

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



PCT



(43) Date de la publication internationale
29 janvier 2009 (29.01.2009)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/013344 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 65/10 (2006.01) *B01J 31/22* (2006.01)

Général Chanzy, F-33400 Talence (FR). **RAYNAUD, Jean** [FR/FR]; 16 avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2008/059739

(74) Mandataires : **BOITTIAUX, Vincent** etc.; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international : 24 juillet 2008 (24.07.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
07 56724 25 juillet 2007 (25.07.2007) FR

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :
RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)** [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
DESTARAC, Mathias [FR/FR]; 64 boulevard du Port-Royal, F-75005 Paris (FR). **MIGNANI, Gérard** [FR/FR]; 2 avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). **BACEIREDO, Antoine** [FR/FR]; Apt. D41, 2 rue Raymond Boulogne, F-31500 Toulouse (FR). **TATON, Daniel** [FR/FR]; 80 route de Bergerac, F-33750 Camarsac (FR). **GNANOU, Yves** [FR/FR]; 86 rue du

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

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(54) Title: OPENING OF EPOXY CYCLES BY CARBENES

(54) Titre : OUVERTURE DE CYCLES EPOXY PAR DES CARBENES

(57) Abstract: The invention relates to the use of carbenes as opening agents of the epoxy cycle, in particular for the polymerisation of oxirane monomers. The invention particularly relates to different methods for preparing polyoxiranes using a carbene as anionic polymerisation primer and/or catalyst.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation de carbènes à titre d'agents d'ouverture de cycle époxy, notamment pour la polymérisation de monomères oxiranes. L'invention concerne en particulier différents procédés de préparation de polyoxiranes mettant en œuvre un carbène à titre d'amorceur et/ou catalyseur de polymérisation anionique.

WO 2009/013344 A1

Ouverture de cycles époxy par des carbènes

La présente invention a trait à des procédés de synthèse organique, notamment de synthèse macromoléculaire, mettant en œuvre des réactions d'ouverture de cycles époxy.

5 En particulier, l'invention concerne des procédés de polymérisation de monomères oxirannes, tels que l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène, permettant d'accéder à des polymères de type poly(oxiranne), désignés plus généralement par le terme de polyéthers, tels que le poly(oxyde d'éthylène), le poly(oxyde de propylène).

10 Par composé (ou monomère) "oxiranne", on entend, au sens de la présente description, tout composé organique porteur d'au moins un cycle époxy, de formule :



15 Dans un composé oxiranne au sens de la présente description, chacun des deux atomes de carbone du cycle est le plus souvent porteur de deux groupements indépendamment choisis parmi H, un groupe alkyle (CH₃ par exemple) ou, plus généralement, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, cette chaîne pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes.

20 Le cycle époxy est un cycle tendu dont on a décrit divers modes d'ouverture. Les réactions d'ouvertures de cycles époxy contenu dans des oxirannes sont à la base de multiples réactions de chimie organique, allant de la chimie fine à la chimie des polymères.

25 Une application intéressante de la réaction d'ouverture des cycles époxy est notamment la synthèse de polymères de type polyoxiranne (polyéthers).

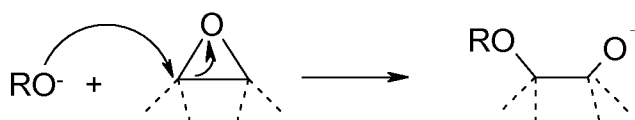
Par "*polyoxiranne*", on entend ici un polymère issu de la polymérisation de composés oxirannes du type précités et mettant en œuvre l'ouverture du cycle époxy des monomères. Ces polymères polyoxirannes sont généralement obtenus

par une polymérisation opérant par voie ionique (par voie anionique notamment) ou par voie coordonnée. Ces polyoxirannes sont également désignés par les termes "poly(oxiranne)" ou "polyéther".

A titre d'exemple de polyoxirannes on peut notamment citer le poly(oxyde d'éthylène) ou le poly(oxyde de propylène).

Usuellement, les polyoxirannes sont synthétisés par une polymérisation anionique par ouverture de cycle, où on met en œuvre un alcoolate de métal alcalin ou alcalinoterreux (BuOK par exemple) ou bien un hydroxyde métallique (soude ou potasse notamment) à titre d'amorceur de polymérisation.

Dans ce type de réaction, l'alcoolate ou l'hydroxyde qui est employé à titre d'amorceur réagit sur le cycle époxy des monomères oxirannes, selon la réaction schématique suivante :



L'ouverture de cycle ainsi obtenue crée une nouvelle espèce alcoolate qui, à son tour, peut réagir sur un cycle époxy d'un autre oxiranne, cette réaction se propageant ensuite et permettant ainsi une croissance de la chaîne polymère.

Des réactions de polymérisation de ce type sont bien connues et on largement été décrites. Pour plus de détails à ce sujet, on pourra notamment se reporter à *Comprehensive Polymer Science, Third Edition*, Allen G., Bevington J.C. Eds, Pergamon : Oxford (1985) ou à l'article de S Penczek et al., dans *Prog. Polym. Sci.* , vol. 32, pp. 247–282 (2007).

Les réactions de polymérisation anionique par ouverture de cycle du type précitées présentent l'inconvénient de mettre en œuvre des ions métalliques (à savoir les contre-ions des alcoolates employés), qui restent généralement dans le milieu de synthèse du polymère et qui se retrouvent *in fine* dans les polymères polyoxirannes synthétisés.

