

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :

2 919 295

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

21 N° d'enregistrement national :

07 56727

51 Int Cl⁸ : C 08 G 18/20 (2006.01), C 08 G 18/16, 18/32, 18/48,
18/72, B 01 J 27/14, 27/24, C 08 L 75/04, C 09 D 175/04

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 25.07.07.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.01.09 Bulletin 09/05.

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) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée — FR et CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) — FR.

72 Inventeur(s) : MIGNANI GERARD, DESTARAC
MATHIAS, TATON DANIEL, GNANOU YVES, BACEI-
REDO ANTOINE, KATO TSUYOSHI, BONNETTE
FABIEN et SIVASANKARAPILLAI GOPAKUMAR.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

54 SYNTHÈSE D'URETHANES ET DE POLYURETHANES CATALYSEES PAR DES CARBÈNES.

57 La présente invention concerne un procédé de prépa-
ration d'un composé comprenant au moins un groupe uré-
thane -HN-C(=O)-O-, ledit procédé comprenant une étape
(E) dans laquelle on fait réagir un composé (I) comprenant
au moins une fonction isocyanate -N=C=O avec un compo-
sé organique (II) porteur d'au moins un groupement hy-
droxyle -OH, cette réaction étant effectuée en présence
d'un carbène (III) utilisé à titre de catalyseur.

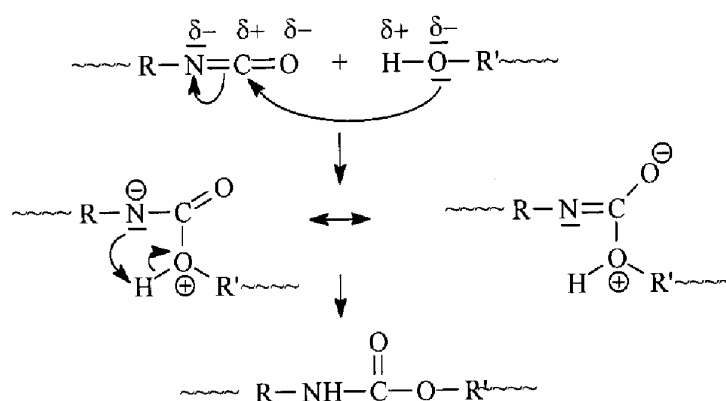
FR 2 919 295 - A1



Synthèses d'uréthanes et de polyuréthanes catalysées par des carbènes

La présente invention a trait à un procédé de préparation de composés porteurs d'au moins une fonction uréthane, par réaction de composés porteurs de fonctions isocyanate et de composés porteurs de groupes hydroxyle, ce procédé étant tout particulièrement adapté à la synthèses de polyuréthanes.

La formation d'une fonction uréthane (fonction divalente de formule $\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$, dite également fonction carbamate), par réaction entre un groupe hydroxyle ($-\text{OH}$) et une fonction isocyanate ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) est une réaction bien connue, qui a fait l'objet de nombreuse publications. Il est généralement admis qu'elle met en œuvre le mécanisme de formation ci-dessous :



En mettant en œuvre des composés porteurs d'au moins deux groupes isocyanate et des composés porteurs d'au moins deux groupe hydroxyle dans la réaction ci-dessus, on effectue une polymérisation conduisant à des polyuréthanes comprenant un enchaînement d'unités de type $[-\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-]$.

Les réactions précitées de formation de fonctions uréthane sont certes généralement quantitatives, voire totales, et ce le plus souvent dès la température ambiante, en particulier lorsqu'on utilise des alcools primaires ou secondaires à titre de composés hydroxylés (et tout particulièrement lorsqu'on emploie des alcools primaires). Néanmoins, il est en général préconisé de catalyser ces réactions, et tout particulièrement lorsqu'il s'agit de réactions de formation de polyuréthanes.

La catalyse de la réaction vise notamment à minimiser les réactions parasites susceptibles d'engendrer des sous-produits indésirables. En effet, la fonction isocyanate, très réactive, réagit très facilement non seulement avec les groupes -OH, mais également avec toutes les espèces nucléophiles porteuses de protons labiles présentes dans le milieu réactionnel. En particulier, les fonctions isocyanate sont susceptibles de réagir avec l'eau pour former un acide carbamique instable, se dégradant en amine. L'amine ainsi formée peut elle-même réagir par la suite avec un autre groupe isocyanate, pour former une urée, qui, à son tour, peut s'additionner sur un autre groupe isocyanate pour former un biuret.

Pour catalyser des réactions de formation de fonctions uréthane, et notamment des réactions de synthèse de polyuréthane, il a notamment été proposé l'emploi de catalyseurs organométalliques, en particulier des composés organométalliques à base de métaux tels que l'étain, comme ceux décrits par exemple dans "*Waterborne & Solvent Based Surface Coatings and their Applications*", ISBN 0471 078868, Volume III: *Polyurethanes*, P.Ardaud, E.Charrière-Perroud, C.Varron, édité par P.Thomas, et publié en 1998 par SITA Technology Ltd. ,ou bien encore dans l'article "*Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*" de *Progress in Polymer Science*, Volume 32, Issue 3, pages 352-418 D.K. Chattopadhyay and K.V.S.N. Raju (mars 2007).

Ces catalyseurs à base de métaux de type étain ne s'avèrent pas satisfaisants, et ce tout particulièrement lorsqu'on souhaite catalyser une réaction de synthèse de polyuréthanes. En effet, ces catalyseurs présentent une toxicité élevée, qui implique une gestion contrôlée de leur manipulation, notamment pour éviter un impact négatif sur l'environnement.

Par ailleurs, les métaux de ces catalyseurs sont également susceptibles de polluer les uréthanes synthétisés, ce qui s'avère tout particulièrement problématique dans la cas où on synthétise des compositions polymères, où les métaux tendent à se retrouver piégés de façon relativement irréversible, compromettant ainsi nombre des applications potentielles des compositions polymères obtenues.

Un but de la présente invention est de fournir un nouveau moyen de catalyser la réaction précitée de formation d'une fonction uréthane, permettant notamment de catalyser efficacement une réaction de synthèse de polyuréthane, mais en évitant les problèmes liés à la mise en œuvre de catalyseurs à base de métaux tels que l'étain.

A cet effet, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un composé comprenant au moins un groupe uréthane -HN-C(=O)-O , ledit procédé comprenant une étape (E) dans laquelle on fait réagir un composé (I) comprenant au moins une fonction isocyanate -N=C=O (également désignée par -NCO dans la suite de la description) avec un composé organique (II) porteur d'au moins un groupement hydroxyle -OH , cette réaction étant effectuée en présence d'un carbène (III) utilisé à titre de catalyseur.

L'invention vise également, selon un autre aspect, l'utilisation d'un carbène à titre de catalyseur de la réaction d'un composé (I) comprenant au moins une fonction isocyanate -N=C=O avec un composé organique (II) porteur d'au moins un groupement hydroxyle -OH , pour former un composé comprenant au moins un groupe uréthane -HN-C(=O)-O .

L'invention a également pour objet un kit pour la préparation d'un composé comprenant au moins un groupe uréthane -HN-C(=O)-O , ledit kit incluant :

- un composé (I) comprenant au moins une fonction isocyanate -N=C=O , contenu dans un premier récipient ;
- un composé organique (II) porteur d'au moins un groupement hydroxyle -OH , séparé du composé (I), contenu dans un deuxième récipient, distinct du premier récipient, ledit composé (II) étant isolé du composé (I) ;
- un carbène contenu dans un récipient, qui peut être le premier récipient, le deuxième récipient, ou bien encore un troisième récipient distinct des deux autres.

Ce kit peut être utilisé pour la mise en œuvre de l'étape (E), en mélangeant ensemble les contenus des récipients du kit.

Selon un mode de réalisation possible, le kit inclut :

- un premier récipient (R1) contenant un composé (I) comprenant au moins une fonction isocyanate $-N=C=O$ en association avec un carbène;
- un deuxième récipient (R2) contenant un composé organique (II) porteur d'au moins un groupement hydroxyle $-OH$, séparé du composé (I).

Alternativement, selon un autre mode de réalisation possible, le kit peut comprendre :

- un premier récipient (R1') contenant un composé (I) comprenant au moins une fonction isocyanate $-N=C=O$;
- un deuxième récipient (R2') contenant un composé organique (II) porteur d'au moins un groupement hydroxyle $-OH$ en association avec un carbène, ledit composé (II) étant séparé du composé (I).

Au sens de la présente description, le terme "*carbène*" désigne une espèce chimique, généralement neutre électriquement, comprenant un carbone divalent qui comporte deux électrons non liants, ces deux électrons non liants étant de préférence sous forme appariée (singulet), mais pouvant également être sous forme non appariée (triplet). Le plus souvent, un carbène au sens de l'invention est un carbène au sens le plus usuel du terme, à savoir une espèce comprenant 6 électrons de valence, et non chargée électriquement. Toutefois, au sens où elle est employée ici, la notion de carbène englobe également, des composés du type précité où le carbone divalent est porteur d'un doublet électronique supplémentaire ou bien engagé dans une liaison délocalisée et/ou dans lequel le carbone divalent est porteur d'une charge électrique (typiquement une charge négative éventuellement délocalisée).

Dans le cadre de la présente invention, les inventeurs ont maintenant mis en évidence qu'un carbène tel que défini ci-dessus assure une catalyse efficace de la réaction d'un groupe isocyanate avec un groupement hydroxyle. Sans vouloir être lié de façon rigide à une théorie particulière, les résultats des inventeurs indiquent que le carbène semble activer de façon particulièrement

efficace la réactivité de la fonction carbonyle de l'isocyanate, le carbène exaltant vraisemblablement le caractère électrophile du carbone.

Outre le fait qu'il ne présente pas la toxicité des catalyseurs organométalliques à base d'étain, le carbène utilisé selon l'invention présente en
5 outre l'avantage de permettre une catalyse à basse température, par exemple à température ambiante, le carbène ne nécessitant pas, en général, une activation thermique. Ainsi, l'étape (E) du procédé de l'invention peut, de façon générale, être conduite à une température allant de 10 à 80°C, cette température étant, en règle générale, inférieure ou égale à 70°C, et le plus souvent inférieure ou égale à
10 60°C. Typiquement, l'étape (E) est conduite à une température allant de 15 à 60°C, par exemple aux alentours de 40 à 50°C.

Le procédé de l'invention peut avantageusement être mis en œuvre pour la préparation de polyuréthanes.

Dans ce cadre, selon un premier mode de réalisation bien adapté, l'étape
15 (E) du procédé de l'invention met en œuvre :

- des composés (I) comprenant au moins un composé porteur d'au moins deux groupe isocyanate NCO (éventuellement en mélange avec des composés (I) porteurs d'une seule fonction isocyanate), et
- des composés (II) comprenant au moins un composé porteur d'au moins deux
20 groupes hydroxyle -OH (éventuellement en mélange avec des composés (I) porteurs d'une seule fonction -OH).

Selon ce premier mode de réalisation, dans l'étape (E), on peut par exemple faire réagir des composés (I) porteurs d'au moins deux groupes isocyanate -NCO avec des composés (II) porteurs porteur d'au moins deux
25 groupes hydroxyle -OH.

