et lavage, le polymère est séché jusqu'à poids constant sous vide à 60°C .

On obtient le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) avec un rendement de 76%.

$$\begin{aligned} \overline{Mn}_{\text{exp}} &= 16\,000 \text{ g/mole (étalons de PMMA)} \\ \overline{Mn}_{\text{théo}} &= 11\,900 \text{ g/mole} \\ \overline{Mw}/\overline{Mn} &= 1,8. \end{aligned}$$

20

Ces dernières valeurs sont obtenues de la façon suivante. On effectue une chromatographie d'exclusion stérique (SEC) qui permet de séparer les macromolécules de
25 PMMA suivant leur taille en solution (volume hydrodynamique). Elles sont alors éluées par un solvant (phase mobile de THF) du PMMA. Les plus grosses molécules sortent en premier et les plus petites en dernier en raison du parcours plus long dans les pores de la colonne (phase
30 stationnaire). Des PMMA ou du polystyrène de masses absolues connues (déterminées par une autre technique) sont également injectées (étalons) et permettent d'obtenir une courbe d'étalonnage à partir de laquelle on détermine les masses moléculaires relatives ($\overline{Mn}_{\text{exp}}$) du polymère dont on
35 veut connaître la taille et la distribution des masses ou polydispersité ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$).

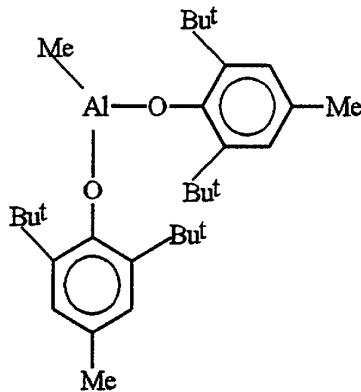
Exemple 2Polymérisation du MMA

On procède comme dans l'Exemple 1, excepté que le toluène est remplacé par de l'eau.

5	Pd(OAc) ₂	224 mg (1,0 x 10 ⁻³ mole)
	PPh ₃	1,048 g (4,0 x 10 ⁻³ mole)
	H ₂ O	3,4 ml
	MMA	1,87 g
	CCl ₄	15,4 mg (1,0 x 10 ⁻⁴ mole)
10	Durée de polymérisation	24 heures
	Température du bain d'huile	70°C
	Rendement	84%
	\overline{Mn}_{exp}	23 000 moles (étalon de PMMA)
15	$\overline{Mn}_{théo}$	15 700 g/mole
	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1,4

Exemple 3Polymérisation du MMA

On procède comme dans l'Exemple 1, excepté que l'on additionne l'acide de Lewis de formule :



à l'aide d'une seringue purgée à l'azote, après avoir additionné le MMA dans le milieu réactionnel.

	Pd(OAc) ₂	11,22 mg ($5,0 \times 10^{-5}$ mole)
	PPh ₃	52,4 mg ($2,0 \times 10^{-4}$ mole)
5	Toluène	15,2 ml
	MMA	1,87 g
	Acide de Lewis	96,0 mg ($2,0 \times 10^{-4}$ mole)
	CCl ₄	15,4 mg ($1,0 \times 10^{-4}$ mole)
	Durée de polymérisation	24 heures
10	Température du bain d'huile	20°C
	Rendement	38%
	\overline{Mn}_{exp}	23 700 g/mole (étalon de PMMA)
	$\overline{Mn}_{théo}$	7 100 g/mole
15	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1,35
	Taux de PMMA syndiotactique	70%

Exemple 4

Polymérisation du MMA

20 On procède comme dans l'Exemple 1, excepté que l'acétate de palladium et la triphénylphosphine sont remplacés par le complexe Pd(PPh₃)₄.