Dans de nombreuses applications des polyoxirannes tels que les poly(oxyde d'éthylène) et poly(oxyde de propylène), il s'avère nécessaire d'éliminer ces cations métalliques, ce qui implique une étape supplémentaire de purification, qui alourdit le procédé en se répercutant notamment sur son coût et sa durée. De telles étapes supplémentaires de purification sont notamment requises lorsque le polymère est destiné à une utilisation dans le domaine biomédical ou bien encore dans celui de la microélectronique.

Pour éviter d'avoir à mettre en œuvre une étape de purification du type précité, il a été proposé, notamment dans *ACS Polymer Preprints, Div. Polym. Chem.*, vol. 47(2), p. 99-100 (2006), d'utiliser à titre d'amorceur de polymérisation, non pas un alcoolate métallique, mais un alcool utilisé en présence d'un carbène. Dans l'article précité de *Polymer Preprints*, il est décrit l'emploi d'un carbène N-hétérocyclique (NHC), du type de ceux décrits dans *Tetrahedron*, vol. 55, pp. 14523-14534 (1999). Dans ce procédé, le carbène est employé à titre d'agent de déprotonation de l'alcool, sa réaction avec l'alcool conduisant à une espèce alcoolate associé à un contre-cation imidazolium. Ainsi, schématiquement, on obtient un amorceur alcoolate similaire à ceux employés dans les procédé de polymérisation anionique par ouverture de cycle usuels, à la différence que cet amorceur ne contient pas de cation métallique, ce qui ouvre la voie à une synthèse de polymères exempte de cations métalliques.

Malgré ces avantages, le procédé précité nécessite néanmoins systématiquement la mise en œuvre d'un alcool à titre d'amorceur, ce qui affecte la nature des chaînes polymères synthétisées, ces chaînes présentant systématiquement à une de leurs extrémités un groupement correspondant à l'alcool employé dans l'étape d'amorçage de la réaction.

Or, si la présence d'un tel groupe terminal peut être recherchée dans certains cas, il en est d'autre où on préfère obtenir des polyoxirannes exempts de ce type de fonctionnalité en extrémité de chaîne. Par ailleurs, il s'avère parfois souhaitable d'obtenir des polyoxirannes ayant une fonctionnalité en extrémité de chaîne, mais que cette fonctionnalité ne soit pas dictée par la nature d'un alcool employé dans l'étape d'amorçage.

De façon plus générale, il est actuellement souhaitable de disposer d'une réaction d'ouverture de cycle époxy qui ne nécessite pas systématiquement la mise en œuvre d'un alcool ou d'un alcoolate.

Un but de la présente invention est de fournir un nouveau procédé permettant de réaliser une ouverture de cycle époxy qui soit adapté notamment à la préparation de polymère de type polyoxiranne et qui ne nécessite ni l'emploi de sels métalliques, ni la mise en œuvre d'un alcoolate ou d'un alcool.

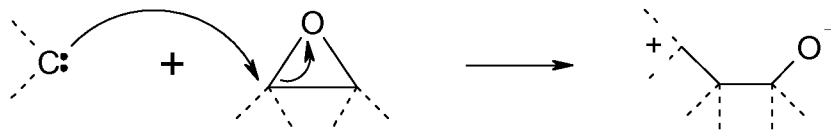
A cet effet, il est fourni selon l'invention une nouvelle voie d'ouverture d'un cycle époxy, dans laquelle on utilise un nouvel agent d'ouverture du cycle époxy. Plus précisément, selon l'invention, on utilise un carbène à titre d'agent d'ouverture d'un cycle époxy.

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 mis en évidence qu'un carbène tel que défini ci-dessus s'avère efficace, à lui seul, pour réaliser l'ouverture d'un cycle époxy. De façon inattendue, il s'avère que la réaction directe d'un carbène sur un cycle époxy conduit à une ouverture du cycle époxy, ce sans qu'il soit nécessaire de mettre en œuvre un alcool du type de ceux décrits dans l'article de *Polymer Preprints* précité.

Sans vouloir être lié par une théorie particulière, les travaux des inventeurs permettent d'avancer que, lorsqu'il est mis en contact avec un composé oxiranne,

un carbène induit une ouverture du cycle époxy, selon la réaction schématique suivante :



L'ouverture de cycles époxy par un carbène selon l'invention peut, entre autres, être employée pour amorcer une réaction de polymérisation de monomères oxirannes, notamment la polymérisation de l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène. Dans ce cadre, le carbène, en jouant son rôle d'agent d'ouverture de cycle époxy des composés oxirannes, conduit à la formation d'espèces anioniques de type alcoolates, et il joue de ce fait le rôle d'agent initiateur de la polymérisation anionique. Plus précisément, dans la réaction de polymérisation, en jouant son rôle d'agent d'ouverture de cycles époxy, le carbène joue le rôle d'amorceur et/ou de catalyseur de la polymérisation anionique.

Selon un aspect particulier, la présente invention a pour objet cette utilisation spécifique d'un carbène à titre d'amorceur et/ou catalyseur de polymérisation anionique pour la polymérisation de monomères oxirannes. Par souci de concision, le carbène sera plus simplement désigné ci-après comme un "initiateur" de polymérisation. Ce terme d'initiateur indique que le carbène est un amorceur et/ou un catalyseur de la réaction de polymérisation.

Le plus souvent, on utilise selon l'invention uniquement carbène (ou éventuellement un mélange de plusieurs carbènes) à titre de seul initiateur de polymérisation anionique, sans autre initiateur de polymérisation anionique.

