

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
03 octobre 2024 (03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2024/200922 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 77/04 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)  
C08G 77/16 (2006.01) C07F 9/535 (2006.01)  
C08K 5/5399 (2006.01) C07F 9/54 (2006.01)  
C08K 5/5415 (2006.01)

MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA,  
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,  
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,  
ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2024/000037

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international :

22 mars 2024 (22.03.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2302798 24 mars 2023 (24.03.2023) FR

(71) Déposants : **ELKEM SILICONES FRANCE SAS** [FR/FR] ; 21 AVENUE GEORGES POMPIDOU, 69003 LYON (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3 rue Michel Ange, 75016 PARIS (FR).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(72) Inventeurs : **BOULEGUE-MONDIERE, Aurelie** ; 14 rue Philomène MAGNIN, 69003 LYON (FR). **BLANC, Delphine** ; 11 rue Félix Faure, 69007 Lyon (FR). **BACEI-REDO, Antoine** ; 2 rue Raymond Boulogne, Appartement D41, 31500 TOULOUSE (FR). **KATO, Tsuyoshi** ; 1 rue de Georges BIDAULT, Bât.A,Apt 9, 31400 TOULOUSE (FR). **SHI, Limiao** ; 6 Avenue des Herbettes, Apt-112, 31400 TOULOUSE (FR).

(74) Mandataire : **ORDIERA, Florian** ; ELKEM SILICONES FRANCE SAS, 9, rue Spécia, 69190 SAINT-FONS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: RING-OPENING POLYMERISATION METHOD

(54) Titre : METHODE DE POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing linear organopolysiloxanes OL via a ring-opening polymerisation reaction of at least one cyclic organopolysiloxane CO in the presence of a catalytic system AI comprising: at least one catalyst A of formula (I); and at least one initiator I chosen from among alcohols and derivatives thereof, silanols and derivatives thereof, or mixtures thereof. The invention also relates to the use of the linear organopolysiloxanes LO obtained thereby in various silicone formulations that can be used in, inter alia, the field of cosmetics, household cleaning products, motor vehicles and energy.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une méthode de préparation d'organopoly siloxanes linéaires OL par une réaction de polymérisation par ouverture de cycle d'au moins un organopolysiloxane cyclique OC, en présence d'un système catalytique AI comprenant : au moins un catalyseur A de formule (I), et au moins un initiateur I choisi parmi les alcools et leurs dérivés, les silanols et leurs dérivés, ou leurs mélanges. L'invention concerne également l'utilisation desdits organopolysiloxanes linéaires OL ainsi obtenus dans des formulations silicones variées utiles dans des domaines comme la cosmétique, les produits d'entretiens ménagers, l'automobile, l'énergie.



WO 2024/200922 A1

**Titre de l'invention: Méthode de polymérisation par ouverture de cycle****Domaine technique:**

L'invention concerne une méthode de préparation d'organopolysiloxanes linéaires **OL** par une réaction de polymérisation par ouverture de cycle à partir d'organopolysiloxanes cycliques **OC**, et à l'aide d'un système catalytique **AI**. Plus précisément le procédé de la présente invention permet d'obtenir des organopolysiloxanes linéaires **OL** de masse moléculaire contrôlée avec un taux résiduel d'organopolysiloxanes cycliques très faible.

**Arrière plan technologique:**

Un défi majeur de l'industrie du silicone des années à venir est de synthétiser industriellement des organopolysiloxanes avec un taux de cyclique résiduel très faible voire nul.

A ce jour, la synthèse industrielle d'organopolysiloxanes par polycondensation ou par polymérisation par ouverture de cycle voit la formation d'organopolysiloxanes cycliques comme l'octaméthyltetrasiloxane (**D<sub>4</sub>**) et le décaméthylcyclopentasiloxane (**D<sub>5</sub>**) ou d'autres organopolysiloxanes cycliques non désirés. Dans des procédés industriels classiques cette teneur en produits non-désirés peut s'élever à une teneur comprise entre 10 à 15% par rapport à la masse totale d'organopolysiloxane linéaire obtenu lors de la synthèse, ce qui correspond à l'équilibre thermodynamique. Classiquement, cette teneur en produits cycliques élevée nécessite d'effectuer des étapes de procédés énergivores comme une étape de dévolatilisation à haute température et/ou à pression élevée pour séparer ces sous-produits de l'organopolysiloxane linéaire obtenu.

Ainsi, dans un souci de rentabilité économique et énergétique il existe un besoin de développer de nouvelles solutions pour s'affranchir ou au moins limiter ces étapes de séparations longues et coûteuses.

Par ailleurs, les silicones ou organopolysiloxanes, cycliques tels que l'octaméthylcyclopentasiloxane (**D<sub>4</sub>**) et le décaméthylcyclopentasiloxane (**D<sub>5</sub>**) sont et seront soumis à des restrictions pour leur utilisation. Outre le fait que ces composés cycliques présentent des risques environnementaux par leur non-biodégradabilité, ils sont également suspectés d'être des perturbateurs endocriniens et potentiellement cancérigènes.

Dans ce sens, en 2018 la réglementation européenne a limité la teneur en **D<sub>4</sub>** et **D<sub>5</sub>** à une teneur de 0,1% massique dans les produits cosmétiques à rincer. Prochainement, cette

règlementation sera adoptée pour d'autres produits cosmétiques mais également dans d'autres domaines d'applications des silicones.

De ce fait, il existe un besoin de fournir des procédés permettant de fournir des organopolysiloxanes linéaires exempts ou du moins ayant une faible teneur en silicones cycliques. Il y a notamment un intérêt à fournir un nouveau système catalytique permettant de mettre en œuvre un tel procédé. Il existe également un intérêt de pouvoir contrôler de manière fiable la masse moléculaire des produits formés. Cette possibilité permet d'accroître les perspectives d'utilisation et d'applications de tels polymères obtenus.

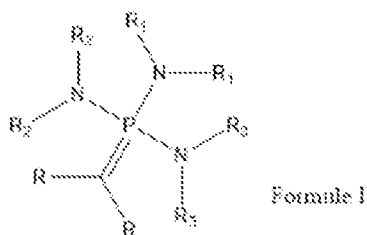
Dans l'art antérieur, l'utilisation d'ylures de phosphore de formule  $(\text{Me})_2\text{C}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ , ainsi que leurs précurseurs comme base forte, faiblement nucléophile, ont été pour la première fois décrits dans la demande de brevet WO-A-98/54229 dans des réactions de C-alkylation de lactames, de succinimides et de benzodiazépines.

Ultérieurement, la demande de brevet WO03054058 divulgue l'utilisation de ce même catalyseur  $(\text{Me})_2\text{C}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  dans un procédé de polymérisation par ouverture d'organopolysiloxane cyclique. Ce catalyseur conduit à l'obtention de résultats satisfaisants avec un rendement de 85 à 90%. Cependant, ce système ne parvient pas à déplacer l'équilibre thermodynamique et conduit à une teneur en organopolysiloxane cyclique résiduelle de l'ordre de 10 à 15%. Il existe donc un réel besoin de développer un système catalytique permettant d'obtenir des rendements supérieurs en organopolysiloxane linéaire tout en limitant la formation d'organopolysiloxanes cycliques par réaction de rétroscission.

### Résumé de l'invention :

De manière surprenante, la Demanderesse a développé un système catalytique qui répond à ces attentes. Ainsi, la présente invention concerne un procédé de préparation d'organopolysiloxanes linéaires **OL** par une réaction de polymérisation par ouverture de cycle, d'au moins un organopolysiloxane cyclique **OC**, en présence d'un système catalytique **AI** comprenant :

-au moins un catalyseur **A** de formule (I) :



dans laquelle :

-R identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, pouvant être reliés ensemble pour former un cycle.

-R<sub>1</sub> identiques ou différents représentent une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, ou bien les deux groupements R<sub>1</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés une amine hétérocyclique de 5 à 10 atomes,

-R<sub>2</sub> identiques ou différents représentent une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, ou bien les deux groupements R<sub>2</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés une amine hétérocyclique de 5 à 10 atomes,

-R<sub>3</sub> identiques ou différents représentent une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, ou bien les deux groupements R<sub>3</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés une amine hétérocyclique de 5 à 10 atomes, et avec la condition que l'atome de phosphore ait au moins une amine hétérocyclique comme substituant,

et au moins un initiateur **I** choisi parmi les alcools et leurs dérivés, les silanols et leurs dérivés, ou leurs mélanges.