Selon un deuxième mode de réalisation, plus spécifique, la préparation de polyuréthanes selon l'invention peut être effectuée en conduisant l'étape (E) en utilisant à titre de composés (I) et (II) un seul type de composé, dit ci-après composé (I/II), qui est porteur à la fois d'au moins un groupe NCO et d'au moins

un groupe OH. Le composé (I/II) mis en œuvre selon cette variante n'est en général pas stockable en l'état, les fonctions NCO et OH étant le plus souvent susceptible de réagir entre elles. De ce fait, lorsqu'on met en œuvre des composés (I/II) dans le procédé de l'invention, ils sont de préférence formé *in situ* à partir de précurseurs, par exemple des précurseurs comprenant des fonctions – OH et une fonction –NCO sous forme protégée (par exemple une fonction –NCO protégée par un phénol ou une oxime, les composés de formule (I/II) étant alors formés par activation thermique, qui conduit à la déprotection de la fonction – NCO).

Selon ce deuxième mode de réalisation très spécifique, on obtient une polymérisation par addition des composés (I/II) les uns sur les autres, ce qui conduit également à des polymères de type polyuréthanes. Les polyuréthanes obtenus en mettant en œuvre les composés spécifiques (I/II) précités ont néanmoins une structure particulière, distincte de celles des polyuréthanes de la variante précédente : il présentent en effet des enchaînement uréthanes tous orientés dans un même sens (de type $\text{---O-C(=O)-NH---O-C(=O)-NH---}$), au lieu des enchaînements tête-bêche usuellement observés dans les polyuréthanes (de type $\text{---O-C(=O)-NH---NH-C(=O)-O---}$)

Les inventeurs ont par ailleurs mis en évidence que, lorsqu'il est mis en œuvre pour la préparation de polymères polyuréthanes, le procédé de l'invention permet de conduire sélectivement soit à des polyuréthanes de type solubilisables (ayant généralement une structure linéaires ou très légèrement ramifiée), soit à des polyuréthanes de type insolubilisable (qui ont eux une structure tridimensionnelle complexe, réticulée ou gélifiée).

Par "*polyuréthane solubilisable*", on entend ici un polymère capable de conduire à une solution monophasique (généralement transparente), lorsqu'il est introduit dans un solvant approprié, la viscosité de cette solution étant ajustable en fonction de la quantité de solvant employée. Un polymère solubilisable de ce type a en général une structure de type linéaire, à savoir une structure essentiellement monodimensionnelle, essentiellement constitué par un enchaînement linéaire d'unités monomères divalentes liées entre elles par des fonctions uréthanes.

Néanmoins, certains polymères solubles peuvent présenter un faible degré de ramification, la ramification ne nuisant pas nécessairement au caractère soluble du polymère.

5 A l'inverse, un "*polyuréthane insolubilisable*" désigne un polymère insoluble dans tout solvant, comprenant généralement un enchaînement d'unités monomères au moins en partie trivalentes, liées entre elles par des fonctions uréthanes et se présentant le plus souvent sous la forme de compositions de structure complexe, typiquement gélifiées et/ou réticulées, ce qui leur confère leur caractère insoluble.

10 L'accès à des polyuréthanes linéaires ou, au contraire, à structure tridimensionnelle peut être contrôlé selon l'invention par un choix adapté de paramètres de mise en œuvre de l'étape (E) du procédé, incluant en particulier le degré de fonctionnalisation des monomères, l'ordre d'addition des composés (I), (II) et (III) dans le milieu réactionnel, et, dans certains cas, la quantité de carbène
15 introduite et éventuellement la température.

Plus précisément, en fonction de la nature du polymère dont la synthèse est recherchée, on met préférentiellement en œuvre le procédé de l'invention dans les conditions suivantes :

▪ lorsqu'on souhaite synthétiser des polyuréthanes solubilisables :

20 Bien que cela ne soit pas systématiquement requis, il est préconisé dans ce cadre d'employer dans l'étape (E) du procédé des composés difonctionnels à titre de composés (I) et (II), éventuellement en association avec des composés monofonctionnels, mais à l'exclusion de composés porteurs de plus de deux fonctions -OH et/ou -NCO au sein d'une même molécule. En d'autres termes, au
25 sein du milieu de l'étape (E), dans chacun des composés présents, la somme du nombre de fonctions -NCO et du nombre de fonctions -OH est de préférence au plus égal à 2. A cet effet, on utilise le plus souvent des composés (I) porteurs d'exactly 2 groupes isocyanate qu'on fait réagir avec des composés porteurs d'exactly 2 groupes -hydroxyle. On peut alternativement employer, selon un
30 mode plus particulier, un seul type de monomères à titre de composés (I) et (II), à savoir des composés porteur à la fois d'une seule fonction -NCO et d'une seule fonction -OH.

Selon un mode de réalisation avantageux pour synthétiser des polyuréthanes de type solubilisable, on emploie des composés difonctionnels à titre de composés (I) et (II), éventuellement en association avec des composés monofonctionnels, et l'étape (E) comprend l'addition des composés (I) dans un pied de cuve, ce pied de cuve contenant :

- les composés (II) porteur de groupes hydroxyle -OH ; et
- un carbène (III).

Dans le cadre plus spécifique de l'utilisation de composés (I) aromatiques (comme dans le toluène diisocyanate, par exemple), les inventeurs ont par ailleurs constaté que, notamment pour éviter des phénomènes de réticulation et/ou de gélification, il est en outre préférable de conduire le procédé dans des conditions spécifiques, parmi lesquelles on peut citer les deux variantes préférentielles, non limitatives, décrites ci-dessous :

- Première Variante utile pour des composés (I) aromatiques :
ordre d'addition des composés de type (II)+(III), puis (I)
avec contrôle de la quantité de catalyseur introduite

Selon cette première variante permettant l'accès à des polyuréthanes solubilisables à partir de composés (I) aromatiques, l'étape (E) du procédé comprend l'addition d'un composé (I) aromatique comportant exactement deux groupes isocyanate -NCO, dans un pied de cuve où on a préalablement mélangé un composé (II) comportant exactement deux groupe hydroxyle -OH avec un carbène (III), le ratio molaire carbène/NCO de la quantité totale de carbène introduite rapporté à la quantité totale de fonctions isocyanate -NCO introduite étant inférieur à 0,002, avantageusement inférieur à 0,0015, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,001 (par exemple entre 0,0001 et 0,001).

Dans le cadre de cette première variante, il s'avère nécessaire d'utiliser une quantité limitée de catalyseur carbène. Les inventeurs ont en effet constaté que, selon cette variante du procédé, une quantité trop importante de catalyseur induit une gélification du milieu réactionnel, qui est

vraisemblablement due à une réticulation des fonctions isocyanate, cette gélification s'avérant en outre d'autant plus rapide que le ratio carbène/NCO précité augmente. Le ratio carbène/NCO limite pour lequel on commence à observer une gélification dépend bien entendu de la nature exacte des composés (I) et (II) employés. Néanmoins, dans la plupart des cas, on évite la gélification en se plaçant dans les gammes préférentielles de ratio molaire carbène /NCO indiquées ci-dessus, et ce tout particulièrement lorsque ce ratio est inférieur à 0,0015.

Par ailleurs, toujours pour éviter le phénomène de gélification du milieu, il est préférable, selon cette variante particulière du procédé, de conduire l'étape (E) à faible température, de préférence à moins de 40°C, plus préférentiellement à moins de 30°C typiquement entre 15 et 25°C.

Selon cette première variante, les composés (I) aromatiques comportant exactement deux groupes isocyanate et (II) comportant exactement deux groupe hydroxyle peuvent éventuellement être utilisés en association avec des composés monofonctionnels (en particulier des monoalcools), mais il est exclu selon cette variante d'employer des composés porteurs de plus de deux fonctions -OH et/ou -NCO au sein d'une même molécule. Selon un mode de réalisation particulier de la première variante, on emploie uniquement des composés (I) aromatiques comportant exactement deux groupes isocyanate et des composés (II) comportant exactement deux groupe hydroxyle, à l'exclusion d'autres composés porteurs de fonctions hydroxyle et/ou isocyanate.

- Deuxième Variante utile pour des composés (I) aromatiques:

Ordre d'addition des composés de type d'abord (I) +(II), puis (III)

Selon cette deuxième variante permettant l'accès à des polyuréthanes solubilisables à partir de composés (I) aromatiques, le procédé de l'invention comprend une étape (E⁰) préalable à l'étape (E), dans laquelle on fait réagir des composés (I) aromatiques ayant exactement deux groupes isocyanate -NCO et des composés (II) ayant exactement deux groupes hydroxyle -OH, en l'absence de carbène (III) (et, le plus souvent sinon systématiquement, en l'absence de tout catalyseur), l'étape (E) étant ensuite conduite en ajoutant au

milieu obtenu à l'issue de l'étape (E^0) le carbène (III), avec éventuellement une addition conjointe de composés (I) et/ou (II) additionnels, identiques ou différents de ceux mis en œuvre dans l'étape (E^0).

5 Dans l'étape (E^0) de cette deuxième variante spécifique, on forme généralement des prépolymères (PNCO) porteurs de deux groupes isocyanate terminaux et/ou des prépolymères (POH) porteurs de deux groupes hydroxyle terminaux. Les prépolymères PNCO sont à même de jouer le rôle de composés diisocyanatés dans l'étape (E), au même titre que les composés (I). De même, les prépolymères POH sont à même de jouer le rôle de composés dihydroxylés
10 dans l'étape (E) au même titre que les composés (II).

Les inventeurs ont maintenant mis en évidence qu'en employant les conditions particulières de la deuxième variante, on arrive à inhiber le phénomène de gélification.

15 Dans le cadre de cette deuxième variante, il s'avère souvent avantageux de conduire l'étape (E) avec un ratio molaire carbène/NCO de la quantité totale de carbène introduite rapporté à la quantité totale de fonctions isocyanate -NCO introduite inférieur à 0,05, avantageusement inférieur à 0,02, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,01, par exemple entre 0,001 et 0,01.

20 Par ailleurs, il se révèle souvent avantageux de conduire les étapes (E^0) et (E) de cette deuxième variante à une température inférieure ou égale à 60°C, de préférence à moins de 50°C, plus préférentiellement encore à moins de 30°C, par exemple entre 15 et 30°C.

25 Là encore, les composés (I) aromatiques comportant exactement deux groupes isocyanate et (II) comportant exactement deux groupe hydroxyle peuvent éventuellement être utilisés en association avec des composés monofonctionnels (en particulier des monoalcools), mais il est exclu selon cette variante d'employer des composés porteurs de plus de deux fonctions -OH et/ou -NCO au sein d'une même molécule. Selon un mode de réalisation particulier de la deuxième variante, on emploie uniquement des composés (I)
30 aromatiques comportant exactement deux groupes isocyanate et des composés (II) comportant exactement deux groupe hydroxyle, à l'exclusion d'autres composés porteurs de fonctions hydroxyle et/ou isocyanate.

La synthèse de polyuréthanes solubilisables selon l'invention, notamment au moyen des variantes préférentielles décrites ci-dessus, peut avantageusement être employée pour la préparation de polyuréthanes thermoplastiques, par exemple des polyuréthanes thermoplastiques comprenant des alternances d'unités monomères rigides et d'unités monomères souples.

Plus spécifiquement, la variante précitée, mettant en œuvre la succession d'étapes (E^0) et (E) peut avantageusement être mise en œuvre pour synthétiser des polyuréthanes linéaires ayant une structure séquencée (copolymère de type "à blocs"). A cet effet, dans l'étape (E^0), on met typiquement en œuvre les composés (I) et (II) avec un ratio molaire NCO/OH, correspondant au nombre de groupes isocyanate introduits rapporté au nombre de groupes hydroxyle introduits, supérieur à 1 (par exemple avec un ratio molaire NCO/OH entre 0,8 et 1,2), et, dans l'étape (E) on ajoute des composés dihydroxylés (II) distincts de ceux de l'étape (E^0). Dans ces conditions, on crée schématiquement, dans l'étape (E^0), des "cœurs" polymères sur lesquels on greffe dans l'étape (E) des chaînes polymères ("bras terminaux" ou "liens inter-cœurs") de nature chimique différente de celle des cœurs.