	Pd[PPh ₃] ₄	1,155 g ($1,0 \times 10^{-3}$ mole)
	Toluène	3,4 ml
25	MMA	1,87 g
	CCl ₄	15,4 mg ($1,0 \times 10^{-4}$ mole)
	Durée de polymérisation	24 heures
	Température du bain d'huile	70°C
30	Rendement	60%
	\overline{Mn}_{exp}	30 000 g/mole (étalon de PMMA)
	$\overline{Mn}_{théo}$	11 200 g/mole
	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1,45

Exemples 5 à 9

Dans les conditions expérimentales décrites dans l'Exemple 1, on a fait varier le rapport molaire du MMA au CCl_4 . Dans le Tableau 1 ci-après, sont données les valeurs de \overline{Mn} expérimentales en fonction des valeurs de \overline{Mn} théoriques, déterminées par la relation :

$$[\overline{Mn}]_{\text{théo}} = [\text{MMA}]/[\text{CCl}_4] \times \text{Conversion} \times \text{Masse molaire du MMA.}$$

Tableau 1

Exemple	Rapport molaire [MMA]/[CCl ₄]	Rendement (%)	$\overline{Mn}_{\text{théo}}$ (g/mole)	$\overline{Mn}_{\text{exp}}$ (g/mole)
10 5	180	64	11 500	16 000
6	487	94	45 800	68 000
7	974	78	76 000	66 000
8	1398	70	98 000	109 000
9	1950	61	119 000	117 000

15 On constate que la $\overline{Mn}_{\text{exp}}$ évolue sensiblement linéairement avec la $\overline{Mn}_{\text{théo}}$.

Exemple 10

Dans les conditions expérimentales décrites dans l'Exemple 1, des durées de polymérisation variables ont été
20 utilisées. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2.

Tableau 2

Durée de polymérisation (heures)	Taux de conversion (%)	\overline{Mn}_{exp} (g/mole)
0,5	44	11 000
1	55	16 000
2	68	18 000
263	77	25 000

La masse \overline{Mn}_{exp} varie sensiblement linéairement
10 avec la conversion.

Exemple 11

On procède comme dans l'Exemple 1, excepté que l'on
opère à 50°C et qu'après 24 heures de polymérisation, 1,87 g
15 de MMA sont à nouveau additionnés au mélange réactionnel.
Après 24 heures sous agitation magnétique, le polymère est
précipité conformément au mode opératoire de l'Exemple 1.

	Pd(OAc) ₂	224 mg (1,0 x 10 ⁻³ mole)	
	PPh ₃	1,048 g (4,0 x 10 ⁻³ mole)	
20	Toluène	8,4 ml	
	MMA	deux additions de 1,87 g	
	CCl ₄	15,4 mg (1,0 x 10 ⁻⁴ mole)	
	Durée de polymérisation	deux fois 24 heures	
25	Température du bain d'huile	50°C	
	Avant reprise	Rendement	75%
		\overline{Mn}_{exp}	34 500 g/mole (étalon de PMMA)
		$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1,4
	Après reprise	Rendement	60%
30		\overline{Mn}_{exp}	48 600 g/mole (étalon de PMMA)
		$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	1,8

On constate que la masse moléculaire \overline{Mn}_{exp} a augmenté après addition de monomère frais.

L'exemple 11 montre que la polymérisation du MMA, amorcée par le système selon l'invention, est une
5 polymérisation vivante.

Exemple 12

On procède comme dans l'exemple 11, excepté qu'après 3 heures de polymérisation, on additionne une suspension du mélange acétate de palladium et
10 triphénylphosphine dans le toluène contenant du méthacrylate de n-butyle (nBuMA).

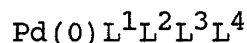
	Première séquence : polymérisation du MMA	Deuxième séquence : copolymérisation du polymère précédent avec le nBuMA
	Pd(OAc) ₂ 224 mg (1,0 x 10 ⁻³ mole)	224 mg (1,0 x 10 ⁻³ mole)
	PPh ₃ 1,048 g (4,0 x 10 ⁻³ mole)	1,048 g (4,0 x 10 ⁻³ mole)
	Toluène 1,2 ml	1,0 ml
15	MMA 1 ml (0,936 g)	
	CCl ₄ 15,4 mg (1,0 x 10 ⁻⁴ mole)	
	nBuMA	1 ml (6,3 x 10 ⁻³ mole)
	Durée 3 h	24 h
20	Température du bain d'huile 50°C	50°C
	Conversion 69%	73%
	\overline{Mn}_{exp} 19 200 g/mole	27 300 g/mole
	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$ 1,5	1,7

25 Le rapport des séquençages dans le copolymère, déterminé par RMN ¹H, est de 65% de PMMA / 35% de PnBuMA.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de polymérisation ou copolymérisation radicalaire contrôlée de monomères (méth)acryliques et/ou vinyliques, caractérisé par le fait que l'on polymérise ou
5 copolymérise en masse, solution, émulsion ou suspension, à une température pouvant descendre jusqu'à 0°C, au moins un desdits monomères en présence d'un système d'amorçage comprenant :