Un objectif de la présente demande est donc de proposer un procédé de préparation d'organopolysiloxanes linéaire **OL** par une réaction de polymérisation par ouverture de cycle d'organopolysiloxanes cycliques **OC** permettant de contrôler la masse moléculaire du produit final avec un rendement en organopolysiloxanes linéaires supérieur à 90%, de préférence supérieur à 95%.

Un autre objectif de la présente demande est de fournir un système catalytique **AI** pour la mise en oeuvre de ce procédé.

Un autre objectif de la présente demande est de proposer un système catalytique simple et non dangereux compatible avec la mise en oeuvre du procédé.

D'autres objectifs encore apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

#### **Description détaillée de l'invention :**

Les silicones, autrement connus sous le nom d'organopolysiloxanes, sont des matériaux polymères comprenant des atomes de silicium et d'oxygène alternés avec divers radicaux organiques liés au silicium.

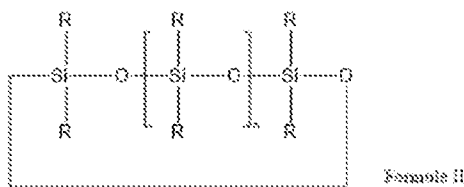
Dans le cadre de la présente invention, on entend par silicone, produit en silicone, polymère silicone ou organopolysiloxane, des polymères comprenant un squelette siloxane (Si-O-Si) ayant des atomes de silicium et d'oxygène alternés avec divers radicaux organiques liés au silicium. Ces polymères silicones peuvent être liquides ou solides, selon le poids moléculaire et le degré de réticulation.

Au sens de la présente invention on entend par mélange réactionnel, l'ensemble des espèces chimiques réactives présentes. A titre d'exemple, on peut mentionner le ou les catalyseurs **A**, le ou les initiateurs **I**, le ou les organopolysiloxanes cycliques **OC**, et/ou le ou les bloqueurs de chaînes **C**.

Au sens de la présente invention, on entend par système catalytique **AI** l'association du catalyseur **A** et de l'initiateur **I** qui forme une espèce active apte à catalyser le procédé de la présente invention. On entend par amine hétérocyclique, un composé chimique contenant au moins un cycle hétérocyclique, qui par définition a des atomes d'au moins deux éléments différents, ainsi qu'au moins un groupe amine. On peut citer à titre illustratif les composés suivants : la pipéridine, la pipérazine, le pyrrole, la pyrrolidine, 4-méthylpiperidine.

Toutes les viscosités dont il est question dans le présent exposé correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C dite "Newtonienne", c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, avec un viscosimètre Brookfield à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

Au sens de la présente invention, l'organopolysiloxane cyclique **OC** est représenté par la formule suivante (II) :



dans laquelle, R identique ou différent est un radical représentant un hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, un groupe alcényle de 1 à 6 atomes de carbones, ou un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>; et n représente un entier naturel compris entre 1 et 2.

On peut notamment citer les organopolysiloxanes cycliques **OC** disponibles commercialement comme l'hexaméthylcyclotrisiloxane (CAS 541-05-9), le 2-éthényl-2',4,4',6,6'-pentaméthylcyclotrisiloxane (CAS 18395-32-9), le 2,4,6-triéthényl-2,4,6-

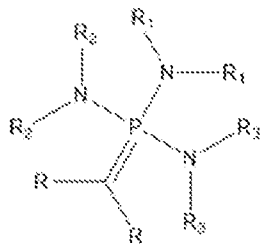
trimethylcyclotrisiloxane (CAS 3901-77-7), l'hexaphenylcyclotrisiloxane (CAS 512-63-0), le 1,3,5-Triméthyl-1,3,5-tris(3,3,3-trifluoropropyl)cyclotrisiloxane (CAS 2374-14-3), le 2,2,4-Triméthyl-4,6,6-triphenyl-1,3,5,2,4,6-trioxatrisilane, le 1,3,5-Triméthyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane (CAS 546-45-2); le 2,4,6-triméthylcyclotrisiloxane (CAS 13269-39-1), le 3,5-trivinyl-1,3,5-triméthylcyclotrisiloxane (CAS 3901-77-7), le 2-Ethényl-2,4,4,6,6-pentaméthylcyclotrisiloxane (CAS 18395-32-9), le 2,4,6,8-Tétraméthylcyclotétrasiloxane (CAS 2370-88-9), le 2,4,6,8-Tétraméthyl-2,4,6,8-tétravinylcyclotétrasiloxane (CAS 2554-06-5), le 2,4,6,8-Tétraméthyl-2,4,6,8-tétraphenylcyclotétrasiloxane (CAS 77-63-4), l'octaphenylcyclotétrasiloxane (CAS 546-56-5).

Avantageusement, l'organopolysiloxane cyclique **OC** est l'hexaméthylcyclotrisiloxane (CAS 541-05-9) ou l'octaméthylcyclotétrasiloxane (CAS 556-67-2)

Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé de la présente invention met en oeuvre au moins deux organopolysiloxanes choisis parmi les composés suivants: octaméthylcyclotétrasiloxane (CAS 556-67-2); l'hexaméthylcyclotrisiloxane (CAS 541-05-9) et du 2,4,6-triéthényl-2,4,6-triméthylcyclotrisiloxane (CAS 3901-77-7).

Dans le cadre de la présente demande, le catalyseur **A** est représenté par la formule

(III) :



Formule III

dans laquelle :

-R identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, pouvant être reliés ensemble pour former un cycle.

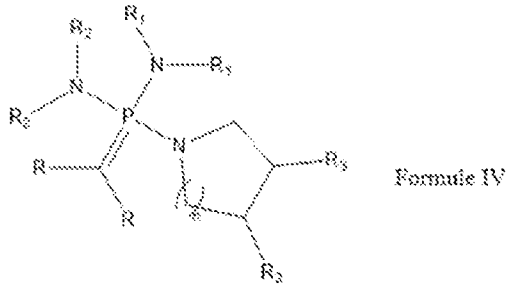
-R<sub>1</sub> identiques ou différents représentent une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, ou bien les deux groupements R<sub>1</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés une amine hétérocyclique de 5 à 10 atomes,

-R<sub>2</sub> identiques ou différents représentent une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, ou bien les deux groupements R<sub>2</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés une amine hétérocyclique de 5 à 10 atomes,

-R<sub>3</sub> identiques ou différents représentent une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de

préférence 1 à 8 atomes de carbones, ou bien les deux groupements  $R_3$  forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés une amine hétérocyclique de 5 à 10 atomes, et avec la condition que l'atome de phosphore ait au moins une amine hétérocyclique comme substituant.

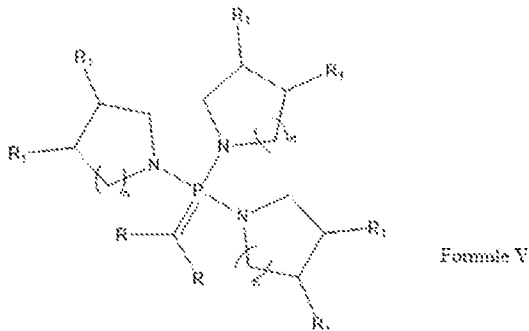
Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur **A** est représenté par la formule (IV) suivante:



dans laquelle:

- R identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, pouvant être reliés ensemble pour former un cycle.
- $R_1$  identiques ou différents représentent une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, ou bien les deux groupements  $R_1$  forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés une amine hétérocyclique de 5 à 10 atomes,
- $R_2$  identiques ou différents représentent une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, ou bien les deux groupements  $R_2$  forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés une amine hétérocyclique de 5 à 10 atomes,
- $R_3$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, et n est un entier naturel égal à 1, 2 ou 3.