▪ lorsqu'on souhaite des polyuréthanes insolubilisables

20

Une solution simple pour parvenir à ce résultat consiste à utiliser, dans l'étape (E) du procédé :

- des composés (I) incluant des composés polyfonctionnels comprenant au moins 3 groupements isocyanate –NCO (éventuellement en association avec des composés ne présentant qu'un ou deux groupements –NCO) ; et/ou
- des composés (II) incluant des composés polyfonctionnels comprenant au moins 3 groupements –OH (éventuellement en association avec des composés ne présentant qu'un ou deux groupements –OH).

Dans le cas spécifique de l'emploi de composés (I) aromatiques, une autre solution pour obtenir des polyuréthanes insolubilisables consiste à employer la

30

Première Variante telle décrite plus haut dans la présente description pour la synthèse de polymères solubilisables, mais en employant *a contrario* une quantité plus élevée de catalyseur, de façon à se placer dans des conditions où le ratio molaire carbène/NCO est supérieur à la valeur limite à partir de laquelle on commence à observer la réticulation. En général, on obtient le résultat escompté lorsqu'on utilise un ratio supérieur à 0,003, ce ratio étant avantageusement supérieur ou égal à 0,005.

La préparation de polyuréthanes insolubilisables (gélifiés ou réticulés) selon le procédé de l'invention peut notamment être employé pour la synthèse de mousses souples ou rigides. A cet effet, selon des techniques bien connues du domaine (décrites notamment dans "*Waterborne & Solvent Based Surface Coatings and their Applications*", ISBN 0471 078868, Volume III: *Polyurethanes*, P.Ardaud, E.Charrière-Perroud, C.Varron, édité par P.Thomas, et publié en 1998 par SITA Technology Ltd. ,ou bien encore dans "Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications" *Progress in Polymer Science*, Volume 32, Issue 3, pages 352-418 D.K. Chattopadhyay and K.V.S.N. Raju (mars 2007)), on peut typiquement employer des agents porogènes, générer de l'anhydride carbonique *in situ* par addition contrôlée d'eau sur un excès de diisocyanate ou bien encore employer un solvant volatil tel que le trichlorofluorométhane, ou CH₂Cl₂ et le vaporiser par chauffage.

Différents aspects spécifiques et modes de réalisation préférentiels du procédé de l'invention vont maintenant être décrits plus en détails.

Le carbène (III) utilisé

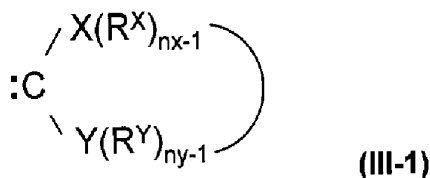
Le carbène (III) employé dans l'étape (E) du procédé de l'invention est spécifiquement mis en oeuvre à titre de catalyseur de la réaction d'un groupe isocyanate porté par un composé (I) avec un groupe hydroxyle porté par un composé (II).

Le plus souvent, le milieu réactionnel de l'étape (E) ne contient pas d'autre catalyseur que le carbène (III). En particulier, le plus souvent, ce milieu réactionnel ne contient pas de catalyseurs organométalliques.

Il est par ailleurs à noter que les carbènes présents dans le milieu réactionnel de l'étape (E) sont, en général, tous disponibles à titre de catalyseur, et que, le plus souvent, aucun des carbènes présents ne jouent le rôle, par exemple, de ligand dans un complexe organométallique.

Pour ce qui est de la leur nature chimique exacte, il est à noter que la plupart des carbènes permettent d'obtenir les résultats recherchés dans le cadre de la présente demande. Toutefois, avantageusement, le carbène (III) employé dans l'étape (E) du procédé de l'invention présente l'une au moins des caractéristiques préférentielles exposées ci-après.

De préférence, le carbène (C) utilisé comporte, en α de son carbone divalent, un hétéroatome choisi parmi N, S, P, Si et O. Avantageusement, dans ce cadre, le carbène (III) répond à la formule générale (III-1) ci-dessous :



dans laquelle :

- X et Y, identiques ou différents, sont des hétéroatomes choisi parmi N, S, P, Si et O ;
- nx et ny sont deux entiers, égaux respectivement à la valence de l'hétéroatome X et la valence de l'hétéroatome Y (à savoir 2 lorsque l'hétéroatome est S ou O ; 3 lorsque l'hétéroatome est N ou P ; et 4 lorsque l'hétéroatome est Si) ;
- chacun des groupes R^{X} et R^{Y} liés aux hétéroatomes X et Y représente, indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :

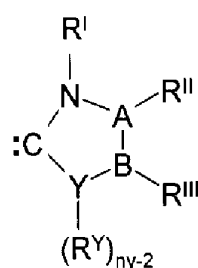
- un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
- un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
- 5 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
- un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
- 10 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy,

étant entendu qu'un des groupes R^X porté par l'hétéroatome X et un des groupes R^Y porté par l'hétéroatome Y peuvent éventuellement être liés ensemble pour former un hétérocycle avec les hétéroatomes X et Y et le carbone divalent porteur de deux électrons non liants. Dans ce cas de,

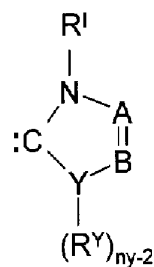
15 figure l'hétérocycle ainsi formé comporte de préférence de 5 à 7 chaînons.

Avantageusement, le carbène (III) est un carbène répondant à la formule générale (III-1) précitée, où X désigne un atome d'azote. Le carbène utilisé est alors un carbène dit NHC (carbène N-hétérocyclique).

20 Selon un mode de réalisation tout particulièrement intéressant, le carbène (III) est un carbène NHC du type précité répondant à l'une des formules générales (I-1.1) ou (I-1.1') ci-dessous :



(III-1.1)



(III-1.1')

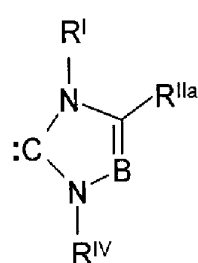
dans lesquelles :

- Y est un hétéroatome choisi parmi N, S, P, Si et O, Y étant de préférence un atome d'azote ;
- ny et R^Y ont les définitions précitées ; et
- R^I désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par un groupe alkyle ou alcoxy
- A désigne un atome d'azote ou un groupement CR^{IIa}, ,
- B désigne un atome d'azote ou un groupement CR^{IIIa},
- R^{II} et R^{III}, et ; le cas échéant, R^{IIa} et R^{IIIa}, identiques ou différents, désignent chacun un atome d'hydrogène, ou bien une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée. Dans le cas où R^{II}, R^{III}, R^{IIa} ou R^{IIIa} représente une chaîne hydrocarbonée, cette chaîne hydrocarbonée étant de préférence :
 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;

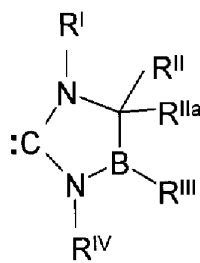
- un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
- un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, notamment par au moins un groupe alkyle ou alcoxy.

5

Selon un mode de réalisation encore plus avantageux, le carbène (III) employé répond à l'une des formules générales (III.1.1a) ou (III.1.1a') ci-dessous :



(III.1.1a)



(III-1.1a')

10 dans lesquelles :

- R^I , R^{II} , R^{IIa} , R^{III} et B sont tels que définis précédemment ; et
- R^{IV} désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :

15

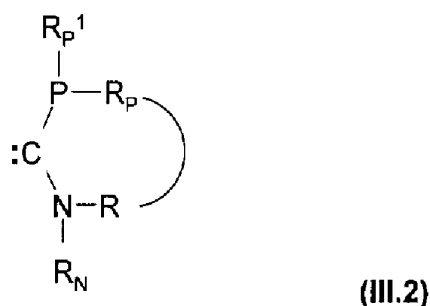
- un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
- un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
- un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
- un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
- un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, notamment par au moins un groupe alkyle ou alcoxy.

25

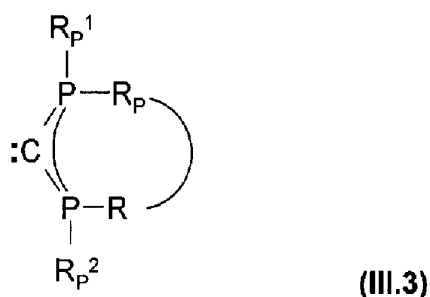
De façon particulièrement intéressante, le carbène (III) répond à la formule (III-1.1a) précitée.

Alternativement, selon un autre mode de réalisation envisageable, le carbène (III) peut être un composé choisi parmi les composés suivants :

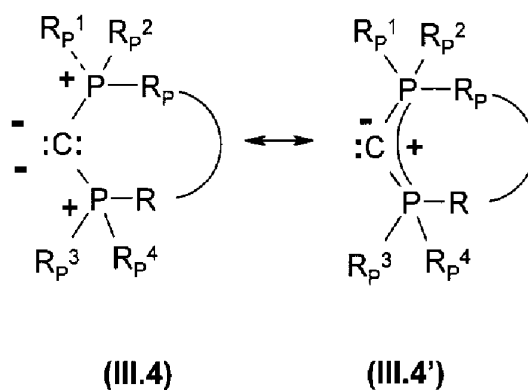
- 5 • les phosphino(amino)carbènes de formule (III.2) :



- les bisphosphinocarbènes de formule (III.3) :



- 10 • les carbodiphosporanes répondant à l'une des formules mésomères (III.4) ou (III.4') suivantes

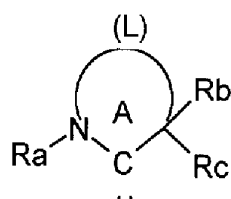


où chacun des groupes R, R_P, R_P¹, R_P², R_P³, R_P⁴, R_N, et R_P¹ représente, indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :

- 5 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
- un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
- un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par
10 au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
- un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
- un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est
15 éventuellement substituée, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy

étant entendu que, dans chacune des formules (III.2), (III.3), (III.4) et (III.4'), le groupe R et le groupe R^P peuvent éventuellement être liés ensemble pour former un hétérocycle avec les deux hétéroatomes auxquels ils sont liés et le carbone divalent (le cas échéant, l'hétérocycle ainsi formé comporte de
20 préférence de 5 à 7 chaînons).

Selon encore un autre mode de réalisation possible, le carbène (III) employé selon l'invention est un carbène à motif alkylaminocyclique, dit CAAC (pour l'anglais "*Cyclic AlkylAminoCarbene*"), du type de ceux décrits par exemple dans la demande WO 2006/138166, où le mode de préparation de ces composés
25 et décrit. Dans ce cadre, le carbène (III) répond avantageusement à la formule (III-5) ci-dessous :



(III-5)

où :

- A représente un cycle comprenant de 4 à 7 atomes dont au moins l'un des atomes est l'atome d'azote tel que représenté,
- L est un groupe divalent comprenant de 1 à 4 atomes de carbone dont un ou plusieurs atomes peuvent être substitués par un atome d'oxygène, d'azote ou de silicium, les valences disponibles pouvant être substituées,
- Ra représente un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle,
- R_b et R_c, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alcoxy, alcényloxy, alcynyloxy, aryloxy, alcoxycarbonyl,
- ou bien R_b et R_c sont liés ensemble pour former un spirocycle, la partie du cycle portant les deux groupes R_b et R_c liés entre eux comprenant de 3 à 12 atomes.