Il n'est certes pas exclu de mettre en œuvre un ou plusieurs autres initiateurs de polymérisation conjointement au carbène, mais la mise en œuvre de tels initiateurs additionnels n'est aucunement requise selon l'invention.

En particulier, dans le cadre de l'invention, il n'est nul besoin d'employer des amorceurs de type alcoolates métalliques en plus de l'initiateur de type carbène. Plus généralement, le procédé de l'invention ne nécessite pas l'emploi

de composés comprenant des cations métalliques, ce qui permet de s'affranchir de la présence d'ions métalliques dans les polyoxirannes synthétisés.

A ce sujet, il est à noter que, lorsqu'on souhaite s'affranchir de la présence d'ions métalliques dans les polymères synthétisés selon l'invention, il est
5 préférable d'employer des carbènes non liés ou complexés à des cations métalliques. Dans ce cadre, il est à souligner que de nombreux carbènes actuellement connus sont obtenus selon des modes de préparation conduisant à des carbènes complexés par des cations métalliques. Il est préférable selon
10 l'invention de ne pas employer ce type de carbène et d'employer, au contraire, des carbènes exempts de cations métalliques tels que ceux préparés, par exemple, selon la méthode décrite dans l'article de Otto, M. et al. dans *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp 1016-1017 (2004).

En outre, la mise en œuvre d'un alcool conjointement au carbène n'est pas requise pour obtenir la polymérisation recherchée selon l'invention.

15 Selon un aspect plus particulier, l'invention a pour objet différents procédés de préparation de polyoxirannes à partir de polymères oxirannes, employant un carbène à titre d'amorceur et/ou catalyseur de polymérisation anionique, qui sont définis ci-après.

20 Dans un premier procédé (P1) de préparation de polyoxirannes selon l'invention, on met en contact des monomères oxirannes avec un carbène, en l'absence de tout alcool susceptible de réagir avec le carbène assurant le rôle d'amorceur et/ou de catalyseur de polymérisation anionique.

Dans ce premier procédé (P1), le carbène est le plus souvent employé en l'absence de tout initiateur de polymérisation anionique autre qu'un carbène.

25 Dans ce procédé (P1), un alcool n'est employé à aucun moment au cours de la réaction de polymérisation elle-même. Tout au plus, il peut éventuellement être fait usage d'un alcool pour arrêter la réaction de polymérisation (l'utilisation d'un alcool n'est cependant pas requise pour ce faire, d'autres espèces pouvant être employées pour arrêter la réaction de polymérisation, par exemple de l'eau,

ou, plus généralement, tout composé de formule Nu-H ou Nu est un groupement à caractère nucléophile).

Un deuxième procédé (P2) de préparation de polyoxirannes selon l'invention, comprend une première étape (E1) où on met en contact des monomères oxirannes avec un carbène, et une étape (E2) où on ajoute un alcool susceptible de réagir avec le carbène dans le milieu de polymérisation, l'étape (E2) étant effectuée après ou pendant l'étape (E1). En général, le procédé (P2) ne comporte aucune étape de pré-mélange d'alcool et de carbène.

Dans le procédé (P2), l'étape (E1) conduit à des réactions d'ouverture de cycles époxy des composés oxirannes par le carbène. Cette étape (E1) est avantageusement conduite préalablement à l'étape (E2), typiquement en laissant réagir le carbène et les monomères pendant au moins une minute, de préférence d'au moins deux minutes, et plus avantageusement d'au moins deux minutes, par exemple pendant une durée de 1 minute à 72 heure, notamment de 2 minutes à 48 heures avant d'ajouter l'alcool. Selon un mode particulier de réalisation, on effectue l'étape (E2) à bref délai après l'étape (E1), typiquement en laissant réagir le carbène et les monomères pendant 1 à 15 minutes, typiquement entre 2 et 10 minutes, préalablement à la mise en œuvre de l'étape (E1). Selon un autre mode de réalisation, on laisse réagir le carbène et les monomères plus longtemps préalablement à la mise en œuvre de l'étape (E1), par exemple pendant 5 heures à 72 heures, par exemple entre 10 heures et 48 heures, notamment pendant 20 à 30 heures avant d'ajouter l'alcool. Selon encore un autre mode de réalisation, on laisse réagir le carbène et les monomères pendant 30 minutes à 5 heures, par exemple entre 1 heure et 3 heures, avant d'ajouter l'alcool.

Alternativement, les étapes (E1) et (E2) du procédé (P2) peuvent éventuellement être conduites simultanément, auquel cas le procédé (P2) peut typiquement comporter une étape (E) dans laquelle on met simultanément en contact les monomères oxirannes, le carbène et l'alcool, par exemple en introduisant simultanément ces composés au sein d'un réacteur de polymérisation.

Dans un troisième procédé (P3) de préparation de polyoxirannes selon l'invention, on met en contact des monomères oxirannes avec un carbène et un alcool, au sein d'un milieu comprenant un solvant choisi parmi le DMSO (diméthylsulfoxyde), le THF (tétrahydrofuranne), et/ou le dioxanne, et
5 préférentiellement au sein d'un milieu comprenant du DMSO (par exemple un milieu solvant essentiellement constitué de DMSO).