De manière préférentielle, le catalyseur **A** est représenté par la formule (V) suivante:



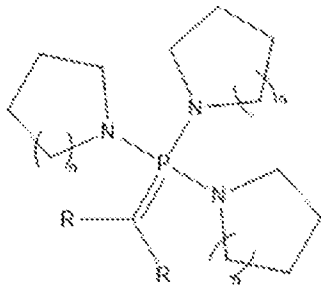
dans laquelle:

-R identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, pouvant être reliés ensemble pour former un cycle,

-R<sub>1</sub> identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones

et n identique ou différent est un entier naturel égal à 1, 2 ou 3.

Préférentiellement, le catalyseur A est représenté par la formule (VI) suivante:



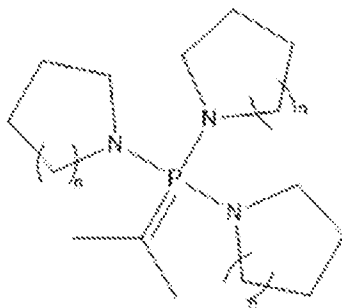
Formule VI

dans laquelle:

-R identiques ou différents représente un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, pouvant être reliés ensemble pour former un cycle,

et n identique ou différent est un entier naturel égal à 1 ou 2.

Encore plus préférentiellement, le catalyseur A est représentée par la formule (VII) suivante:



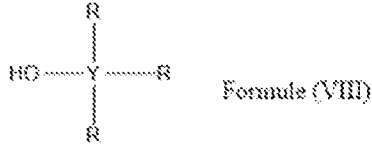
Formule VII

dans laquelle n est un entier naturel égal à 1 ou 2.

Dans un mode de réalisation, le procédé de l'invention est caractérisé en ce que le ratio molaire de catalyseur A par rapport à l'organopolysiloxane cyclique OC est compris de 0,005% à 2%, de préférence de 0,01 à 2%, préférentiellement de 0,05 à 1%, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 1%.

Au sens de la présente invention, l'initiateur I est choisi parmi les alcools et leurs dérivés, les silanols et leurs dérivés, ou leurs mélanges.

Dans le cadre de la présente demande, l'initiateur I est choisi parmi les composés de formule (VIII):



dans laquelle :

Y représente un atome de carbone ou un atome de silicium ;

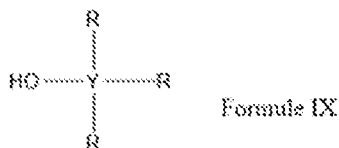
R est identique ou différent et représente :

- un atome d'hydrogène,
- un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones,
- un groupe alcényle de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence phényle,
- un groupe benzyle
- un groupe siloxyle ayant au moins 5 motifs, de préférence au moins 10 motifs de formule  $R^1_cSiO_{(4-c)/2}$

dans laquelle

R<sup>1</sup> identique ou différent, représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle ; un groupe aryle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, de préférence phényle; et c = 0, 1 ou 2 et ; lorsque ledit radical R est différent d'un atome d'hydrogène, le radical R peut être substitué ou non par une chaîne alkyle, alcényle de 1 à 6 atomes de carbones, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone ou un hétéroatome comme l'oxygène, le soufre ou l'azote.

Dans le cadre de la présente demande, l'initiateur I est choisi parmi les composés de formule (IX):



dans laquelle :

Y représente un atome de carbone ou un atome de silicium ;

R est identique ou différent et représente :

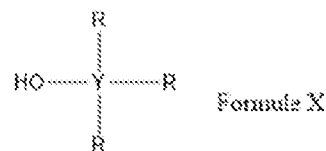
- un atome d'hydrogène,
- un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones,
- un groupe alcényle de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence phényle,
- un groupe benzyle
- un groupe siloxyle ayant au moins 5 motifs, de préférence au moins 10 motifs de formule  $R^1_cSiO_{(4-c)/2}$

dans laquelle

R<sup>1</sup> identique ou différent, représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle ; un groupe aryle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, de préférence phényle; et c = 0, 1 ou 2.

Dans un mode de réalisation de la présente invention, l'initiateur I est choisi parmi les alcools ou les silanols ayant un pKa de 10 à 16, de préférence un pKa de 12 à 16, préférentiellement un pKa de 14 à 16.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'initiateur I est choisi parmi les composés de formule (X) :



dans laquelle :

Y représente un atome de carbone,

R est identique ou différent et représente :

- un atome d'hydrogène
- un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones,
- un groupe alcényle de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupe benzyle ou un phényle,

lorsque ledit radical R est différent d'un atome d'hydrogène, le radical R peut être substitué

ou non par une chaîne alkyle, alcényle de 1 à 6 atomes de carbones, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle ou un hétéroatome comme l'oxygène, le soufre ou l'azote.

Selon un mode de réalisation, l'initiateur **I** est un alcool choisi parmi les alcools primaires ou les alcools secondaires. De préférence, l'initiateur **I** est un alcool choisi parmi les alcools primaires.

Selon un mode de réalisation, l'initiateur **I** est un alcool choisi parmi les polyols saturés ou insaturés ayant 2 à 6 groupes hydroxyles. A titre d'exemple, on peut citer les polyols suivants comme le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol ou le 1,4 butanediol.

Selon un mode de réalisation, l'initiateur **I** est un alcool ayant un pKa de 10 à 16, de préférence un pKa de 12 à 16, préférentiellement un pKa de 14 à 16.

Selon un mode de réalisation, l'initiateur **I** est un alcool choisi parmi : le méthanol (CAS 67-56-1), l'éthanol (CAS 64-17-5), le propanol (CAS 71-23-8), l'isopropanol (CAS 67-63-0), le butanol (CAS 71-36-3), le 2-méthylepropan-2-ol (CAS 75-65-0), l'alcool allylique (CAS 107-18-6), l'alcool benzylique (CAS 100-51-6), le 3-buten-1-ol (627-27-0), les alcools à longue chaîne alkyle comme l'undécanol (CAS 112-42-5) ou le dodécanol (CAS 27342-88-7).

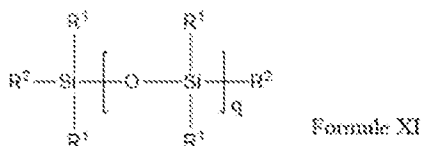
Selon un mode de réalisation préféré, l'initiateur **I** est l'alcool benzylique (CAS 100-51-6).

Alternativement, dans le cadre de la présente demande, l'initiateur **I** a au moins une fonction terminale silanol.

De préférence, l'initiateur **I** ayant une fonction terminale silanol a au moins un motif siloxyle. Préférentiellement, l'initiateur **I** ayant une fonction chimique terminale silanol a au moins deux motifs siloxyles. Encore plus préférentiellement, l'initiateur **I** ayant une fonction terminale silanol a au moins trois motifs siloxyles.

On entend par fonction terminale silanol une fonction chimique en bout de chaîne formée par la liaison chimique entre un atome de silicium et un groupe hydroxyle.

Dans le procédé de l'invention, l'initiateur **I** est représenté par la formule (XI) :



dans laquelle,

$R^1$ , identique ou différent, représente :

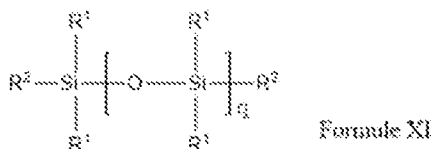
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbones, éventuellement substitué par un hétéroatome O, N, S ou un halogénure,
- un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un hétéroatome O, N, S ou un halogénure,
- un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>,
- un groupe hydroxyle, ou
- un hydrogène,

R<sup>2</sup> identique ou différent, représente :

- un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,
- un groupe hydroxyle (OH),
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome O, N, S ou un halogénure comme un atome de fluor, par exemple 1 à 10 atomes de fluor, par exemple (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)alkyle-CF<sub>3</sub>, l'alkyle étant linéaire ou ramifié ; ou
- un hydrogène ;

q est un entier compris entre 0 et 20, de préférence entre 0 et 10, plus préférentiellement entre 0 et 5, et avec la condition qu'au moins un radical R<sup>2</sup> est un groupe hydroxyle (OH).

Dans le procédé de l'invention, l'initiateur I est représenté par la formule (XI) :



dans laquelle,

R<sup>1</sup>, identique ou différent, représente :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbones, éventuellement substitué par un hétéroatome O, N, S ou un halogénure,
- un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un hétéroatome O, N, S ou un halogénure,
- un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>,
- un groupe hydroxyle, ou

-un hydrogène,

$R^2$  identiques représentent :

-un groupe hydroxyle (OH),

q est un entier compris entre 0 et 20, de préférence entre 0 et 10, plus préférentiellement entre 0 et 5.