Des carbènes de type CAAC mis en œuvre préférentiellement dans la présente invention répondent à la formule (III-5) précitée dans laquelle A représente un cycle de 5 ou 6 atomes et L représente un groupe divalent comprenant 2 ou 3 atomes.

Dans les composés de formule (III-5), dès lors que l'un des groupes Ra, Rb, ou Rc comprend un cycle, celui-ci peut être substitué par un ou plusieurs, par exemple par deux substituants. La nature du substituant peut être quelconque dès lors que ce groupe n'interfère pas au niveau de la réaction catalysée par le carbène.

Par ailleurs, L est un groupe divalent comprenant de 1 à 4 atomes dont un ou plusieurs atomes peuvent être substitués par un atome d'oxygène, d'azote ou de silicium, les valences disponibles pouvant être substituées. On entend par là qu'un atome d'hydrogène présent sur un atome peut être remplacé par un substituant.

Comme exemples préférés de substituants sur les groupes L, Ra, Rb ou Rc de la formule (III-5), on peut citer notamment les groupes alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, amino, amino substitué par des groupes alkyle, cycloalkyle, un groupe nitrile, haloalkyle de préférence perfluorométhyle.

Dans le cadre de la présente description, on entend par "alkyle", une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée en C₁-C₁₅, de préférence en C₁-C₁₀.et encore plus préférentiellement en C₁-C₄. Des exemples de groupes alkyle préférés sont notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle.

- 5 Par "alcoxy", on entend un groupe alkyl-O- dans lequel le terme alkyle a la signification donnée ci-dessus. Des exemples préférés de groupes alcoxy sont les groupes méthoxy ou éthoxy.

Par "alcoxycarbonyl", on fait référence au groupe alcoxy-C(O)- dans lequel le groupe alcoxy a la définition donnée précédemment.

- 10 Par "alcényle", on entend une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée comprenant une double liaison en C₂-C₈, de préférence en C₂-C₆.et encore plus préférentiellement en C₂-C₄. Des exemples de groupes alcényle préférés sont notamment les groupes vinyle, 1-propényle, 2-propényle, isopropényle, 1-butényle, 2-butényle, 3-butényle et isobutényle.

- 15 Par "alcynyle", on entend une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée comprenant une triple liaison en C₂-C₈, de préférence en C₂-C₆.et encore plus préférentiellement en C₂-C₄. Des exemples de groupes alcynyle préférés sont notamment les groupes éthyne, 1-propynyle, 1-butynyle, 2-butényle.

- 20 Par "alcényloxy" et "alcynyloxy", on entend respectivement un groupe alcényl-O- et alcynyl-O- dans lesquels les termes alcényle et alcynyle ont la signification donnée précédemment.

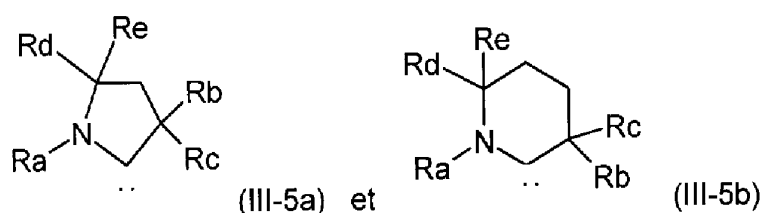
Par "cycloalkyle", on entend un groupe hydrocarboné cyclique, monocyclique en C₃-C₈, de préférence, un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle ou polycyclique (bi- ou tricyclique) en C₄-C₁₈, notamment adamantyle ou norbornyle.

- 25 Par "aryle", on entend un groupe mono- ou polycyclique aromatique, de préférence, mono- ou bicyclique en C₆-C₂₀, de préférence, phényle ou naphtyle. Lorsque le groupe est polycyclique c'est-à-dire qu'il comprend plus d'un noyau cyclique, les noyaux cycliques peuvent être condensés deux à deux ou rattachés deux à deux par des liaisons σ . Des exemples de groupes (C₆-C₁₈)aryle sont
30 notamment phényle, naphtyle.

Par "aryloxy", on entend un groupe aryl-O- dans lequel le groupe aryle a la signification donnée précédemment.

Par "arylalkyle", on entend un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié porteur d'un cycle aromatique monocyclique en C₇-C₁₂, de préférence, benzyle : la chaîne aliphatique comprenant 1 ou 2 atomes de carbone

Des exemples spécifiques de carbènes de formule (III-5) sont les carbènes répondant aux formules (III-5a) et (III-5b) ci-dessous:



où :

- Ra, Rb, Rc, ont les significations données pour la formule générale (III-5),
- Rd et Re, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle.

Des carbènes de type CAAC intéressants sont des carbènes de formule (III-5a) ou (III-5b) où :

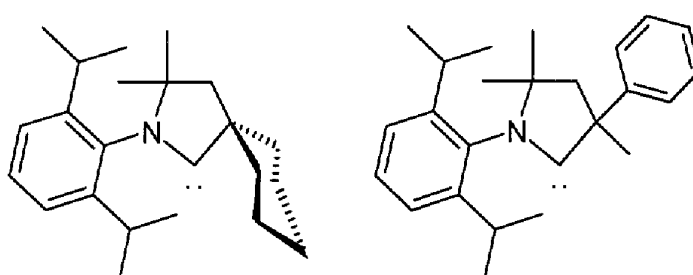
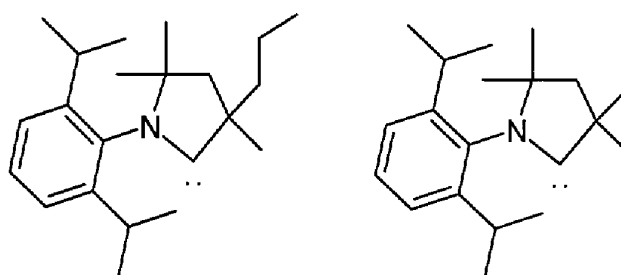
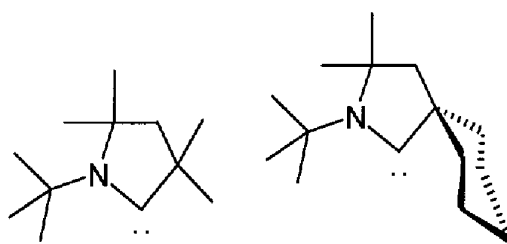
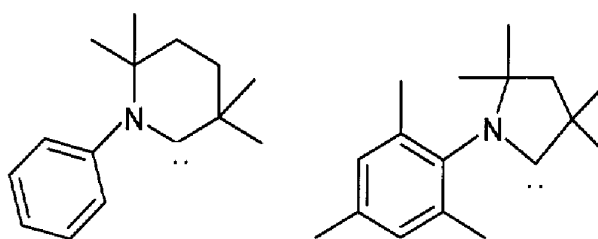
- Ra est un groupe alkyle, un groupe aryle éventuellement substitué, de préférence un groupe phényle éventuellement substitué ;
- Rb et Rc, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, un groupe aryle éventuellement substitué, de préférence un groupe phényle éventuellement substitué ;
- ou bien R₁ et R₂ sont liés ensemble pour former un cycloalcane ;
- Rd et Re, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle.

Préférentiellement, on peut utiliser des carbènes de formule (III-5a) ou (III-5b), où :

- Ra représente un groupe tert-butyle, un groupe phényle, un groupe phényle substitué par un à trois groupes alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,

- - Rb et Rc, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe phényle,
- ou bien R₁ et R₂ sont liés ensemble pour former un cyclopentane ou un cyclohexane,
- - Rd et Re, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Ainsi, comme exemples illustratifs de carbènes CAAC intéressants selon l'invention, on peut notamment citer les composés ci-après :

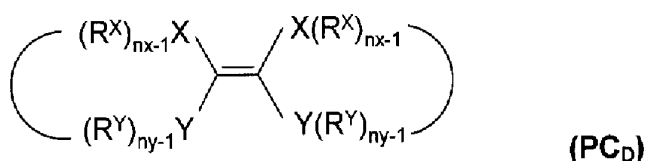


Quelle que soit sa nature exacte, le carbène (III) utilisé dans le procédé de l'invention peut être un carbène qui a été préformé dans une étape préalable à l'étape (E). Il s'agit dans ce cadre d'un carbène dit "nu", qui est généralement conservé sous atmosphère inerte et non réactive (généralement anhydre),
 5 préalablement à la mise en œuvre de l'étape (E), typiquement sous azote ou sous argon, généralement en boîte à gants, le plus souvent dans un milieu solvant tel que le toluène, par exemple.

Alternativement, le carbène (III) peut être formé *in situ* dans le milieu de l'étape (E), à partir d'au moins un précurseur (PC) dudit carbène (forme
 10 "masquée" du carbène). Dans ce cas de figure, le précurseur de carbène employé peut notamment être choisi parmi l'un au moins des précurseurs suivants :

- un carbène sous forme dimérisée, qui est clivé en deux carbènes *in situ* par activation thermique, ce carbène dimérisé répondant avantageusement à la formule (PC_D) suivante :

15



où X, Y, nx, ny, R^X et R^Y ont les définitions précitées ;

20

- un sel d'imidazolium, qui forme un carbène *in situ* par réaction avec une base. La base employée peut notamment être une amine tertiaire (comme la triéthylamine par exemple) ou bien un alcoolate (tBuOK notamment) ou encore un alkyl lithium (tel que BuLi). Les sels d'imidazolium utilisés à titre de précurseurs de carbène selon l'invention répondent avantageusement à l'une des formule (PC_S) ou (PC_S') suivantes :



dans lesquelles :

B, R^I, R^{II}, R^{III} et R^{IV} ont les définitions précitées ; et

5 An⁻ est un anion dérivé d'un acide de Brönsted, avantageusement un anion carboxylate, sulfate, hydrogènesulfate, sulfonate, phosphate, hydrogénéphosphate, halogénure, perchlorate ou borate ;

- un adduit de carbène et d'alcool, qui libère *in situ* le carbène lorsqu'il est traité thermiquement.

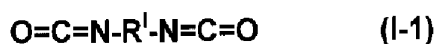
10 Selon un mode de réalisation particulier, le carbène employé peut être un carbène encapsulé, à savoir mélangé physiquement à un polymère lui servant de gangue protectrice. Avantageusement, le polymère protecteur utilisé dans ce cadre est une huile de silicone.

Les composés (I) porteurs de groupements isocyanate

15 De nombreux composés porteurs de groupements isocyanates peuvent être employés à titre de composés (I) dans le cadre de la présente invention.

On préfère en général utiliser des composés (I) solubilisables, ayant une masse moléculaire faible. Selon certains mode de réalisation particuliers, il est néanmoins également envisageable d'employer des molécules de tailles plus
20 importantes à titre de composés (I), par exemple des oligomères ou même des polymères.