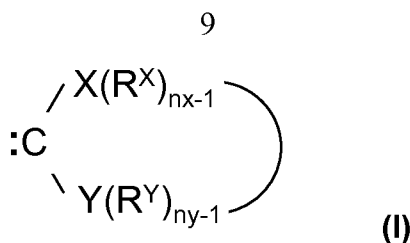
Dans un autre procédé (P4) de préparation de polyoxirannes possible selon l'invention, on met en contact des monomères oxirannes avec un carbène et un alcool, en l'absence de tout solvant. Dans ce cadre, le procédé (P4) peut
10 notamment être mis en œuvre en l'absence de tout alcool susceptible de réagir avec le carbène assurant le rôle d'amorceur et/ou de catalyseur de polymérisation anionique. Alternativement, le procédé (P4) peut être mis en œuvre en mettant en œuvre les conditions du procédé (P2), à savoir en mettant en œuvre une première
15 étape (E1') où on met en contact des monomères oxirannes avec un carbène, et une étape (E2') où on ajoute un alcool susceptible de réagir avec le carbène dans le milieu de polymérisation, l'étape (E2') étant effectuée après ou pendant l'étape (E1), lesdites étapes (E1') et (E2') étant conduites en l'absence de solvant.

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

Le carbène utile selon l'invention

Quel que soit le procédé employé selon l'invention, le carbène utilisé à titre d'agent d'ouverture de cycle époxy (et généralement à titre d'initiateur de polymérisation anionique) peut varier en une assez large mesure.

Avantageusement, le carbène employé selon l'invention comporte, en α de son carbone divalent, au moins un hétéroatome choisi parmi N, S, P, Si et O. Avantageusement, dans ce cadre, le carbène utilisé répond à la formule générale (I) ci-dessous :



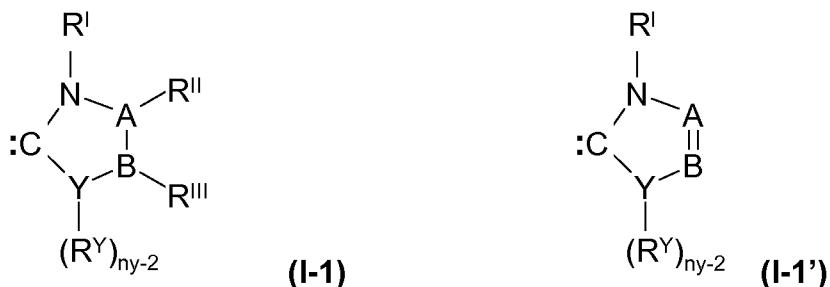
dans laquelle :

- X et Y, identiques ou différents, sont des hétéroatomes choisi parmi N, S, P, Si et O ;
- n_x et n_y 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 ;
 - 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 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 lié 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, figure l'hétérocycle ainsi formé comporte de préférence de 5 à 7 chaînons.

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

Selon un mode de réalisation tout particulièrement intéressant, le carbène employé est un carbène NHC du type précité répondant à l'une des formules générales (I-1) ou (I-1') ci-dessous :

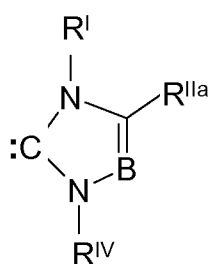


dans lesquelles :

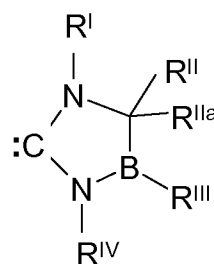
- Y est un hétéroatome choisi parmi N, S, P, Si et O, Y étant de préférence un atome d'azote ;
- ny et R^Y ont les définitions précitées ; et
- R^I désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - 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.

Selon un mode de réalisation encore plus avantageux, le carbène utilisé répond à l'une des formules générales (I-1a) ou (I-1a') ci-dessous :



(I-1a)



(I-1a')

dans lesquelles :

- R^I , R^{II} , R^{IIa} , R^{III} et B sont tels que définis précédemment ; et

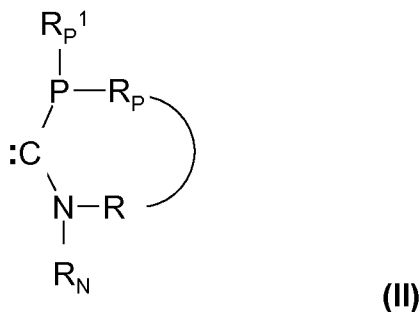
- R^{IV} désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :

- 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.

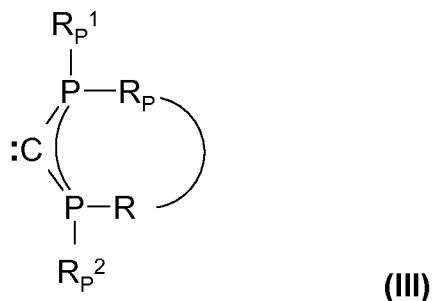
De façon particulièrement intéressante, le carbène répond à la formule (I-1a) précitée.

Alternativement, selon un autre mode de réalisation envisageable, le carbène employé selon l'invention peut être un composé choisi parmi les composés suivants :

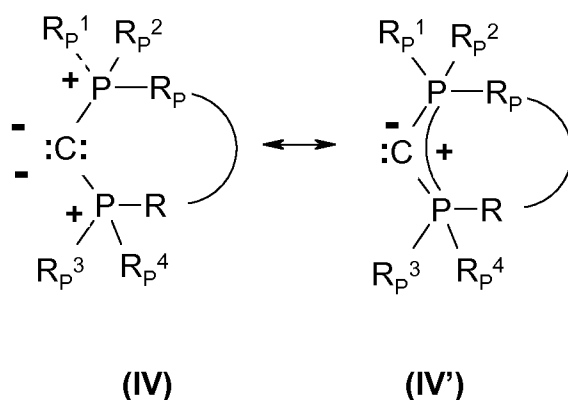
- les phosphino(amino)carbènes de formule (II) :



- les bisphosphinocarbènes de formule (III) :



- les carbodiphosphoranes répondant à l'une des formules mésomères (IV) ou (IV') suivantes



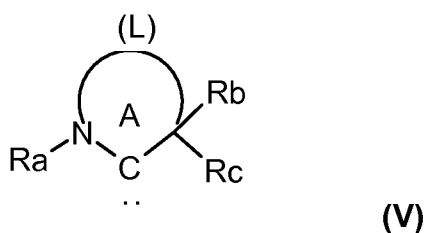
où chacun des groupes R, R_P, R_P¹, R_P², R_P³, R_P⁴, R_N, et R_P1 représente, indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :

- 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 au moins un groupe alkyle ou alcoxy

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 (le cas échéant, l'hétérocycle ainsi formé comporte de préférence de 5 à 7 chaînons).