Dans un autre mode de réalisation, l'initiateur I est représenté par la formule (XI) dans laquelle :

$R^1$ , identique, représente  $CH_3$ ,

$R^2$  identique ou différent, représente :

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,

-un groupe hydroxyle (OH),

-un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone,

-un groupe aryle en  $C_6$ - $C_{18}$ , éventuellement substitué, ou

-un hydrogène.

q est un entier compris entre 0 et 20, de préférence entre 0 et 10, plus préférentiellement entre 0 et 5, et avec la condition qu'au moins un radical  $R^2$  est un groupe hydroxyle (OH).

Dans un autre mode de réalisation, l'initiateur I est représenté par la formule (XI) dans laquelle :

$R^1$ , identiques, représente  $CH_3$ ,

$R^2$  identiques, représentent :

- un groupe hydroxyle (OH),

et q est un entier compris entre 0 et 20, de préférence entre 0 et 10, plus préférentiellement entre 0 et 5.

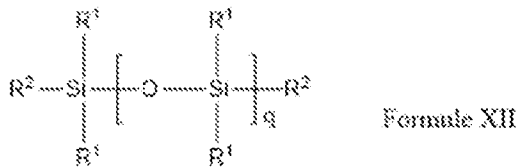
L'initiateur I peut être dans un solvant. Cela est particulièrement avantageux afin de le solubiliser dans le mélange réactionnel. Le solvant peut notamment être un solvant apolaire comme un solvant organique de type alcane, ou hydrocarbure aromatique. De préférence, le solvant est choisi parmi le n-hexane, n-heptane, le n-décane, le n-dodécane, l'isododécane, l'EXXSOL D60, le xylène, le toluène et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation, le procédé de l'invention est caractérisé en ce que le ratio molaire d'initiateur I par rapport au catalyseur A est compris de 1 à 20, de préférence de 3 à 20, et préférentiellement de 5 à 10.

Dans un mode de réalisation, le procédé de l'invention est caractérisé en ce que le ratio molaire d'initiateur **I** par rapport à l'organopolysiloxane cyclique **OC** introduit est compris de 0.02 % à 20 %, de préférence de 0.25 % à 15 %, préférentiellement de 0.5 % à 5 %, et encore plus préférentiellement de 0,25% à 2,5%.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la réaction de polymérisation par ouverture de cycle, d'au moins un organopolysiloxane cyclique **OC** a lieu en présence d'un système catalytique **AI** et d'au moins un bloqueur de chaîne **C**.

Dans le procédé de l'invention, le bloqueur de chaîne **C** est représenté par la formule (XII) :



dans laquelle,

$\text{R}^1$ , identique ou différent, représente  $\text{CH}_3$  ou phényle, de préférence  $\text{CH}_3$  ;

$\text{R}^2$  identique ou différent, représente :

- un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome O, N, S ou un halogénure comme un atome de fluor, par exemple 1 à 10 atomes de fluor, par exemple  $(\text{C}_1\text{-C}_5)\text{alkyle-CF}_3$ , l'alkyle étant linéaire ou ramifié,
- un groupement cycloalkyle  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ , éventuellement substitué,
- un groupement aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , éventuellement substitué, ou
- un hydrogène ;

et  $q$  est un entier compris entre 1 et 50, de préférence entre 1 et 20, plus préférentiellement entre 1 et 10.

De façon particulièrement préférée, le bloqueur de chaîne **C** de l'invention est représenté par la formule (XII), dans laquelle :

$\text{R}^1$ , identique, représente  $\text{CH}_3$ ,

$\text{R}^2$  identique ou différent, représente :

- un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone,

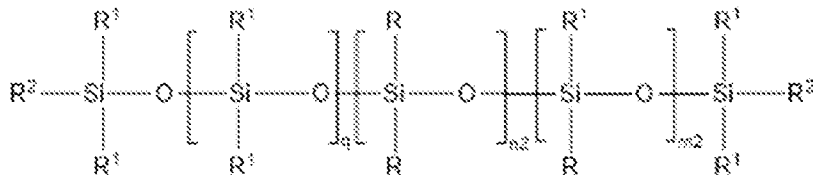
-un groupement aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement substitué, ou  
-un hydrogène.

et q est un entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 5.

D'autres bloqueurs ayant une fonction siloxane selon l'invention sont décrits dans l'ouvrage Chemistry and Technology of Silicones, édité en 1968 par Académie Press, à la page 264. Le bloqueur de chaîne C peut être dans un solvant. Cela est particulièrement avantageux afin de le solubiliser dans le mélange réactionnel. Le solvant peut notamment être un solvant apolaire comme un solvant organique de type alcane, ou hydrocarbure aromatique. De préférence, le solvant est choisi parmi le n-hexane, n-heptane, le n-décane, le n-dodécane, l'isododécane, l'EXXSOL D60, le xylène, le toluène et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation, le procédé de l'invention est caractérisé en ce que le ratio molaire de bloqueur de chaînes C par rapport au catalyseur A est compris de 0 à 30, de préférence de 0 à 20, et préférentiellement de 0 à 10.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire OL peut être un composé de formule (XIII) :



Formule XIII

dans laquelle,

R, identique ou différent représente :

-un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle,

-un groupe aryle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, de préférence phényle,

R<sup>1</sup>, identique ou différent, représente :

-un groupe alkyle comprenant de 1 à 5 atomes de carbone

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,

-un groupe hydroxyle (OH),

-un hydrogène ;

-un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence phényle,

$R^2$  identique ou différent, représente :

- un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,
- un groupe hydroxyle (OH),
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome O, N, S ou un halogénure comme un atome de fluor, par exemple 1 à 10 atomes de fluor, par exemple (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)alkyle-CF<sub>3</sub>, l'alkyle étant linéaire ou ramifié,
- un groupe cycloalkyle C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement substitué,
- un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> éventuellement substitué,
- un hydrogène ou
- un groupe (O-R<sup>3</sup>) avec R<sup>3</sup> représentant :

un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence OCH<sub>3</sub> ou OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, un groupe alcényle comprenant de 2 à 15 atomes de carbone, de préférence de 2 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> ou alkylaryle comme un groupe benzyle

q est un entier compris entre 0 et 50, de préférence entre 0 et 20, plus préférentiellement entre 0 et 10 ; de préférence q = 0

n<sub>2</sub> représente un entier compris entre 10 et 1 500, de préférence entre 10 et 1 000, de préférence entre 50 et 1 000, plus préférentiellement entre 100 et 500 ;

m<sub>2</sub> représente un entier compris entre 0 et 500, de préférence entre 0 et 100, plus préférentiellement entre 0 et 50.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** est un composé de formule (XIII) :

dans laquelle,

R identique ou différent, représente CH<sub>3</sub> ou phényle, de préférence CH<sub>3</sub> ;

R<sup>1</sup> identique ou différent, représente :

- un groupe alkyle comprenant de 1 à 5 atomes de carbone
- un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,
- un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence phényle,
- un hydrogène ;

R<sup>2</sup> identique ou différent, représente :

- un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,  
 -un groupe hydroxyle (OH),  
 -un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>,  
 -un hydrogène ;  
 -un groupe (O-R<sup>3</sup>) avec R<sup>3</sup> représentant :  
 un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe alcényle comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, ou un groupe benzyle  
 q est un entier compris entre 0 et 50, de préférence entre 0 et 20, plus préférentiellement entre 0 et 10, de préférence q = 0 ;  
 n<sub>2</sub> représente un entier compris entre 10 et 1 500, de préférence entre 10 et 1 000, de préférence entre 50 et 1 000, plus préférentiellement entre 100 et 500 ;  
 m<sub>2</sub> représente un entier compris entre 0 et 500, de préférence entre 0 et 100, plus préférentiellement entre 0 et 50.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention est un composé de formule (XIII) dans laquelle,

R, identique ou différent, représente CH<sub>3</sub> ou phényle, de préférence CH<sub>3</sub>,