- au moins un composé générateur de radicaux autre que le
10 bromofluorène ; et
- au moins un catalyseur constitué par un complexe du palladium au degré d'oxydation 0, représenté par la formule suivante (I) :



15 dans laquelle L^1 , L^2 , L^3 et L^4 , identiques ou différents, représentent chacun un ligand, pouvant être un ligand chiral, qui est choisi parmi $\text{PRR}'\text{R}''$, $\text{P}(\text{OR}')(\text{OR}'')$, $\text{NRR}'\text{R}''$, ORR' , SRR' , SeRR' , $\text{AsRR}'\text{R}''$, $\text{SbRR}'\text{R}''$, où chaque R, R', R'' représente indépendamment un
20 groupe alkyle en C_1 - C_{14} , éventuellement substitué, ou un groupe aromatique éventuellement substitué, au moins deux de ces ligands pouvant être reliés entre eux par un ou plusieurs radicaux bivalents.

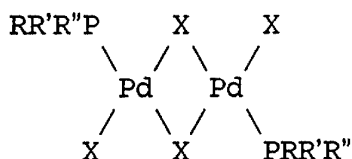
2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé
25 par le fait que L^1 , L^2 , L^3 et L^4 représentent chacun une phosphine $\text{PRR}'\text{R}''$, R, R', R'' représentant chacun indépendamment un groupe alkyle en C_1 - C_{14} pouvant être substitué par SO_3^- , COOH , alcoxy, alkyl-S- ou un groupe aromatique pouvant être substitué par au moins un groupement choisi notamment parmi
30 halogène, alkyle, CF_3 , alcoxy, NO_2 , SO_3^- , au moins deux de ces ligands pouvant être reliés pour former une polyphosphine, laquelle peut contenir au moins un hétéroatome, tel que N, P, S et O.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisée par le fait que le catalyseur est $\text{Pd}(0)[\text{PPh}_3]_4$.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le complexe de formule (I) est formé in situ dans le milieu réactionnel à partir d'un sel de palladium (II) et des ligands L^1 , L^2 , L^3 et L^4 , ou à partir d'un complexe du palladium (II) formé avec une partie des ligands L^1 L^2 L^3 L^4 et de l'autre partie desdits ligands.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on choisit le sel de palladium (II) parmi PdCl_2 , PdBr_2 , PdI_2 et les sels de palladium et d'acides organiques, tels que $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, et le complexe de palladium (II), parmi ceux de formule :

15



20 où :

- R, R' et R'' sont tels que définis à la revendication 1 ;
- et
- X représente un halogène.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le composé générateur de radicaux libres est monofonctionnel et choisi dans les classes des composés suivants :

(a) les dérivés de formule :

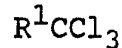


30

où :

- Y = Cl, Br, I, F ou H ; et
- Z = Cl ou Br ;

(b) les dérivés de formule :



où R^1 représente phényle ; benzyle ; benzoyle ;
 5 alcoxycarbonyle ; R^2CO avec R^2 représentant alkyle en
 C_1-C_{14} ou aryle ; alkyle ; mésityle ; trifluorométhyle ;
 ou nitro ;

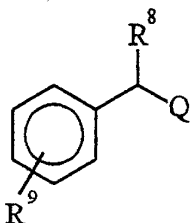
(c) les dérivés de formule :



dans laquelle :

- 15 - Q représente un atome de chlore ou de brome ou un
 groupe acétate ou trifluoroacétate ou triflate ;
- R^3 représente un atome d'hydrogène, un groupe
 alkyle en C_1-C_{14} ou un groupe aromatique, ou un
 groupe $-CH_2OH$;
- 20 - T représente un groupe $-C-O-R^5$, avec R^5 représen-
 $\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$
 tant hydrogène ou un groupe alkyle ou aromatique ;
 un groupe CN ; un groupe $-C-R^6$, avec R^6 représen-
 25 $\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$
 tant alkyle en C_1-C_{14} , phényle ou isocyanate ; un
 groupe hydroxyle ; un groupe nitro ; un groupe
 amino substitué ou non ; un groupe alcoxy en C_1-
 30 C_{14} ; un groupe R^7CO , avec R^7 représentant alkyle
 en C_1-C_{14} ou aryle ;
- R^4 représente un groupe entrant dans les
 définitions de R^3 ou de Q ou un groupe
 fonctionnel tel qu'hydroxyle, nitro, amino
 35 substitué ou non, alcoxy en C_1-C_{14} , acyle, acide
 carboxylique, ester ;