Selon encore un autre mode de réalisation possible, le carbène 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 est décrit. Dans ce cadre, le carbène répond avantageusement à la formule (V) ci-dessous :



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, alkoxycarbonyl,

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 (V) 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 (V), dès lors que l'un des groupes R_a , R_b , ou R_c 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, R_a , R_b ou R_c 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 C_1 - C_{15} , de préférence en C_1 - C_{10} . et encore plus préférentiellement en C_1 - C_4 . Des exemples de groupes alkyle préférés sont notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-butyle.

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

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.

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-butynyle.

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.

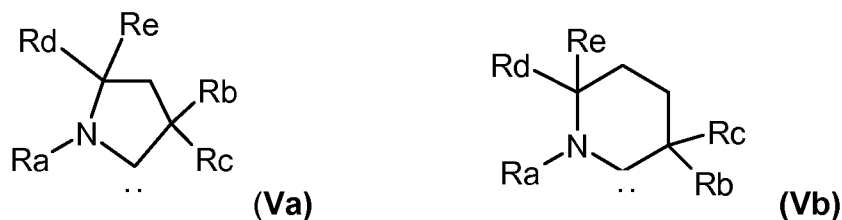
Par "cycloalkyle", on entend un groupe hydrocarboné cyclique, monocyclique en C₃-C₈, de préférence, un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle ou polycyclique (bi- ou tricyclique) en C₄-C₁₈, notamment adamantyle ou norbornyle.

Par "aryle", on entend un groupe mono- ou polycyclique aromatique, de préférence, mono- ou bicyclique en C₆-C₂₀, de préférence, phényle ou naphthyle. 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 notamment phényle, naphthyle.

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 (V) sont les carbènes répondant aux formules (Va) et (Vb) 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 (Va) ou (Vb) où :

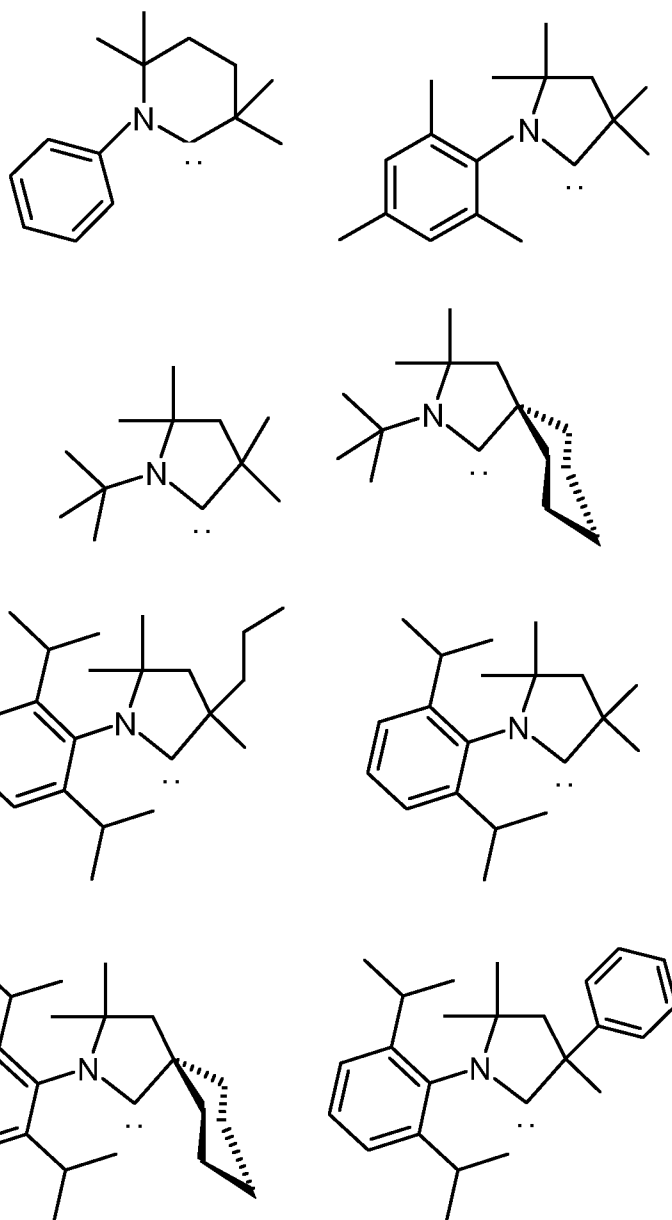
- Ra est un groupe alkyle, un groupe aryle éventuellement substitué, de préférence un groupe phényle éventuellement substitué ;
- Rb et Rc, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, un groupe aryle éventuellement substitué, de préférence un groupe phényle éventuellement substitué ;
- Rd et Re, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle.