R<sup>1</sup>, identique ou différent, représente CH<sub>3</sub>, phényle ou vinyle ;

R<sup>2</sup> identique ou différent, représente :

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,  
 -un groupe hydroxyle (OH),  
 -un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone,  
 -un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement substitué, ou  
 -un hydrogène ;  
 -un groupe (O-R<sup>3</sup>) avec R<sup>3</sup> représentant :  
 un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe alcényle comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, ou un groupe benzyle  
 q est égal à 0 ;  
 n<sub>2</sub> représente un entier compris entre 10 et 1 500, de préférence entre 10 et 1 000, de préférence entre 50 et 1 000, plus préférentiellement entre 100 et 500 ; m<sub>2</sub> représente un entier compris entre 0 et 500, de préférence entre 0 et 100, plus préférentiellement entre 0 et 50

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention est un composé de formule (XIII) dans laquelle,

R, identique ou différent, représente CH<sub>3</sub> ou phényle, de préférence CH<sub>3</sub>,

R<sup>1</sup>, identique ou différent, représente CH<sub>3</sub>, phényle ou vinyle;

R<sup>2</sup> identiques, représentent :

-un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone,

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,

-un groupe hydroxyle (OH),

-un groupe (O-R<sup>3</sup>) avec R<sup>3</sup> représentant :

un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe alcényle comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, ou un groupe benzyle

q est égal à 0 ;

n<sub>2</sub> représente un entier compris entre 10 et 1 500, de préférence entre 10 et 1 000, de

préférence entre 50 et 1 000, plus préférentiellement entre 100 et 500 ; m<sub>2</sub> représente un entier compris entre 0 et 500, de préférence entre 0 et 100, plus préférentiellement entre 0 et 50.

Au sens de la présente invention, la masse moléculaire moyenne en masse et la masse moléculaire moyenne en nombre notées respectivement M<sub>w</sub> et M<sub>n</sub> des différents organopolysiloxanes linéaires **OL** peuvent être déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en présence d'étalons polystyrènes dans un solvant comme le toluène à 35 °C.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention est caractérisé en ce que son degré de polymérisation est de 2 à 2000, de préférence de 4 à 1000 préférentiellement de 4 à 500 et encore plus préférentiellement de 10 à 100

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention est caractérisé en ce que sa masse moléculaire moyenne en masse M<sub>w</sub> peut être comprise entre 500 et 150 000 g/mol, de préférence entre 1 000 et 150 000 g/mol, préférentiellement entre 1 000 et 100 000 g/mol, encore plus préférentiellement entre 5 000 et 30 000 g/mol.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention est caractérisé en ce que sa masse moléculaire moyenne en nombre M<sub>n</sub> est comprise entre 500 et 150 000 g/mol, de préférence entre 1 000 et 100 000 g/mol, préférentiellement entre 1 000 et 70 000 g/mol et encore plus préférentiellement entre 2 500 et 30 000 g/mol.

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention est caractérisé en ce que sa viscosité dynamique est comprise entre 100 et 100 000 mPa.s à 25°C, de préférence entre 1 000 et 80 000 mPa.s à 25°C, encore plus préférentiellement entre 10 000 et 70 000 mPa.s à 25°C.

Dans le cadre de la présente demande, le pourcentage massique ou le pourcentage en poids en organopolysiloxanes cycliques (comme le **D<sub>4</sub>**) des produits obtenus selon le procédé de la présente invention peut être mesuré via les spectres quantitatifs de RMN-<sup>29</sup>Si. Alternativement, le pourcentage massique ou le pourcentage en poids de **D<sub>4</sub>** des produits obtenus selon le procédé de la présente invention pourrait être mesuré via les chromatogrammes issues d'une analyse de chromatographie par exclusion stérique (SEC).

Ci-après on appelle produit issu de la réaction, la somme de l'organopolysiloxane linéaire **OL** et de l'organopolysiloxane cyclique **OC** à l'issue du procédé de la présente invention.

Dans un mode de réalisation, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que la teneur en organopolysiloxanes cycliques **OC** est inférieure à 2%, de préférence inférieure ou égale à 1 %, préférentiellement inférieure ou égale à 0,5% par rapport à la masse totale de produit issu de la réaction.

Dans un mode de réalisation, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que la teneur en octaméthylcyclotetrasiloxane (**D<sub>4</sub>**) est inférieure à 2%, de préférence inférieure ou égale à 1 %, préférentiellement inférieure ou égale à 0,5% par rapport à la masse totale de produit issu de la réaction.

Dans un mode de réalisation, le procédé selon l'invention est mis en œuvre dans un solvant apolaire. Le solvant peut notamment être un solvant organique de type alcane, hydrocarbure aromatique.

De préférence, le solvant est choisi parmi le n-hexane, n-heptane, le n-décane, le n-dodécane, l'isododécane, l'EXXSOL D60, le xylène, le toluène et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation, le procédé de l'invention est caractérisé en ce que le ratio massique, masse en organopolysiloxane cyclique **OC** par rapport à la masse de solvant engagée est de 1 à 500, de préférence de 1 à 100 et préférentiellement de 5 à 50

De façon avantageuse, et préférée, la réaction est mise en œuvre à une température comprise entre 50°C et 150°C, de préférence entre 50 et 100°C, plus préférentiellement entre 60 et 80°C, par exemple à 80°C.

Selon le procédé de l'invention, la durée de la réaction est comprise entre 2h et 48h, de préférence entre 8h et 36h, plus préférentiellement entre 8h et 18h.

L'homme du métier saura adapter ces paramètres selon la nature des réacteurs et des espèces mises en œuvre.

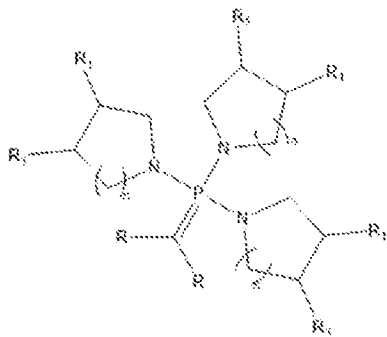
La présente demande concerne également l'organopolysiloxane linéaire **OL** obtenu selon les différents modes de réalisation du procédé de la présente invention décrits ci-avant.

La présente demande concerne également une composition pour la mise en œuvre de la méthode de la présente invention comprenant :

- au moins un organopolysiloxane cyclique **OC**,
  - un système catalytique **AI** tel que défini précédemment,
- et optionnellement un bloqueur de chaînes **C**.

La présente demande concerne également l'utilisation des organopolysiloxanes **OL** obtenus selon le procédé de la présente invention comme ingrédient pouvant être directement utilisée dans des formulations silicones variées utiles dans des domaines comme la cosmétique, les produits d'entretiens ménagers, l'automobile, l'énergie.

La présente demande concerne également les catalyseurs **A** représentés par la formule (XIV) suivante :



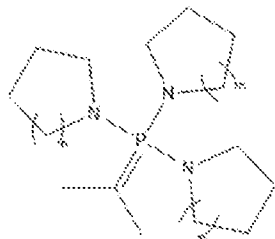
Formule XIV

dans laquelle:

- R représente une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, pouvant être reliés par un radical pour former un cycle,
- R<sub>1</sub> identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12

atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones  
et n identique ou différent est un entier naturel égal à 1, 2 ou 3.

Plus précisément, la présente invention concerne les catalyseurs **A** représentés par la formule (XV) suivante:



Formule XV

dans laquelle n est un entier naturel égal à 1 ou 2.

La présente demande concerne également l'utilisation des catalyseurs définis selon les formules (XIV et XV) comme catalyseurs de polymérisation par ouverture de cycle ou de polycondensation.