Avantageusement, les composés (I) mis en œuvre dans l'étape (E) du procédé de l'invention sont des composés de type diisocyanates, répondant de préférence à la formule (I-1) suivante :

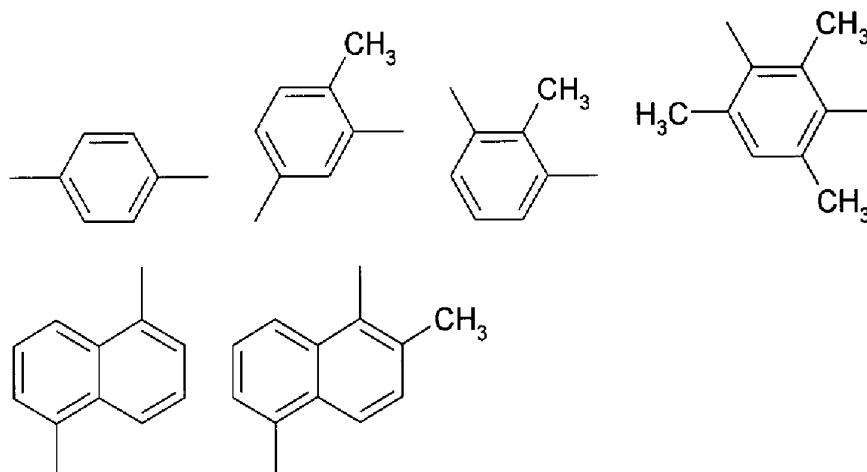


dans laquelle R^{I} est un groupe alkylène, cycloalkylène ou arylène, ou un groupement divalent contenant un enchaînement de tels groupes.

Lorsque R^{I} est un groupe alkylène, il comprend une chaîne hydrocarbonée
 5 linéaire ou ramifiée, comprenant de préférence de 1 à 16 atomes de carbone, par exemple de 2 à 10 et typiquement de l'ordre de 6 atomes de carbone. Comme exemples de tels groupes, on peut citer notamment, le groupe méthylène, hexaméthylène, méthylpentaméthylène ou 2,4,4-triméthylhexaméthylène.

Lorsque R^{I} est un groupe cycloalkylène, il s'agit de préférence d'un cycle
 10 carboné saturé, ayant généralement 5 ou 6 atomes de carbone dans le cycle, par exemple un ,4-cyclohexylène, ou un méthylcyclohexylène, ce cycloalkylène étant éventuellement substitué par 1 à 4 substituants.

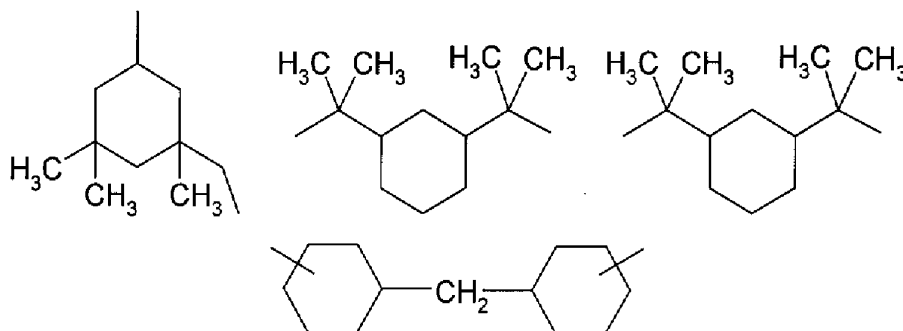
Lorsque R^{I} est un groupe arylène, il s'agit de préférence d'un phénylène ou
 naphtylène, éventuellement substitué. Comme exemples de groupes arylène
 15 préférés, on peut citer le groupe phénylène, tolylène ou xylène, et plus particulièrement les groupes aromatiques divalents suivants :



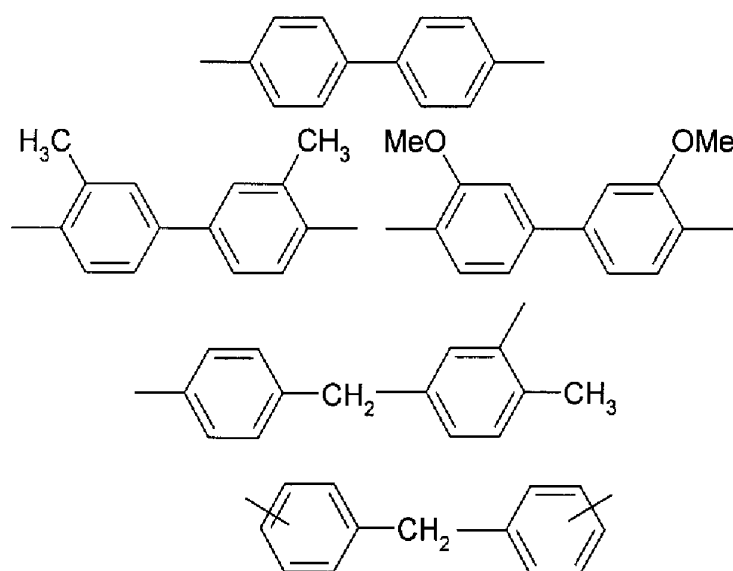
Lorsqu'un substituant est présent sur les groupes cycloalkylène et arylène
 20 précité, ce substituant peut être choisi indépendamment des autres substituants éventuellement présents, dans la mesure où il ne gêne pas la réaction. Le cas échéant, chacun des substituants présents est de préférence avantageusement choisi parmi un groupe alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone (de préférence un groupe méthyle, éthyle ou méthoxy), un atome d'halogène (fluor,

chlore, brome, iode, de préférence fluor), et un groupe perfluoroalkyle, de préférence en C₁ à C₂ (avantageusement un groupe trifluorométhyle).

Le groupe R^I peut aussi être choisi parmi les enchaînements suivants de groupes alkylène et cycloalkylène :



R^I peut aussi comprendre un enchaînement de groupes aromatiques, notamment des groupes biphenyle éventuellement séparés par un groupe alkylène ou alkylidène ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou par un hétéroatome, de préférence l'oxygène ou un groupe fonctionnel de préférence un groupe carbonyle : les groupes phényle pouvant porter des substituants. A titre illustratif, on peut citer les groupes divalents suivants :



où, dans la dernière formule, les valences sont en position 2,2', 2,4', 3,4', 4,4' de préférence en position 4,4'.

A titre de composé (I) bien adapté dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer :

- Le toluène diisocyanate (TDI) ;
- l'isophoronediiisocyanate (IPDI)
- l'hexaméthylènediiisocyanate (HDI)
- le diphenylméthanediiisocyanate (MDI) ;
- 5 - le dicyclohexylméthanediiisocyanate (DCI) ;
- Le naphthalène 1,5-diisocyanate (NDI),
- le p-phénylène diisocyanate (PPDI),
- le 3,3'-diméthylidiphenyl-4, 4'-diisocyanate (DDDI),
- le 4,4'-dibenzyl diisocyanate (DBDI).

10

Bien que cela ne s'avère généralement pas nécessaire dans le cadre de l'invention, il est possible, selon certains modes de réalisation particuliers de l'invention, que tout ou partie des fonctions isocyanates portées par les composés 5i) soient introduites dans le milieu réactionnel sous une forme masquée, qui est
 15 ensuite convertie *in situ* en isocyanate, généralement par chauffage à des températures de l'ordre de 50 à 170°C. La mise en œuvre de l'isocyanate sous forme masquée permet un meilleur contrôle de la réactivité.

Les fonctions isocyanate peuvent être masquées selon des techniques bien connues en soi, décrites notamment dans *Waterborne & Solvent Based Surface*
 20 *Coatings and their Applications*", ISBN 0471 078868, Volume III: *Polyurethanes*, P.Ardaud, E.Charrière-Perroud, C.Varron, édité par P.Thomas, et publié en 1998 par SITA Technology Ltd. A titre de forme masquée d'isocyanate, on peut par exemple utiliser des dimères ou trimères de diisocyanates cyclisés sous la forme d'isocyanurates, ou bien en protéger la fonction isocyanate par réaction avec un
 25 composé de type phénol, oxime, caprolactame, imidazoline, tétrahydropyrimidine, imidazole, ou bien encore pyrazole.

Les composés organiques hydroxylés (II):

Là encore, on préfère en général utiliser des composés (II) solubilisables,
 30 ayant une masse moléculaire faible. Selon certains modes de réalisation

particuliers, il est néanmoins également envisageable d'employer des molécules de tailles plus importantes à titre de composés (II), par exemple des oligomères ou même des polymères, par exemple des polymères polyol acryliques, des polyesters polyols, ou des polyéther polyol, étant entendu que ces polymères ne
5 doivent de préférence pas comporter de fonctions chimiques susceptibles de réagir désavantageusement sur les carbènes employés à titre de catalyseur.

Le plus souvent, les composés (II) mis en œuvre dans l'étape (E) du procédé de l'invention sont porteurs de fonctions alcool primaire, alcool secondaire, alcool tertiaire et/ou phénol. On préfère en général que les composés
10 (II) soient porteurs d'au moins un groupement alcool primaire ou secondaire, avantageusement primaire.

Dans le cadre de la préparation de polyuréthanes, les composés (II) utilisés selon l'invention sont le plus souvent porteurs d'au moins deux fonctions OH. Dans ce cadre, on utilise avantageusement des diols à titre de composé (II), de
15 préférence choisis parmi le glycol, le propanediol, le butanediol ou bien encore un polyéthylenglycol non ramifié.

Concernant la préparation spécifique de polyuréthane insolubilisables à structure tridimensionnelle, on peut avantageusement utiliser des triols ou des polyols à titre de composés (II), notamment le glycérol, un PEG ramifié (ayant une
20 structure en étoile à au moins trois branches), le triméthylolpropane, ou le pentaérythritol.

Conditions de mise en œuvre de l'étape (E)

25 Dans l'étape (E) du procédé de l'invention, le ratio molaire NCO/OH, qui correspond à la quantité de fonctions isocyanate introduites rapporté à la quantité de fonctions alcool introduites, est généralement compris entre 0,8 et 1,2, ce ratio étant de préférence supérieur ou égal à 1. On peut notamment travailler à la stoechiométrie avec un ratio égal à 1.

30 Par ailleurs, de façon générale, le ratio molaire carbène/NCO, qui correspond à la quantité de carbène introduit rapporté à la quantité de fonctions

isocyanate introduites, est le plus souvent entre 0,0001 et 0,005 , typiquement entre 0,0002 et 0,002, plus préférentiellement entre 0,0005 et 0,0015.

Typiquement, l'étape (E) du procédé de l'invention est en milieu solvant organique, en particulier lorsqu'il s'agit d'une étape de polymérisation. Le solvant
5 utilisé dans ce cadre ne doit bien entendu pas être susceptible de remettre en cause la stabilité ou l'efficacité du carbène, et il est de préférence polaire. A cet effet, on préfère conduire l'étape (E) au sein d'un solvant choisi parmi un éther aliphatique, par exemple THF ou dioxanne ou leurs mélanges. On peut également utiliser d'autres solvants organiques, tels que le toluène, les hydrocarbures chlorés
10 (en particulier CH_2Cl_2 ou CHCl_3), ou l'anisole, seuls ou en combinaison, et éventuellement en mélange avec un éther aliphatique du type précité.

La concentration en réactifs dans le milieu réactionnel de l'étape (E) peut varier en une assez large mesure. Typiquement, on travaille avec un extrait sec initial compris entre 5 et 80%, par exemple de 10 à 70%, plus particulièrement de
15 20 à 60%.

Par ailleurs, l'étape (E) est le plus souvent conduite sous atmosphère inerte, notamment en limitant au maximum la présence d'eau et d'oxygène dans le milieu réactionnel.

L'étape (E) est généralement conduite à pression atmosphérique, un des
20 avantages du procédé étant qu'il ne nécessite pas, en général, une mise sous pression. Néanmoins, rien n'empêche de conduire le procédé sous pression, par exemple entre 2 et 10 bars.

Les compositions polymères à base de polyuréthanes telles qu'obtenues selon le procédé de l'invention constituent, selon un aspect plus particulier, un
25 autre objet de l'invention.