Préférentiellement, on peut utiliser des carbènes de formule (Va) ou (Vb),

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 :



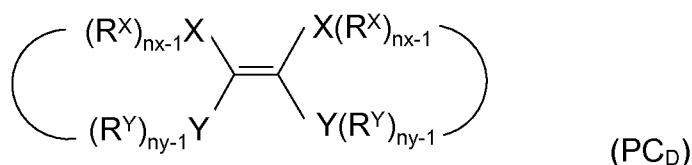
5

10

15

Quelle que soit sa nature exacte, le carbène utilisé selon l'invention peut être un carbène qui a été préformé dans une étape préalable à l'étape d'ouverture du cycle époxy, par exemple préalablement à l'étape de polymérisation dans laquelle il est mis en œuvre. Il s'agit dans ce cadre d'un carbène dit "nu", qui est généralement conservé sous atmosphère inerte et non réactive (généralement anhydre), préalablement à sa mise en œuvre selon l'invention, 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 employé selon l'invention peut être formé *in situ* à partir d'au moins un précurseur (PC) dudit carbène (forme "masquée" du carbène), dans le milieu où le carbène est utilisé selon l'invention, typiquement dans le milieu de polymérisation de l'oxiranne. Dans ce cas de figure, le précurseur (PC) de carbène employé peut notamment être 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 :

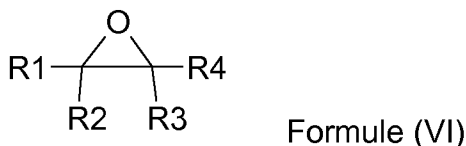


où X, Y, nx, ny, R^X et R^Y ont les définitions précitées ;

Selon un mode de réalisation particulier, le carbène employé selon l'invention 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 monomères oxirannes

Dans le cadre de la présente invention, les monomères oxirannes employés sont avantageusement choisis parmi les composés de formule (VI) suivante :



dans laquelle chacun des groupements R1, R2, R3 et R4 représente, indépendamment des autres groupes, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, ou une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, cette chaîne pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes. Plus préférentiellement, chacun des groupements R1, R2, R3 et R4 représente, indépendamment des autres groupes,

un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle content de 1 à 6 atomes, par exemple 1, 2, 3 ou 4 atomes.

Selon un mode de réalisation avantageux, les monomères oxirannes qui sont mis en œuvre selon l'invention sont choisis parmi les composés répondant à la formule (VI) précitée dans lesquels $R_1 = R_2 = R_3 = H$, et R_4 est un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle ou t-butyle. Typiquement, les monomères oxirannes employés selon l'invention peuvent être choisis parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et leurs mélanges.

L'alcool mis en œuvre dans les procédés (P2) et (P3)

L'alcool utilisable dans les procédés (P2) et (P3) selon l'invention peut varier en une assez large mesure.

De préférence, cet alcool sera choisi parmi les alcools de formule (VI) suivante :



où R est un groupe alkyle ou une chaîne hydrocarboné, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, R étant par exemple un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, éventuellement porteur d'un ou plusieurs autres groupements –OH que celui présenté ci-dessus (auquel cas la polymérisation conduit généralement à des polymères ayant une structure en étoile).

Selon un mode de réalisation intéressant, les alcools utilisés peuvent être choisis parmi les composés suivants :

- les alcools gras, notamment les alcools de formule (V) précitée où R est une chaîne alkyle ou alcényle comprenant de 6 à 18 atomes de carbone ;
- les alcools de formule (V) précitée où R est une chaîne insaturée, comme par exemple l'undécylénol ou l'alcool allylique;

- les diols et les polyols, tels que l'éthylène glycol ou le glycérol, ou bien encore le triméthylolpropane,
- le pentaérythritol,
- les polymères comportant une succession de motif incluant un groupe –OH.

5 **Les paramètres de mise en œuvre des procédés de polymérisation selon l'invention**

Dans les procédés (P1), (P2), (P3) et (P4) précités, quelle que soit la nature du carbène et du monomère oxiranne employés selon l'invention, on préfère employer ces composés avec un ratio molaire (carbène/époxy), correspondant au
10 nombre de mole total de carbène (C:) rapporté au nombre de mole total de fonctions époxy portées par les monomères oxirannes, compris entre 0,000001 et 0,1, notamment dans le cas où on cherche à obtenir des polymère de masse molaire comprise entre 500 et 500 000 g/mol. Avantageusement, ce ratio molaire (carbène/époxy) est compris entre 0,0001 et 0,1, par exemple entre 0,001 et 0,01
15 si le carbène est utilisé sans alcool. Dans le cas où le carbène est mis en œuvre en association avec un alcool, on utilise de préférence un ratio molaire (carbène/époxy) compris entre 0,000001 et 0,01, par exemple entre 0,00001 et 0,001.

Par ailleurs, les procédés (P1) et (P2) sont le plus souvent mis en œuvre au
20 sein d'un milieu solvant, comme c'est systématiquement le cas pour le procédé (P3). Le cas échéant, le solvant est avantageusement choisi parmi les solvants avantageux définis pour le procédé (P3). Dans le cas de la mise en œuvre d'un milieu solvant, la concentration en carbène dans le solvant sont avantageusement comprises entre 0,01 g/L et 1 g/L, par exemple entre 0,1 g/L et 0,5 g/L.
25 Alternativement, les procédé (P1) et (P2) peuvent être mis en œuvre sans solvant, selon un mode de réalisation similaire à celui du procédé (P4).