### **Exemples:**

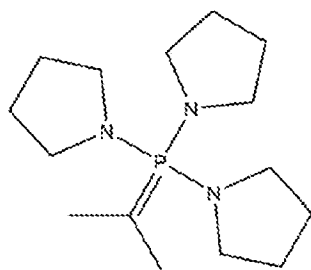
Organopolysiloxanes cycliques mis en oeuvre dans les exemples:

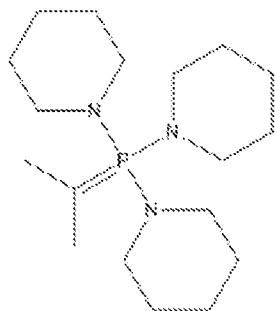
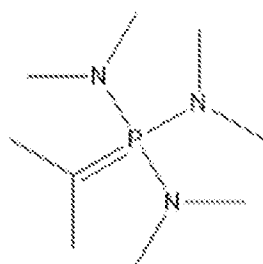
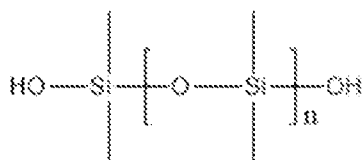
**Organopolysiloxane cyclique OC<sub>1</sub>** : hexaméthylcyclotrisiloxane (CAS 541-05-9)

**Organopolysiloxane cyclique OC<sub>2</sub>**: octaméthylcyclotétrasiloxane (CAS 556-67-2)

Catalyseurs **A** mis en oeuvre dans les exemples:

**Catalyseur A<sub>1</sub>**:



**Catalyseur A<sub>2</sub>:****Catalyseur A<sub>comp1</sub>:**Initiateurs mis en œuvre dans les exemples :Initiateur I<sub>1</sub> : alcool benzylique (CAS 100-51-6)Initiateur I<sub>2</sub> :

avec n=8

Bloqueurs de chaîne mis en œuvre dans les exemples :Bloqueurs de chaîne C<sub>1</sub> : divinyltétraméthylidisiloxane (CAS 2627-95-4).

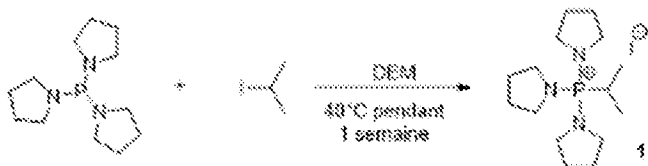
Dans le cadre des exemples décrits ci-dessous, les pourcentages massiques résiduels d'organopolysiloxanes cycliques **OC** et les pourcentages massiques d'organopolysiloxane linéaire **OL** obtenus selon le procédé de la présente invention sont mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en présence d'étalons polystyrènes dans un solvant comme le toluène à 35°C. De même, la masse moléculaire moyenne en nombre notée  $M_n$  des différents organopolysiloxanes linéaires selon la présente invention **OL** est déterminée par la même méthode de chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Dans le cadre des exemples décrits ci-dessous, on appelle pourcentage massique d'organopolysiloxanes cycliques résiduels, le pourcentage massique d'organopolysiloxane cyclique à l'issue du procédé mis en œuvre selon la présente invention.

Exemple 1 : Synthèse des catalyseurs de la présente invention A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> :

Synthèse du catalyseur A<sub>1</sub> de la présente invention :

Synthèse du composé intermédiaire 1 :



A une solution de tris(1-pyrrolidinyl)phosphine (1.00 g, 4.15 mmol) dans 30mL de diéthoxyméthane (DEM) a été ajouté du 2-iodopropane (1,06 g, 6,23 mmol) à température ambiante. La solution a été agitée à 40 °C pendant 7 jours. Un précipité blanc s'est formé, et après filtration et recristallisation dans l'acétonitrile à température ambiante, le composé 1 est obtenu sous la forme d'un solide blanc (1.45g, 85%).

Deuxième étape conduisant à l'obtention du catalyseur A<sub>1</sub> de la présente invention :

A une suspension de composé 1 dans du THF (20mL), a été ajouté à température ambiante une poudre de KHMDS (0,52g, 2.63 mmol). La solution a été agitée à température ambiante pendant 1h. La solution a été ensuite filtrée puis évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif.

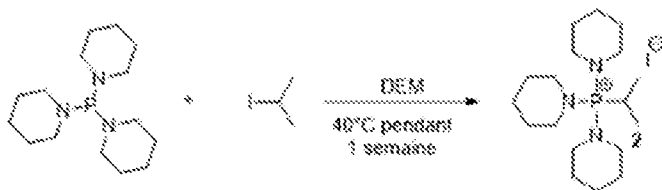
Le produit ainsi formé a été extrait deux fois à l'aide de pentane (2x15 mL). L'évaporation du pentane sous vide permet d'obtenir un liquide incolore qui est le catalyseur A<sub>1</sub> de la présente invention (0,56g, 75%).



Synthèse du catalyseur A<sub>2</sub> de la présente invention :

A une solution de tripipéridinophosphine (3.00 g, 10.59 mmol) dans 30mL de diéthoxyméthane (DEM) a été ajouté du 2-iodopropane (2.70 g, 15.88 mmol) à température ambiante. La solution a été agitée à 40 °C pendant 7 jours. Un précipité blanc s'est formé, et après filtration et recristallisation dans l'acétonitrile à température ambiante, le composé 2 est

obtenu sous la forme d'un solide blanc (3.70 g, 77.0%).



Deuxième étape conduisant à l'obtention du catalyseur A<sub>2</sub> de la présente invention :

A une suspension de composé **2** dans du THF (20mL), a été ajouté à température ambiante KH (53mg, 1.32 mmol). La solution a été agitée à température ambiante pendant 12h. La solution a été ensuite filtrée puis évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Le produit ainsi formé a été extrait deux fois à l'aide de pentane (2x10 mL). L'évaporation du pentane sous vide permet d'obtenir un liquide incolore qui est le catalyseur A<sub>2</sub> de la présente invention (0,102g, 47%).



Exemple 2 : Protocole général de mise en œuvre du procédé de la présente invention :

Le système catalytique **AI** est formé par l'association du catalyseur **A** (**A<sub>1</sub>** et **A<sub>2</sub>** par exemple) (1eq, 0,061 mmol) et de n équivalents d'initiateur **I**, (comme **I<sub>1</sub>** ou **I<sub>2</sub>** par exemple). Les tableaux ci-dessous indiquent les différents ratios molaires **I/A**. Ce système catalytique **AI** fraîchement formé comprenant une quantité de 0,025 mmol (0,5mol%) de catalyseur **A** est mélangé dans une solution contenant un organopolysiloxane cyclique **OC<sub>1</sub>** ou **OC<sub>2</sub>** (5.07mmol), et du toluène comme solvant.

Optionnellement, un bloqueur de chaînes comme **C<sub>1</sub>** est ajouté au mélange réactionnel.

Le mélange réactionnel est alors chauffé à 80°C pendant une durée de 18h.

Exemple 3a: Essais avec D4 :

Dans le cadre de cet exemple, le protocole général de l'exemple 2 a été mis en œuvre. Dans cet exemple, l'octaméthylcyclotétrasiloxane **OC<sub>2</sub>** (CAS 556-67-2) a été utilisé. Le tableau ci-dessous décrit les différents catalyseurs utilisés ainsi que les caractéristiques du produit obtenu **OL** selon le procédé de l'invention.

Numéro essai	Catalyseur A	Initiateur I	Ratio molaire I/A	M <sub>n</sub> du produit OL (g/mol)	Pourcentage massique en produit OL (%)	Pourcentage massique en OC résiduels (%)
1	A <sub>comp1</sub>	I <sub>1</sub>	5	9 182	22	78
2	A <sub>1</sub>			86 170	99.3	0.7
3	A <sub>2</sub>			64 530	83	17

On peut noter qu'en présence des catalyseurs décrits selon le procédé de l'invention A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>, on obtient plus de 80% d'organopolysiloxane linéaire OL. Particulièrement en présence du catalyseur A<sub>1</sub> où le produit OL ainsi obtenu a un taux d'organopolysiloxanes cyclique inférieur à 1%.

#### Exemple 3b : Essais avec D3

Dans le cadre de cet exemple, le protocole général de l'exemple 2 a été mis en œuvre. Dans cet exemple, l'hexaméthylcyclotrisiloxane OC<sub>1</sub> (CAS 541-05-9) a été utilisé. Le tableau ci-dessous décrit les différents catalyseurs utilisés ainsi que les caractéristiques du produit obtenu OL selon le procédé de l'invention.