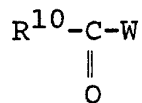
- (d) les composés lactones ou lactames halogénés en α ;
 (e) les N-halosuccinimides et les N-halophtalimides ;
 (f) les halogénures d'alkyl-sulfonyle et les halogénures d'arène-sulfonyle ;
 5 (g) les composés de formule :



où :

- R^8 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{14} ou un groupe acide carboxylique, ester, nitrile ou cétone ;
 10 - R^9 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{14} , hydroxyle, acyle, amine substituée ou non, nitro, alcoxy en C_1-C_{14} ou sulfonate ; et
 15 - Q a la signification donnée précédemment ;

(h) les composés de formule :

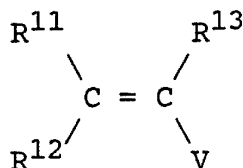


20 où :

- R^{10} représente alkyle en C_1-C_{14} ou aryle ;
 - W représente halogène ou pseudohalogénure ;

(i) les composés de formule :

25



où :

- R^{11} , R^{12} et R^{13} représentent chacun indépendamment alkyle en C_1-C_{14} ou aryle ; et
- V représente halogène, acétate, trifluoroacétate, triflate ;

(j) les halogénures aromatiques de formule :

Ar - U

où :

- Ar représente un groupement aromatique, tel que C_6H_5 - pouvant être substitué en position ortho, méta ou para par un groupement électroattracteur ou électrodonneur ; et
- U représente un halogène.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le composé générateur de radicaux est multifonctionnel et est constitué par au moins deux groupements générateurs de radicaux monofonctionnels des classes (c) à (j) définies à la revendication 6, reliés par une chaîne d'unités méthylène ou par un cycle benzénique, ou est choisi parmi les anhydrides acétiques comme l'anhydride d'acide chloroacétique et l'anhydride d'acide chlorodifluoroacétique, et les tri- ou tétrahalométhanés et les dérivés trichlorométhylés des classes (a) et (b) définies à la revendication 6.

8 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le composé générateur de radicaux est le tétrachlorure de carbone, le trichloroacétate d'éthyle ou le bromure d'isobutyrate d'éthyle.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on conduit la polymérisation en présence d'au moins un activateur choisi parmi les bases et les acides de Lewis.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le rapport

molaire du ou des monomères sur le ou les composés générateurs de radicaux est de 1 - 100 000.

11 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le rapport molaire du palladium sur le (ou les) générateur(s) de radicaux est de 0,01 à 100.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, caractérisé par le fait que le rapport molaire du sel de palladium (II) sur le ligand est de 0,05 à 20.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que la polymérisation ou copolymérisation est effectuée à une température de 0°C à 130°C.

14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait que les monomères polymérisables ou copolymérisables comprennent au moins un monomère choisi parmi les méthacrylates, les acrylates, les dérivés vinyloaromatiques, l'acétate de vinyle et le chlorure de vinyle.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le monomère est choisi dans le groupe comprenant le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, l'acrylonitrile et le styrène.

16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait qu'on conduit une copolymérisation séquencée en introduisant, dans le milieu de polymérisation dans lequel le premier monomère a été polymérisé, un second monomère le cas échéant avec un nouvel ajout de système d'amorçage.

17 - Polymères ou copolymères obtenus selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisés par le fait qu'ils ont une masse moléculaire \overline{M}_n entre 400 et 10 000 000 g/mole et une polymolécularité $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ inférieure à 2.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B, POLYMER LETTERS, vol. 5, no. 8, Août 1967, pages 697-701, XP002028806 TAKAYUKI OTSU : "NEW INITIATOR SYSTEMS FOR RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS" ---	
A	EP 0 265 091 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) ---	
A	US 4 145 486 A (W.O.HAAG) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
8 Avril 1997		Cauwenberg, C
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C12)