Dans le cas des procédés (P2), (P3) et (P4), l'alcool, lorsqu'il est présent, est généralement mis en œuvre à raison d'un ratio molaire carbène/alcool de 0,01 à 0,5, typiquement de 0,02 à 2.

D'autre part, les procédés (P1), (P2) et (P3) sont avantageusement conduits à une température comprise entre 0°C et 120°C, typiquement de 15 à 100°C, par exemple de 25 à 80°C.

5 De préférence, les procédés (P1), (P2) et (P3) sont conduits à une pression entre 10^5 à $5 \cdot 10^6$ Pa (à savoir entre 1 et 50 bars), typiquement entre $1,5 \cdot 10^5$ à $5 \cdot 10^5$ Pa (c'est-à-dire entre 1,5 et 5 bar).

Dans le cas des procédés de l'invention, il peut s'avérer intéressant, dans certains cas, d'additionner lentement ou de façon semi-continue les monomères dans un milieu comprenant le carbène.

10 Selon un autre aspect particulier, la présente invention a pour objet les compositions polymères à base de polyoxirannes telles qu'obtenues selon la présente invention, notamment les compositions à base de polyoxirannes susceptibles d'être obtenues selon les procédés (P1), (P2), (P3) et (P4) précités.

15 Dans ces compositions polymères spécifiques, tout ou partie des chaînes polymères obtenues sont porteuses de groupements spécifiques en extrémité de chaîne, qui sont caractéristiques de l'emploi d'un carbène à titre d'initiateur de polymérisation anionique.

20 Le plus souvent, la majeure partie des chaînes polymères sont porteuses de tels groupements spécifiques. C'est notamment le cas pour les compositions telles qu'obtenues selon le procédé (P1).

25 Les chaînes polymères obtenues à l'issue de la polymérisation selon le procédé de l'invention réagissent avec des composés de type Nu-H où le groupe Nu est un groupe nucléophile. En particulier, les polymères tels qu'obtenus selon les procédés de l'invention réagissent avec l'eau, ce par quoi on obtient en extrémités de chaînes polymères des fonctions terminales -OH. Le plus souvent, ils réagissent avec tout composé Nu-H, pour conduire à la formation de fonction -Nu à l'une des extrémité des chaînes polymères et à des fonctions -OH sur une autre extrémité.

Comme souligné plus haut dans la présente description, les compositions polymères obtenues selon l'invention peuvent avantageusement être exemptes de cations métalliques.

Les compositions polymères obtenues selon l'invention peuvent être employé dans de nombreuses applications, par exemple à titre d'agents tensioactifs, d'agents dispersants, de modificateurs de propriétés rhéologiques de compositions de liquides ou de gels, et/ou de système d'encapsulation (et généralement de délivrance) d'actifs. De façon plus spécifique, les compositions polymères obtenues selon l'invention qui sont exemptes de cations métalliques peuvent avantageusement être employés à titre de système d'encapsulation et/ou de délivrance d'actifs, de tensioactifs réactifs ou pour la constitution de films, ou de revêtements notamment dans des dispositifs à usage biomédical ou en microélectronique.

Les polymères obtenus selon l'invention peuvent également être utilisés à titre de macromonomères polymérisables.

Les polymères obtenus selon l'invention sont par ailleurs des polymères vivants (réactivables), qui peuvent être engagés dans des réactions de polymérisation ultérieure pour la préparation de polymères séquencés, par exemple par mise en contact des polymères issus des procédés avec des monomères oxirannes. Pour ce faire, le procédé de l'invention peut par exemple comporter après un procédé (P1), (P2), (P3) ou (P4) du type précité une ou plusieurs étapes additionnelles (E') de mise en contact des polymères obtenus avec un carbène des monomères oxirannes distincts de ceux mis en œuvre dans l'étape précédente.

Ces différentes applications constituent, selon un autre aspect, encore un autre objet de la présente invention.

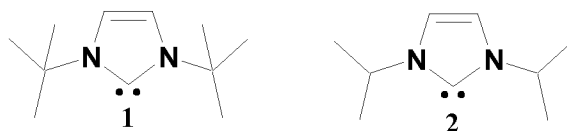
Différents aspects et avantages de l'invention ressortiront encore davantage au vu des exemples illustratifs exposés ci-après.

EXEMPLES :

Dans les exemples ci-après, on a effectué des réactions de synthèse de poly(oxyde d'éthylène) en mettant en œuvre le procédé de l'invention, et en utilisant le 1, 3-di-tert-butylimidazol-2-ylidene ou le 1, 3-di-isopropylimidazol-2-ylidene à titre de carbène.

Les carbène utilisés

Dans les exemples ci-après, on a mis en œuvre le 1,3-di-tert-butylimidazol-2-ylidene et le 1,3-di-isopropylimidazol-2-ylidene, qui seront plus simplement désignés ci-après par carbène 1 et carbène 2, et qui répondent respectivement aux formules suivantes :

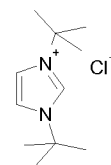


Ces carbènes ont été obtenus selon le protocole décrit dans le *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 617-618, pp. 242-253 (2001), en partant d'un chlorure de 1,3-di-tert-butylimidazolium tel qu'obtenu selon le protocole décrit dans le *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 3516-3526 (2005). Plus précisément, le carbène a été préparé selon le protocole ci-dessous (mis en 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).

La synthèse du carbène 1 est décrite ci-après en détail. Le carbène 2 a été synthétisé selon un mode de synthèse similaire (à cela près qu'à la fin de la synthèse, on obtient pour le carbène 1 un produit solide qui est purifié par sublimation, alors que le carbène 2, obtenu à l'état liquide, est, lui, purifié par distillation).