Numéro essai	Catalyseur A	Initiateur I	Ratio molaire I/A	M <sub>n</sub> du produit OL (g/mol)	Pourcentage massique en produit OL (%)	Pourcentage massique OC résiduels (%)
1	A <sub>1</sub>	I <sub>1</sub>	5	75 880	99.7	0.3
2		I <sub>2</sub>		101 410	99.3	0.7
3	A <sub>2</sub>	I <sub>1</sub>		63 634	95	5
4		I <sub>2</sub>		110 329	97.4	2.6

On peut noter qu'en présence des catalyseurs décrits selon le procédé de l'invention A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>, on obtient plus de 95% d'organopolysiloxane linéaire OL. Particulièrement en présence du catalyseur A<sub>1</sub> où le produit OL est obtenu avec un taux d'organopolysiloxanes cycliques résiduels inférieur à 1%.

#### Exemple 4 : Essais avec D4, influence ratio molaire I/A :

Dans le cadre de cet exemple, le protocole général de l'exemple 2 a été mis en œuvre. Dans cet exemple, l'octaméthylcyclotétrasiloxane OC<sub>2</sub> (CAS 556-67-2) a été utilisé. Le tableau ci-dessous décrit les différents ratios molaires utilisés ainsi que les caractéristiques du produit obtenu OL selon le procédé de l'invention.

Numéro essai	Catalyseur A	Initiateur I	Ratio molaire I/A	M <sub>n</sub> du produit OL (g/mol)	Pourcentage massique en produit OL (%)	Pourcentage massique OC résiduels (%)
1	A <sub>1</sub>	I <sub>1</sub>	3	118 870	99	1
2			5	86 170	99.3	0.7
3			10	32 310	99.4	0.6

On peut observer que le ratio molaire I/A a une influence sur la masse moléculaire en nombre du produit OL obtenu par le procédé de la présente invention. A l'aide des informations divulguées dans la présente invention, l'Homme du Métier saura adapter ces paramètres pour obtenir à l'aide du procédé de la présente invention un organopolysiloxane OL avec la masse moléculaire moyenne en nombre M<sub>n</sub> souhaitée tout en maîtrisant la teneur en cycliques.

Exemple 5a : Essais avec D4, influence ratio C/A

Dans le cadre de cet exemple, le protocole général de l'exemple 2 a été mis en œuvre. Dans cet exemple, l'octaméthylcyclotétrasiloxane OC<sub>2</sub> (CAS 556-67-2) a été utilisé. Le tableau ci-dessous mentionne le ratio molaire du bloqueur de chaîne utilisé par rapport à la quantité molaire de catalyseur A utilisé ainsi que les caractéristiques du produit obtenu OL selon le procédé de l'invention. Dans le cadre de cet exemple, le ratio molaire I/A est de 5.

Numéro essai	Catalyseur A	Initiateur I	Ratio molaire C/A	Bloqueur de chaînes C	M <sub>n</sub> du produit OL (g/mol)	Pourcentage massique en produit OL (%)	Pourcentage massique OC résiduels (%)
1	A <sub>1</sub>	I <sub>1</sub>	0	C <sub>1</sub>	86 170	99.3	0.7
2			2,5		20 830	99.7	0.3
3			5		10 910	99.6	0.4
4			7,5		7 470	99.2	0.8
5			10		5 244	99.6	0.4

Ces différents essais démontrent le contrôle de la masse moléculaire moyenne en nombre (M<sub>n</sub>) de l'organopolysiloxane OL selon le procédé de l'invention. La variation de la quantité de matière du bloqueur de chaîne C influe sur la masse moléculaire du produit obtenu selon le procédé de la présente invention.

Par ailleurs, on peut noter que le produit obtenu selon le procédé de l'invention a un pourcentage massique en organopolysiloxane cyclique très faible (inférieur à 1% en masse par rapport à la masse totale de l'organopolysiloxane **OL** obtenu).

Exemple 5b : Essai D4, influence ratio C/A

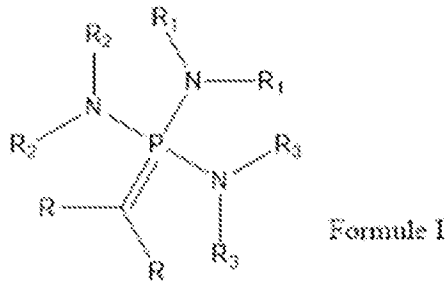
Dans le cadre de cet exemple, le protocole général de l'exemple 2 a été mis en œuvre. Dans cet exemple, l'octaméthylcyclotétrasiloxane **OC<sub>2</sub>** (CAS 556-67-2) a été utilisé. Le tableau ci-dessous mentionne le ratio molaire du bloqueur de chaîne utilisé par rapport à la quantité molaire de catalyseur **A** utilisé ainsi que les caractéristiques du produit obtenu **OL** selon le procédé de l'invention. Dans cet exemple spécifique, la quantité de catalyseur **A** mise en œuvre est de 1,00mol% par rapport à la quantité d' **OC<sub>2</sub>** mise en jeu contrairement aux autres exemples. Dans le cadre de cet exemple, le ratio molaire **I/A** est de 5.

Numéro essai	Catalyseur <b>A</b>	Initiateur <b>I</b>	Ratio molaire <b>C/A</b>	Bloqueur de chaînes <b>C</b>	M <sub>n</sub> du produit <b>OL</b> (g/mol)	Pourcentage massique en produit <b>OL</b> (%)	Pourcentage massique <b>OC résiduels</b> (%)
1	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>I<sub>2</sub></b>	0	<b>C<sub>1</sub></b>	44393	99.8	0.2
2			2,5		10 864	99.4	0.6
3			5		5 649	99.3	0.7

On peut tirer les mêmes conclusions de ces résultats que ceux obtenus précédemment dans l'exemple 5a).

## REVENDICATIONS

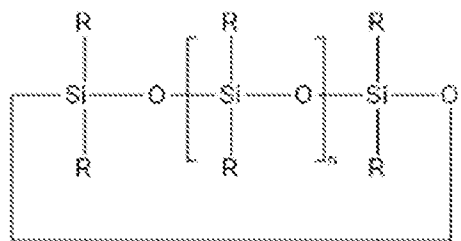
**[Revendication 1]** Méthode de préparation d'organopolysiloxanes linéaires **OL** par une réaction de polymérisation par ouverture de cycle, d'au moins un organopolysiloxane cyclique **OC**, en présence d'un système catalytique **AI** comprenant :  
-au moins un catalyseur **A** de formule (I) :



dans laquelle :

- R identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, pouvant être reliés ensemble pour former un cycle,
  - R<sub>1</sub> identiques ou différents représentent une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, ou bien les deux groupements R<sub>1</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés une amine hétérocyclique de 5 à 10 atomes,
  - R<sub>2</sub> identiques ou différents représentent une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, ou bien les deux groupements R<sub>2</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés une amine hétérocyclique de 5 à 10 atomes,
  - R<sub>3</sub> identiques ou différents représentent une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, ou bien les deux groupements R<sub>3</sub> forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés une amine hétérocyclique de 5 à 10 atomes, et avec la condition que l'atome de phosphore ait au moins une amine hétérocyclique comme substituant,
- et au moins un initiateur **I** choisi parmi les alcools et leurs dérivés, les silanols et leurs dérivés, ou leurs mélanges.

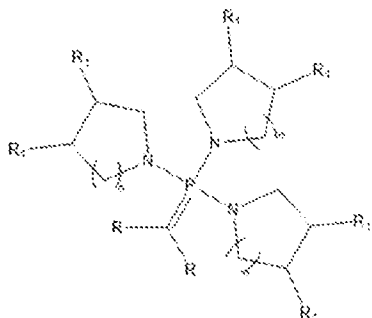
**[Revendication 2]** Méthode selon la revendication 1 dans laquelle, l'organopolysiloxane cyclique **OC** est représenté par la formule (II) :



Formule II

dans laquelle, R identique ou différent est un radical représentant un hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, un groupe alcényle de 1 à 6 atomes de carbones, ou un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> ; et n représente un entier naturel compris entre 1 et 2.

**[Revendication 3]** Méthode selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le catalyseur A est représenté par la formule (V) suivante:



Formule V

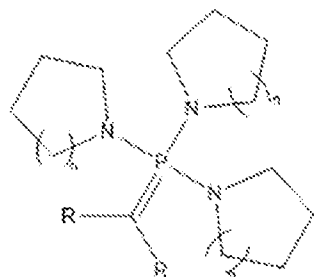
dans laquelle:

-R identiques ou différents représente un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, pouvant être reliés par un radical pour former un cycle,

-R<sub>1</sub> identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones

et n identique ou différent est un entier naturel égal à 1, 2 ou 3.