Ces compositions se distinguent en particulier des compositions obtenues à partir des catalyseurs organométalliques employés dans l'état de la technique par le fait qu'elles sont sensiblement exemptes d'espèces métalliques, les compositions obtenues selon l'invention ne contenant d'ailleurs le plus souvent
30 aucunes espèces métalliques, même à l'état de traces, ce qui se révèle souvent

avantageux notamment dans des applications telles que les vernis et les peintures industrielles.

Les compositions polymères à base de polyuréthanes telles qu'obtenues dans le cadre de la présente invention ont typiquement une masse moléculaire
5 moyenne en nombre supérieure à 500 g/mol, et le plus souvent supérieure à 1000 g/mol, par exemple supérieures à 5000 g/mol.

Dans le cas de polyuréthanes linéaires, de type solubles, cette masse moyenne moléculaire moyenne en nombre est en général comprise entre 500 et 100 000 g/mol, et le plus souvent de 1 000 à 50 000 g/mol.

10 Les compositions polymères à base de polyuréthanes telles qu'obtenues dans le cadre de la présente invention trouvent des applications intéressantes pour la constitution de revêtements protecteurs (en particulier pour la constitution de films protecteurs), notamment pour la formulation de peintures et vernis.

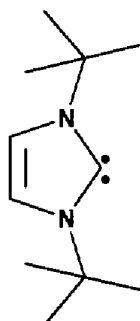
Différents aspects et avantages de l'invention ressortiront encore
15 davantage au vu des exemples illustratifs exposés ci-après.

EXEMPLES :

Dans les exemples ci-après, on a effectué des réactions de synthèse de polyuréthane en mettant en œuvre le procédé de l'invention, et en utilisant le 1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidene à titre de carbène. Les résultats obtenus
5 montrent que le carbène agit comme catalyseur de la réaction de polymérisation.

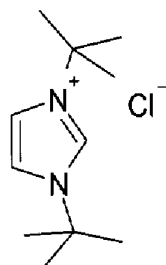
Le carbène utilisé

Le 1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidene mis en œuvre dans les exemples ci-après a la formule suivante :



- 10 Ce carbène a été obtenu selon le protocole décrit dans le *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 617-618, pp. 242-253 (2001), en partant d'un chlorure de 1,3-di-tert-butylimidazolium tel qu'obtenu selon le protocole décrit dans le *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 3516-3526 (2005). Plus
précisément, le carbène a été préparé selon le protocole ci-dessous (mis en
15 œuvre dans un tube de Schlenk en travaillant sous atmosphère inerte. La verrerie utilisée a été séchée par chauffage sous vide avant usage. Les différents solvants employés ont été séchés, puis distillés, avant usage) :

• Synthèse du précurseur chlorure de 1,3-di*ter*butylimidazolium :



5

On a introduit 3 g (100 mmoles) de paraformaldéhyde et 100 mL de toluène dans un ballon qu'on a placé à 0°C.

10

21,2 mL (soit 200 mmoles) de *ter*butylamine ont été additionnés goutte à goutte dans le milieu maintenu sous agitation à 0°C, puis on a laissé l'agitation se poursuivre pendant 10 minutes.

On a ensuite additionné goutte à goutte et très lentement 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 4N dans le dioxane, toujours en maintenant le milieu à 0°C et sous agitation. On a ensuite laissé le milieu évoluer dans ces conditions pendant 30 minutes.

15

Après ces 30 minutes d'agitation à 0°C, la température du milieu réactionnel a été remontée à température ambiante (25°C), puis on a ajouté goutte à goutte 11,5 mL de glyoxal sous forme d'une solution à 40% dans l'eau (soit 100 mmoles de glyoxal) au milieu toujours maintenu sous agitation. On a laissé le milieu évoluer sous agitation pendant 16 heures.

20

L'eau a ensuite été éliminée par Dean Stark, puis les solvants volatils ont été éliminés sous pression réduite.

On a ainsi obtenu 15 g d'un solide brun (chlorure de 1,3-di*ter*butylimidazolium incluant des traces de chlorure de *ter*tbutylammonium), ayant les caractéristiques ci-dessous :

25

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm) : 10,49 (tr, 1H, $J = 1,7$ Hz) ;
7,45 (d, 2H, $J = 1,7$ Hz) ;
1,73 (s, 18H).

• synthèse du carbène à partir du précurseur :

Dans un tube de Schlenk, on a introduit 2g (soit 9.22 mmoles) du précurseur préparé dans l'étape précédente (chlorure de 1,3-diterbutyl-imidazolium)
5 puis 15 mL de tétrahydrofurane (THF).

Le milieu réactionnel a ensuite été porté à -78°C, puis on a introduit goutte à goutte, à cette température, 8,7 mL d'une solution de n-BuLi à 1,6M dans l'hexane (soit 13,8 mmoles de n-BuLi).

Le milieu réactionnel a été laissé sous agitation à -78°C pendant 30 minutes, puis on l'a laissé remonter à température ambiante (20°C). On a ensuite
10 laissé le milieu sous agitation à température ambiante pendant 2 heures, jusqu'à la fin du dégagement gazeux.

Le milieu est ensuite placé sous vide pour éliminer les composés volatils, et le carbène a été purifié par sublimation, ce par quoi on a obtenu 1,4 g d'une
15 poudre cristalline blanche (rendement : 84%), ayant les caractéristiques ci-dessous :

RMN ^1H (C_6D_6), δ (ppm): 6,77 (s, 2H, CH); 1,51 (s, 18H, t-Bu).

RMN ^{13}C (C_6D_6), δ (ppm) : 212,2 (carbène); 11,47; 55,5 31,1.

Après synthèse, le carbène a été conservé en boîte à gants sous atmosphère
20 inerte d'argon.

Le carbène ainsi obtenu a été mis en œuvre pour la préparation de polyuréthanes)
à partir :

- de toluène diisocyanate (TDI) ou d'isophoronediiisocyanate (IPDI) ;
- et
- 25 - de butane-1,2-diol (BD) ou de poly(éthylène glycol) (c'est-à-dire de α,ω -bis-hydroxy-poly(oxyde d'éthylène)), de masse molaire égale à 600 g/mol (PEG 600), dans les conditions exposées dans les exemples ci-après.

Dans tous les exemples, on a travaillé sous léger vide statique dans des appareillages en verre de type Schlenk immergés dans un bain d'huile préchauffé à la température souhaitée. Le solvant de polymérisation employé est le tétrahydrofurane (THF).

5 Avant chaque polymérisation, les monomères et le THF ont été distillés sur CaH_2 et conservés sous azote dans des tubes gradués. Le réacteur de polymérisation contenant un barreau aimanté a été préalablement séché à la flamme d'un chalumeau et transféré en boîte à gants.

10 La quantité requise de carbène a été prélevée en boîte à gants et placée dans un appareillage de type Schlenk.

La réaction de polymérisation a été conduite dans tous les cas en laissant le mélange de carbène et de monomères évoluer sous agitation magnétique à la température de travail.

15 Après réaction, le polymère obtenu a été récupéré par précipitation dans le pentane.

La conversion des monomères a été évaluée par gravimétrie. Les masses molaires moyennes en nombre M_n (g.mol^{-1}) sont exprimées en équivalents polystyrène et sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Dans la plupart des exemples décrits ci-dessous, on observe une distribution multimodale des masses molaires. Les valeurs de M_n mentionnées dans ces exemples correspondent à la population majoritaire observée en CES. Les spectres de RMN ^1H et de RMN ^{13}C des polymères ont été obtenus avec un appareil de 400 MHz (Bruker AC400) en utilisant le DMSO-d_6 comme solvant.

20

Dans les exemples 8 et 9, la disparition des fonctions isocyanate et l'apparition des fonctions carbonyles du polymère formé ont en outre été suivies en continu par infrarouge (IR) à l'aide d'une fibre optique de type Remspec dotée d'un revêtement à base de Zinc-Sélénium directement plongée dans le milieu réactionnel. On a employé une sonde reliée à un spectromètre Bruker Vector 22 mid-IR équipé du logiciel OPUS, et les données ont ensuite été retraitées avec le logiciel GRAMS/32. L'enregistrement des spectres a été réalisé avec un intervalle de 35 secondes entre deux accumulations.

25

30

Exemple 1 : Synthèse d'un polyuréthane à partir du TDI et du BD (t = 1h30).

Dans une boîte à gants rempli d'argon, 1,5 mg ($6,9 \times 10^{-6}$ mol) du carbène 1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidene et 1 mL de THF sec ont été introduits dans un premier Schlenk de 10 mL. Le Schlenk a ensuite été retiré de la boîte à gants et a été
5 connecté à une rampe à vide/azote.

Dans un autre Schlenk de 100mL équipé d'un barreau aimanté, on a introduit 10 mL de THF, 0,628 g ($6,9 \times 10^{-3}$ moles) de BD et g 1,21 g de TDI ($6,9 \times 10^{-3}$ moles) à l'aide d'une seringue. Ce second Schlenk a ensuite été placé dans un bain d'huile préchauffé à 50°C et le milieu réactionnel a été agité sous légère surpression
10 d'azote pendant 1 h.

Le carbène contenu dans le premier Schlenk a alors été introduit dans le second Schlenk et on a laissé le milieu réactionnel ainsi formé sous agitation pendant 1h30 à 50°C.

Après précipitation de la solution par le pentane, filtration et séchage sous vide, on
15 a obtenu un polymère de masse molaire $M_n = 4700$ g/mol ($I_p = 3,18$) et dont la caractérisation par IR révèle notamment la présence de pics à 3386 cm^{-1} (NH) et 1703 cm^{-1} (CO). La caractérisation par RMN ^1H et ^{13}C permet d'identifier les pics, respectivement, à 8.8-9.6 ppm (NH) et à 153.9 ppm (NHCOO).

Exemple 2 : Synthèse d'un polyuréthane à partir de l'IPDI et du BD (t = 4h).

Dans une boîte à gants rempli d'argon, on a pesé 4,3 mg de carbène 1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidene ($2,38 \times 10^{-5}$ mol) dans un Schlenk de 100 mL équipé d'un barreau aimanté. Le Schlenk a ensuite été retiré de la boîte à gants et a été
connecté à une rampe à vide/azote.

25 On a introduit 7 mL de THF et on a placé le réacteur dans un bain d'huile préchauffé à 50°C. On a ensuite introduit 0,4305 g de BD ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) et 1,062 g d'IPDI ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) à l'aide d'une seringue.

Le milieu réactionnel a été laissé sous agitation sous légère surpression d'azote pendant 4 h.

Après précipitation de la solution par le pentane, filtration et séchage sous vide, on a obtenu un polymère de masse molaire $M_n = 3545$ g/mol et dont la caractérisation par IR révèle notamment la présence de pics à 3324cm^{-1} (NH) et 1705cm^{-1} (CO). La caractérisation par RMN ^1H et ^{13}C permet d'identifier les pics, respectivement, à 6.96 ppm (NH secondaire), à 156.9 ppm (NHCOO NCO primaire) et à 155.46ppm (NHCOO- NCO secondaire).

Exemple 3 : Synthèse d'un polyuréthane à partir de l'IPDI et du BD (t = 5h).

On a employé le même protocole que dans l'exemple 2 (introduction dans le Schlenk de 4,3 mg de carbène, puis 7 mL de THF, 0,4305 g de BD, et enfin 1,062 g d'IPDI).

La réaction de polymérisation a néanmoins été conduite pendant une durée supérieure, à savoir en laissant le milieu réactionnel évoluer sous agitation pendant 5 h.