**[Revendication 4]** Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le catalyseur A est représenté par la formule (VI) suivante:



Formule VI

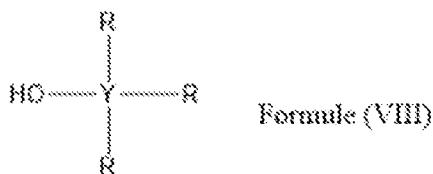
dans laquelle :

-R identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, pouvant être reliés par un radical pour former un cycle,

et n identique ou différent est un entier naturel égal à 1 ou 2.

**[Revendication 5]** Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ratio molaire de catalyseur A par rapport à l'organopolysiloxane cyclique OC est compris de 0,005% à 2%, de préférence de 0,01 à 2%, préférentiellement de 0,05 à 1%, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 1%.

**[Revendication 6]** Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'initiateur I est choisi parmi les composés de formule (VIII):



dans laquelle :

Y représente un atome de carbone ou un atome de silicium ;

R est identique ou différent et représente :

- un atome d'hydrogène,
- un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones,
- un groupe alcényle de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupe aryle de 6 à 10 atomes de carbones, de préférence phényle,
- un groupe siloxyle ayant au moins 5 motifs, de préférence au moins 10 motifs de formule  $R^1_c SiO_{(4-c)/2}$

dans laquelle

$R^1$  identique ou différent, représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle ; un groupe aryle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, de préférence phényle; et c = 0, 1 ou 2 et ; lorsque ledit radical R est différent d'un atome d'hydrogène, le radical R peut être substitué ou non par une chaîne alkyle, alcényle de 1 à 6 atomes de carbones, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone ou un hétéroatome comme l'oxygène, le soufre ou l'azote.



polymérisation est de 2 à 2000, de préférence de 4 à 1000, préférentiellement de 4 à 500 et encore plus préférentiellement de 10 à 100

**[Revendication 13]** Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'organopolysiloxane linéaire **OL** est caractérisé en ce que sa masse moléculaire moyenne en masse  $M_w$  est de 500 à 150 000 g/mol, de préférence de 1 000 à 150 000 g/mol, préférentiellement de 1 000 à 100 000 g/mol et encore plus préférentiellement de 5 000 à 30 000 g/mol.

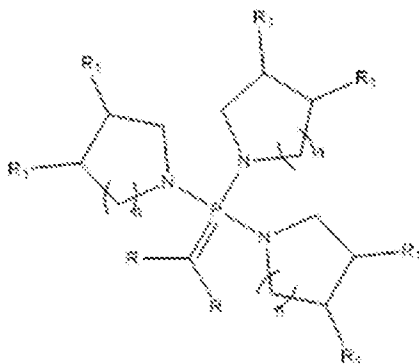
**[Revendication 14]** Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en organopolysiloxanes cycliques **OC** est inférieure à 2%, de préférence inférieure ou égale à 1 %, préférentiellement inférieure ou égale à 0,5% par rapport à la masse totale de produit issu de la réaction.

**[Revendication 15]** Composition pour la mise en oeuvre de la méthode définie selon les revendications 1 à 14 comprenant :

- au moins un organopolysiloxane cyclique **OC**,
  - un système catalytique **AI** tel que défini selon la revendication 1,
- et optionnellement un bloqueur de chaînes **C**.

**[Revendication 16]** Utilisation des organopolysiloxanes linéaires **OL** obtenus selon l'une des revendications 1 à 14 comme composé pouvant être directement utilisé dans des formulations silicones variées utiles dans des domaines comme la cosmétique, les produits d'entretiens ménagers, l'automobile, l'énergie.

**[Revendication 17]** Catalyseurs **A** représentés par la formule (XIV) suivante :



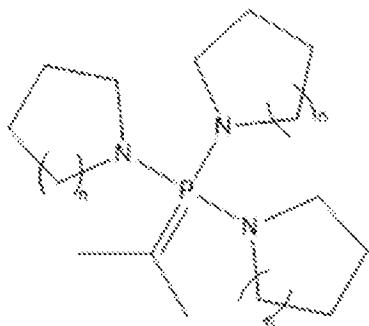
Formule XIV

dans laquelle:

- R identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones, pouvant être reliés ensemble pour former un cycle,

-R<sub>1</sub> identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, de préférence 1 à 8 atomes de carbones  
et n identique ou différent est un entier naturel égal à 1, 2 ou 3.

**[Revendication 18]** Catalyseurs A selon la revendication 17, représentés par la formule (XV) suivante :



Formule XV

dans laquelle n est un entier naturel égal à 1 ou 2.

**[Revendication 19]** Utilisation des catalyseurs A définis selon les revendications 17 et 18 comme catalyseurs de polymérisation par ouverture de cycle ou de polycondensation.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/FR2024/000037**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 77/04</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/16</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/5399</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/5415</i> (2006.01)i; <i>C08L 83/04</i> (2006.01)i; <i>C07F 9/535</i> (2006.01)i; <i>C07F 9/54</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G; C08K; C08L; C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1008610 A2 (DOW CORNING [US]) 14 June 2000 (2000-06-14) page 2, paragraph 3-4 page 3, paragraph 8-10 example 4	1-19
A	US 2005080215 A1 (BACEIREDO ANTOIRE [FR] ET AL) 14 April 2005 (2005-04-14) page 3, paragraph 41-46 page 4, paragraph 75 - page 5, paragraph 78 page 7, paragraph 112-115 and 120-124 example 1	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>17 July 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>29 July 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands (Kingdom of the)</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Denis, Cécile</b>  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/FR2024/000037**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	1008610	A2	14 June 2000	AT	E226967	T1	15 November 2002
				BR	9905805	A	08 August 2000
				CN	1256283	A	14 June 2000
				DE	69903705	T2	03 July 2003
				EP	1008610	A2	14 June 2000
				JP	4787393	B2	05 October 2011
				JP	2000204161	A	25 July 2000
				KR	20000048035	A	25 July 2000
				US	6284859	B1	04 September 2001
-----							
US	2005080215	A1	14 April 2005	AU	2002364993	A1	09 July 2003
				CA	2468863	A1	03 July 2003
				EP	1453887	A1	08 September 2004
				FR	2833602	A1	20 June 2003
				JP	2005526150	A	02 September 2005
				US	2005080215	A1	14 April 2005
				WO	03054058	A1	03 July 2003
-----							

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2024/000037

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

INV. C08G77/04 C08G77/16 C08K5/5399 C08K5/5415 C08L83/04  
 C07F9/535 C07F9/54

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C08G C08K C08L C07F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 008 610 A2 (DOW CORNING [US]) 14 juin 2000 (2000-06-14) page 2, alinéa 3-4 page 3, alinéa 8-10 exemple 4 -----	1 - 19
A	US 2005/080215 A1 (BACEIREDO ANTOIRE [FR] ET AL) 14 avril 2005 (2005-04-14) page 3, alinéa 41-46 page 4, alinéa 75 - page 5, alinéa 78 page 7, alinéa 112-115 and 120-124 exemple 1 -----	1 - 19

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 juillet 2024

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/07/2024

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Denis, Cécile

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2024/000037

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 1008610	A2	14-06-2000	AT	E226967	T1	15-11-2002
			BR	9905805	A	08-08-2000
			CN	1256283	A	14-06-2000
			DE	69903705	T2	03-07-2003
			EP	1008610	A2	14-06-2000
			JP	4787393	B2	05-10-2011
			JP	2000204161	A	25-07-2000
			KR	20000048035	A	25-07-2000
			US	6284859	B1	04-09-2001
			-----			
US 2005080215	A1	14-04-2005	AU	2002364993	A1	09-07-2003
			CA	2468863	A1	03-07-2003
			EP	1453887	A1	08-09-2004
			FR	2833602	A1	20-06-2003
			JP	2005526150	A	02-09-2005
			US	2005080215	A1	14-04-2005
			WO	03054058	A1	03-07-2003
			-----			