Le polymère qui a été récupéré après précipitation par le pentane a une masse molaire $M_n = 3623$ g/mol et dont la caractérisation par IR révèle notamment la présence de pics à 3322 cm^{-1} (NH) et 1710 cm^{-1} (CO). La caractérisation par RMN ^1H et ^{13}C permet d'identifier les pics, respectivement, à 6.96 ppm (NH secondaire), à 156.9 ppm (NHCOO NCO primaire) et à 155.47ppm (NHCOO- NCO secondaire).

Exemple 4 : Synthèse d'un polyuréthane à partir de l'IPDI et du BD (t = 7h).

On a à nouveau reproduit le protocole de l'exemple 2 (introduction dans le Schlenk de 4,3 mg de carbène, puis 7 mL de THF, 0,4305 g de BD, et enfin 1,062 g d'IPDI), mais avec cette fois un temps de réaction de 7h.

Le polymère qui a été récupéré après précipitation par le pentane a une masse molaire $M_n = 3783$ g/mol et dont la caractérisation par IR révèle notamment la présence de pics à 3322 cm^{-1} (NH) et 1710 cm^{-1} (CO). La caractérisation par RMN ^1H et ^{13}C permet d'identifier les pics, respectivement, à 6.96ppm (NH secondaire), à 156.9 ppm (NHCOO NCO primaire) et à 155.42 ppm (NHCOO- NCO secondaire).

Exemple 5 : Synthèse d'un polyuréthane à partir de l'IPDI et du PEG 600 (t = 4h).

Selon le même protocole que dans l'exemple 2, le Schlenk contenant 4,3 mg de carbène 1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidene (2.38×10^{-5} mol), 7 mL de THF, 0.4305 g de PEG600 (4.78×10^{-3} moles) et 1.062 g d'IPDI (4.78×10^{-3} moles) est placé dans un bain d'huile préchauffé à 50°C pendant 4 h.

Après récupération comme indiqué ci-dessus, on obtient un polymère de masse molaire $M_n = 8700$ g/mol ($lp = 1,68$) et dont la caractérisation par IR révèle notamment la présence de pics à 3322cm^{-1} (NH) et 1710 cm^{-1} (CO). La caractérisation par RMN 1H et 13C permet d'identifier les pics, respectivement, à 6.96ppm (NH secondaire), à 156.9 ppm (NHCOO NCO primaire) et à 155.42ppm (NHCOO- NCO secondaire).

Exemple 6 : Synthèse d'un polyuréthane à partir de l'IPDI et du BD (t = 6h).

On a à nouveau reproduit le protocole de l'exemple 2 (introduction dans le Schlenk de 4,3 mg de carbène, puis 7 mL de THF, 0,4305 g de BD, et enfin 1,062 g d'IPDI), mais avec cette fois un temps de réaction de 6 h.

Le polymère qui a été récupéré après précipitation par le pentane a une masse molaire $M_n = 3977$ g/mol et dont la caractérisation par IR révèle notamment la présence de pics à 3326cm^{-1} (NH) et 1705cm^{-1} (CO). La caractérisation par RMN 1H et 13C permet d'identifier les pics, respectivement, à 6.92 ppm (NH secondaire), à 156.9 ppm (NHCOO NCO primaire) et à 155.42ppm (NHCOO- NCO secondaire).

Exemple 7 : synthèse d'un polyuréthane à partir de l'IPDI et du BD – suivi par spectrométrie IR

En boîte à gants, sous argon, on a introduit dans un Schlenk de 10 mL 4,3 mg ($2,38 \times 10^{-5}$ mol) du carbène et 2 mL de THF. Le Schlenk a ensuite été retiré de la boîte à gants et a été connecté à un tricol muni d'un barreau aimanté lui-même connecté à une rampe à vide/azote.

On a introduit une sonde IR est introduite dans ce réacteur par un des cols.

On a alors introduit 5 mL de THF dans le tricol, puis 0,4305 g de BD ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) et enfin 1,062 g d'IPDI ($4,78 \times 10^{-3}$ moles).

Le tricol contenant le mélange réactionnel a alors été placé dans un bain d'huile préchauffé à 50°C pendant 7 h.

- 5 Le polymère qui a été récupéré après précipitation par le pentane a une masse molaire $M_n = 3783$ g/mol et dont la caractérisation par IR révèle notamment la présence de pics à 3326cm^{-1} (NH) et 1705cm^{-1} (CO). La caractérisation par RMN ^1H et ^{13}C permet d'identifier les pics, respectivement, à 6.92 ppm (NH secondaire), à 156.9 ppm ($\text{NHCOO}_{\text{NCO primaire}}$) et à 155.42ppm ($\text{NHCOO}_{\text{NCO}}$ secondaire).
- 10

Exemple Comparatif : mise en contact d'IPDI et du BD sans catalyseur.

On a reproduit le protocole de l'exemple 8, mais sans introduire de carbène dans le milieu, à savoir en faisant réagir 0,4305 g de BD ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) et 1,062 g d'IPDI ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) = dans un tricol muni d'un barreau aimanté et de la sonde

- 15 IR. Le mélange réactionnel a été placé dans un bain d'huile préchauffé à 50°C pendant 4 h.

Dans ces conditions, on n'a pas observé pas la formation de polymère en spectrométrie IR, où aucun pic caractéristique de la formation de liens uréthane n'est observé.

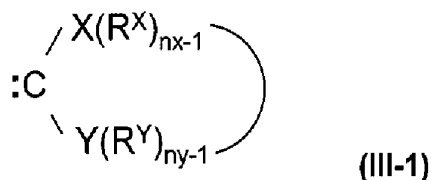
REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un composé comprenant au moins un groupe uréthane -HN-C(=O)-O , ledit procédé comprenant une étape (E) dans laquelle on fait réagir un composé (I) comprenant au moins une fonction isocyanate -N=C=O
5 avec un composé organique (II) porteur d'au moins un groupement hydroxyle -OH , cette réaction étant effectuée en présence d'un carbène (III) utilisé à titre de catalyseur.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape (E) est conduite à une température allant de 10 à 80°C, par exemple allant de 15 à 60°C.
- 10 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, pour la préparation d'un polyuréthane, où, dans l'étape (E), on fait réagir des composés (I) comprenant au moins un composé porteur d'au moins deux groupes isocyanate -NCO avec des composés (II) comprenant au moins un composé porteur d'au moins deux groupes hydroxyle -OH .
- 15 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, pour la préparation d'un polyuréthane, où, dans l'étape (E), on utilise à titre de composés (I) et (II) un seul type de composé (I/II), qui est porteur à la fois d'au moins un groupe NCO et d'au moins un groupe OH .
- 20 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, pour la préparation d'un polyuréthane solubilisable, dans lequel les composés (I) et (II) mis en œuvre dans l'étape (E) ne comprennent pas de composés porteurs de plus de deux fonctions -OH et/ou -NCO au sein d'une même molécule.
- 25 6. Procédé selon la revendication 5, pour la préparation d'un polyuréthane solubilisable à partir de composés (I) aromatiques, dans lequel l'étape (E) comprend l'addition d'un composé (I) aromatique ayant exactement deux groupes

isocyanate dans un pied de cuve où on a préalablement mélangé un composé (II) comportant exactement deux OH avec un carbène (III), le ratio molaire carbène/NCO de la quantité totale de carbène introduite rapporté à la quantité totale de fonctions isocyanate -NCO introduite étant inférieur à 0,002.

- 5 7. Procédé selon la revendication 6, où, le ratio molaire carbène/NCO est inférieur à 0,0015.
8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, où l'étape (E) est conduite à moins de 40°C.
9. Procédé selon la revendication 5, pour la préparation d'un polyuréthane
10 solubilisable à partir de composés (I) aromatiques, dans lequel le procédé comprend une étape (E⁰) préalable à l'étape (E), dans laquelle on fait réagir des composés (I) aromatiques ayant exactement deux groupes isocyanate -NCO et des composés (II) ayant exactement deux groupes hydroxyle -OH, en l'absence de carbène, l'étape (E) étant ensuite conduite en ajoutant au milieu obtenu à
15 l'issue de l'étape (E⁰) le carbène (III), avec éventuellement une addition conjointe de composés (I) et/ou (II) additionnels, identiques ou différents de ceux mis en œuvre dans l'étape (E⁰).
10. Procédé selon la revendication 9, où, le ratio molaire carbène/NCO est inférieur à 0,05.
- 20 11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, pour la préparation d'un polyuréthane linéaire à structure séquencée, où, dans l'étape (E⁰), on utilise les composés (I) et (II) avec un ratio molaire NCO/OH supérieur à 1, et, dans l'étape (E) on ajoute des composés dihydroxylés (II) distincts de ceux de l'étape (E⁰).
12. Procédé selon la revendication 3 ou 4, pour la préparation d'un
25 polyuréthane insolubilisable, où on emploie dans l'étape (E) des composés (I) polyfonctionnels comprenant au moins 3 groupements isocyanates -NCO et/ou des composés (II) polyfonctionnels comprenant au moins 3 groupements -OH.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel le carbène (III) répond à la formule générale (III-1) ci-dessous :

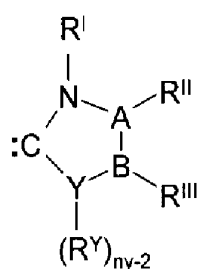


dans laquelle :

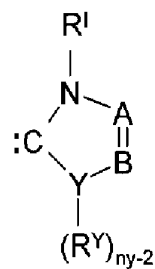
- 5 • X et Y, identiques ou différents, sont des hétéroatomes choisis parmi N, S, P, Si et O ;
 - nx et ny sont deux entiers, égaux respectivement à la valence de l'hétéroatome X et la valence de l'hétéroatome Y ;
 - chacun des groupes R^X et R^Y liés aux hétéroatomes X et Y représente,
 - 10 indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
 - 15 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
 - 20 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy,
- 25 étant entendu qu'un des groupes R^X porté par l'hétéroatome X et un des groupes R^Y porté par l'hétéroatome Y peuvent éventuellement être liés ensemble pour former un hétérocycle avec les hétéroatomes X et Y et le carbone divalent porteur de deux électrons non liants.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel X désigne un atome d'azote.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le carbène (III) répond à l'une des formules générales (III-1.1) ou (III-1.1') ci-dessous :



(III-1.1)



(III-1.1')

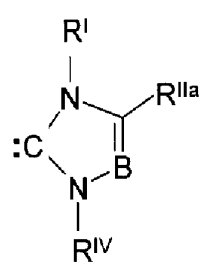
dans lesquelles :

- Y est un hétéroatome choisi parmi N, S, P, Si et O, Y étant de préférence un atome d'azote ;
- ny et R^Y sont tels que définis dans la revendication 12 ; et
- R^I désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par un groupe alkyle ou alcoxy
- A désigne un atome d'azote ou un groupement CR^{IIa} ,
- B désigne un atome d'azote ou un groupement CR^{IIIa} ,

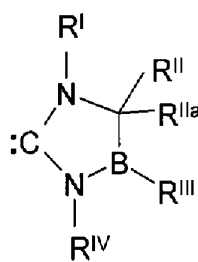
- R^I et R^{III} , et ; le cas échéant, R^{IIa} et R^{IIIa} , identiques ou différents, désignent chacun un atome d'hydrogène, ou bien une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne hydrocarbonée étant de préférence :

- un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
- un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
- un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
- un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
- un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, notamment par au moins un groupe alkyle ou alcoxy.

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel le carbène (III) répond à la formule générale (III-1.1a) ou (III-1.1a') ci-dessous :



(III-1.1a)



(III-1.1a')

dans lesquelles :

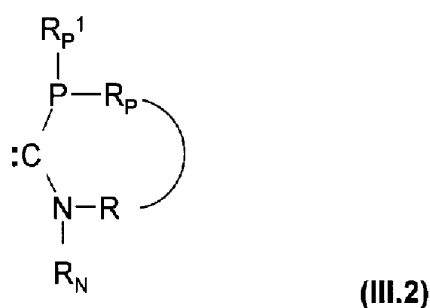
- R^I , R^{II} , R^{IIa} , R^{III} et B sont tels que définis dans la revendication 14 ; et
- R^{IV} désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,

- 5
- un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, notamment par au moins un groupe alkyle ou alcoxy.

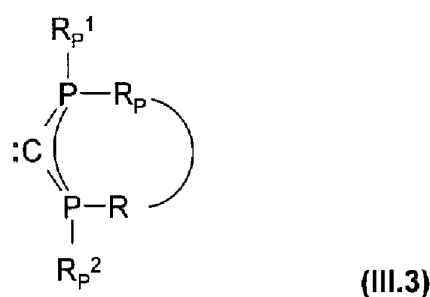
10 17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le carbène (III) répond à la formule générale (I-1a).

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel le carbène (III) est un composé choisi parmi les composés suivants :

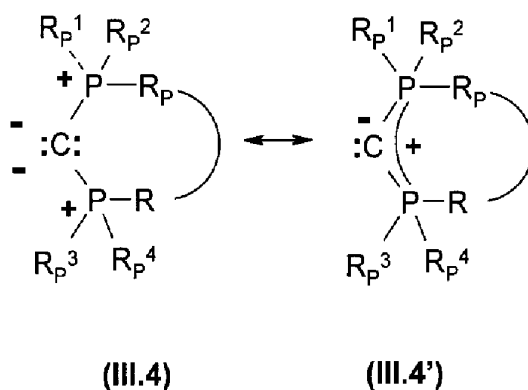
- les phosphino(amino)carbènes de formule (III.2) :



- 15 • les bisphosphinocarbènes de formule (III.3) :

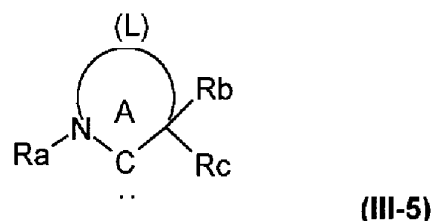


- les carbodiphosporanes répondant à l'une des formules mésomères (III.4) ou (III.4') suivantes



- 5 où chacun des groupes R, R_P, R_P¹, R_P², R_P³, R_P⁴, R_N, et R_P1 représente, indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
- un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié
 - 10 éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
 - 15 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alcoxy
- 20 étant entendu que, dans chacune des formules (II), (III), (IV) et (IV'), le groupe R et le groupe R^P peuvent éventuellement être liés ensemble pour former un hétérocycle avec les deux hétéroatomes auxquels ils sont liés et le carbone divalent, l'hétérocycle ainsi formé comportant, le cas échéant, de préférence de 5 à 7 chaînons.

19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel le carbène (III) est un carbène à motif alkylaminocyclique, répondant à la formule (III-5) ci-dessous :



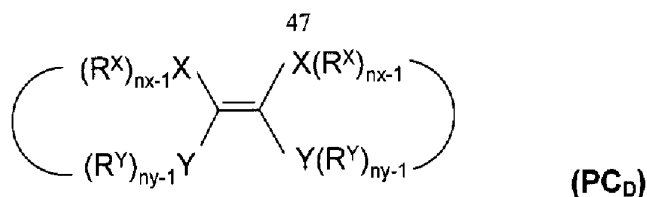
5 où :

- A représente un cycle comprenant de 4 à 7 atomes dont au moins l'un des atomes est l'atome d'azote tel que représenté,
- L est un groupe divalent comprenant de 1 à 4 atomes de carbone dont un ou plusieurs atomes peuvent être substitués par un atome d'oxygène,
- 10 d'azote ou de silicium, les valences disponibles pouvant être substituées,
- Ra représente un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle,
- R_b et R_c, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, alcényle, alcynyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alcoxy, alcényloxy,
- 15 alcynyloxy, aryloxy, alcoxycarbonyl,
- ou bien R_b et R_c sont liés ensemble pour former un spirocycle, la partie du cycle portant les deux groupes R_b et R_c liés entre eux comprenant de 3 à 12 atomes.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans lequel le carbène (III) employé est un carbène qui a été préformé dans une étape préalable à l'étape de polymérisation (P).

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel le carbène (III) est formé *in situ* dans le milieu de l'étape de polymérisation (P), à partir d'au moins un précurseur (PC) dudit carbène, ledit précurseur étant:

- 25 - un carbène sous forme dimérisée, qui est clivé en deux carbènes *in situ* par activation thermique, ce carbène dimérisé répondant avantageusement à la formule (PC_D) suivante :



où X , Y , n_x , n_y , R^X et R^Y sont tels que définis dans la revendication 12 ;

ou bien

- 5 - un sel d'imidazolium, qui forme un carbène *in situ* par réaction avec une base, ce sel d'imidazolium répondant avantageusement à l'une des formule (PC_S) ou (PC_S') suivantes :



où :

B, R^I, R^{II}, R^{III} et R^{IV} sont tels que définis dans la revendication 15 ; et

- 10 An⁻ est un anion dérivé d'un acide de Brönsted, avantageusement un anion carboxylate, sulfate, hydrogénosulfate, sulfonate, phosphate, hydrogénophosphate, halogénure, perchlorate ou borate ;

- un adduit de carbène et d'alcool, qui libère *in situ* le carbène lorsqu'il est traité thermiquement.

- 15 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel le carbène (III) est un carbène encapsulé, mélangé physiquement à un polymère lui servant de gaine protectrice

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel le composé (I) mis en œuvre dans l'étape (E) répond à la formule (I-1) suivante :

dans laquelle R¹ est un groupe alkylène, cycloalkylène ou arylène, ou un groupement divalent contenant un enchaînement de tels groupes.

24. Procédé selon la revendications 23, dans lequel le composé (I) mis en œuvre dans l'étape (E) est choisi parmi :

- 5 - Le toluène diisocyanate (TDI),
- l'isophoronediiisocyanate (IPDI),
- l'hexaméthylènediiisocyanate (HDI),
- le diphenylméthanediiisocyanate (MDI),
- le dicyclohexylméthanediiisocyanate (DCI),
- 10 - Le naphtalène 1,5-diisocyanate (NDI),
- le p-phenylène diisocyanate (PPDI),
- le 3,3'-diméthylidiphenyl-4, 4'-diisocyanate (DDDI),
- le 4,4'-dibenzyl diisocyanate (DBDI).

25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 24, dans lequel le composé (II)
15 mis en œuvre dans l'étape (E) est porteur d'au moins un groupement alcool primaire ou secondaire

26. Procédé selon l'une des revendications 1 à 25, dans lequel le composé (II) mis en œuvre dans l'étape (E) est un diol choisi parmi le glycol, le propanediol, le butanediol ou un polyéthylèneglycol non ramifié.

20 27. Procédé selon l'une des revendications 1 à 26, où, dans l'étape (E), le ratio molaire NCO/OH, correspondant à la quantité de fonctions isocyanate introduites rapporté à la quantité de fonctions alcool introduites, est compris entre 0,8 à 1,2.

28. Procédé selon l'une des revendications 1 à 27, où, dans l'étape (E), le ratio molaire carbène/NCO, correspondant à la quantité de carbène introduit rapporté à
25 la quantité de fonctions isocyanate introduites, est compris entre 0,0001 et 0,05.

29. Utilisation d'un carbène à titre de catalyseur de la réaction d'un composé (I) comprenant au moins une fonction isocyanate $-N=C=O$ avec un composé organique (II) porteur d'au moins un groupement hydroxyle $-OH$, pour former un composé comprenant au moins un groupe uréthane $-HN-C(=O)-O$.

5 30. Kit pour la préparation d'un composé comprenant au moins un groupe uréthane $-HN-C(=O)-O$, ledit kit incluant :

- un composé (I) comprenant au moins une fonction isocyanate $-N=C=O$, contenu dans un premier récipient ;
- un composé organique (II) porteur d'au moins un groupement hydroxyle $-OH$, séparé du composé (I), contenu dans un deuxième récipient, distinct du premier récipient, ledit composé (II) étant isolé du composé (I) ;
- un carbène contenu dans un récipient.

31. Kit selon la revendication 30, incluant :

- un premier récipient (R1) contenant un composé (I) comprenant au moins une fonction isocyanate $-N=C=O$ en association avec un carbène;
- un deuxième récipient (R2) contenant un composé organique (II) porteur d'au moins un groupement hydroxyle $-OH$, séparé du composé (I).

32. Kit selon la revendication 30 incluant :

- un premier récipient (R1') contenant un composé (I) comprenant au moins une fonction isocyanate $-N=C=O$;
- un deuxième récipient (R2') contenant un composé organique (II) porteur d'au moins un groupement hydroxyle $-OH$ en association avec un carbène, ledit composé (II) étant séparé du composé (I).

25 33. Composition polymère à base de polyuréthane susceptible d'être obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 28.

34. Composition polymère selon la revendication 33, qui est sensiblement exempte d'espèces métalliques.

35. Utilisation d'une composition selon la revendication 33 ou 34, pour la constitution de revêtements protecteurs ou pour la formulation de peintures et vernis.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 696060
FR 0756727

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 990 340 A (HAIDER KARL W [US] ET AL) 23 novembre 1999 (1999-11-23) * revendication 1 *	1-35	C08G18/20 C08G18/16 C08G18/32 C08G18/48
X	WO 2005/113626 A (UNIV UTAH RES FOUND [US]; LOUIE JANIS [US]; DUONG HUNG A [US]; CROSS M) 1 décembre 2005 (2005-12-01) * page 5, ligne 1 - ligne 23; figures 1-6 *	1-35	C08G18/72 B01J27/14 B01J27/24 C08L75/04 C09D175/04
A	DIDIER BOURISSON, OLIVIER GUERRET, FRANÇOIS P. GABBAI, AND GUY BERTRAND: "Stable Carbenes" CHEM.REV., vol. 100, 2000, pages 39-91, XP002467013 * alinéas [III.3], [IV.1], [V.2.1], [V.3.2], [V.4.2] *	1-35	
A	MICHAEL K. DENK *, JOSÉ M. RODEZNO, SHILPI GUPTA, ALAN J. LOUGH: "Synthesis and reactivity of subvalent compounds Part.11 Oxidation, hydrogenation and hydrolysis of stable diamino carbenes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 617-618, 2001, pages 242-253, XP002467014 * figure 1 *	1-35	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C08G C09D
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 janvier 2008		Scheuer, Sylvie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 696060
FR 0756727

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	OTTO M ET AL: "MONO- AND DIAMINOCARBENES FROM CHLOROIMINIUM AND -AMIDINIUM SALTS: SYNTHESIS OF METAL-FREE BIS(DIMETHYLAMINO)CARBENE" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 126, no. 4, 6 janvier 2004 (2004-01-06), pages 1016-1017, XP008044561 ISSN: 0002-7863 * le document en entier *	1-35	
A	ANTHONY J. ARDUENGO, III, RICHARD L.HARLOW, MICHAEL KLINE: "A stable Crystalline Carbene" J.AM.CHEM. SOC., vol. 113, 1991, pages 361-363, XP002467016 * le document en entier *	1-35	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 janvier 2008		Scheuer, Sylvie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire 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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0756727 FA 696060**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **31-01-2008**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5990340 A	23-11-1999	CA 2256961 A1	29-06-1999
WO 2005113626 A	01-12-2005	AUCUN	