Synthèse du carbène 1

Synthèse du précurseur chlorure de 1,3-di-*tert*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 *tert*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 dioxanne, 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-*tert*butylimidazolium incluant des traces de chlorure de *tert*butylammonium), ayant les caractéristiques ci-dessous :

25

RMN ¹H (CDCl₃), 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) puis 15 mL de tétrahydrofurane (THF).

5 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).

10 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 laissé le milieu sous agitation à température ambiante pendant 2 heures, jusqu'à la fin du dégagement gazeux.

15 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 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 inerte.

20 Le carbène ainsi obtenu a été mis en œuvre pour la préparation de poly(oxyde d'éthylène) à partir d'oxyde d'éthylène (désigné par EO) dans les conditions exposées ci-après.

25 Dans tous les exemples, les réactions de polymérisation de l'oxyde d'éthylène (EO) ont été effectuées sous léger vide dans des appareillages en verre de type Schlenk immergés dans un bain d'huile préchauffé à 40°C, dans un solvant de polymérisation qui est le diméthylsulfoxyde (DMSO). Ce solvant a été préalablement séché sur hydrure de calcium, distillé sous vide et conservé sous atmosphère inerte d'azote dans un tube gradué muni de robinet en Téflon.

30 Le monomère EO a été introduit dans un tricol contenant des morceaux de sodium où il a été séché pendant trois heures à -30°C. Le monomère a ensuite été

transféré par distillation dans un tube gradué étanche équipé de robinets en Téflon.

Les carbènes 1 et 2, respectivement sous la forme d'un solide sublimé et d'un liquide distillé, ont été conservés sous atmosphère inerte d'argon et prélevés en boîte à gants avant chaque polymérisation.

Dans certains exemples, on utilise un alcool, dans ce cas, l'alcool est préalablement séché sur sulfate de magnésium (MgSO_4) ; après filtration, il est distillé sur tamis moléculaire.

Les prélèvements des différents réactifs ont été effectués par pesée ou bien à l'aide d'une seringue de précision.

Avant chaque réaction de polymérisation, l'appareillage en verre de type Schlenk a été séché sous vide à la flamme du chalumeau et transféré en boîte à gants. La quantité requise de carbène a été prélevée en boîte à gants et l'appareillage de type Schlenk a été retiré et connecté à une ligne de vide/azote.

Les quantités appropriées de solvant DMSO puis de monomère (EO) sont introduites sous vide à l'aide des tubes gradués décrits ci-dessus. Le mélange réactionnel a ensuite été placé dans un bain d'huile préchauffé à 40 °C pendant 4 jours. On a ensuite ajouté quelques gouttes de méthanol dégazé pour arrêter la réaction (l'eau contenue dans le méthanol étant responsable au moins en partie de réactions de terminaisons de chaîne conduisant à l'arrêt de la polymérisation).

La conversion du monomère a été calculée par gravimétrie après précipitation du polymère dans l'éther. Les masses molaires moyennes en nombre M_n (en g.mol^{-1}) sont exprimées en équivalents poly(oxyde d'éthylène) (PEO). La distribution des masses molaires est évaluée par l'indice de polymolécularité (I_p) correspondant au rapport de la masse molaire moyenne en masse et de la masse molaire moyenne en nombre ($I_p = M_w/M_n$). Les spectres de RMN ^1H des polymères ont été obtenus avec un appareil de 400 MHz (Bruker AC400) en utilisant le DMSO- d_6 comme solvant.

Exemple 1**polymérisation de EO en présence du carbène 1**

On a introduit 45 mg ($2,5 \times 10^{-4}$ moles) de carbène 1 et 10 mL de DMSO dans un appareil de type Schlenk muni d'un barreau aimanté suivant la procédure décrite plus haut. Après homogénéisation du milieu, on a ajouté 1 mL (0,02 mole) d'EO.

Après polymérisation, on a récupéré un polymère de masse molaire $M_n = 5000 \text{ g.mol}^{-1}$ et d'indice de polymolécularité $I_p = 1,5$. En RMN ^1H on observe des pics caractéristiques : à 4,6 ppm correspondant au proton des fonctions hydroxyle (CH_2OH) et à 3,5 ppm correspondant aux $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ de l'unité de répétition du PEO.

Exemple 2**polymérisation de EO en présence du carbène 1**

On a introduit 45 mg ($2,5 \times 10^{-4}$ moles) de carbène 1 et 20 mL de DMSO dans un appareil de type Schlenk muni d'un barreau aimanté suivant la procédure décrite plus haut. Après homogénéisation du milieu, on a ajouté 0,5 mL (0,01 mole) d'EO.

Après polymérisation, on a récupéré un polymère de masse molaire $M_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$ et d'indice de polymolécularité $I_p = 1,2$. En RMN ^1H on observe des pics caractéristiques : à 4,6 ppm correspondant au proton des fonctions hydroxyle (CH_2OH) et à 3,5 ppm correspondant aux $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ de l'unité de répétition du PEO.

Exemple 3**polymérisation de EO en présence du carbène 2**

On a introduit 80 mg ($5,3 \times 10^{-4}$ moles) de carbène 2 et 20 mL de DMSO dans un appareil de type Schlenk muni d'un barreau aimanté suivant la procédure décrite plus haut. Après homogénéisation du milieu, on a ajouté 2 mL (0,04 mole) d'EO.

Après polymérisation, on a récupéré un polymère de masse molaire $M_n = 3000 \text{ g.mol}^{-1}$ et d'indice de polymolécularité $I_p = 1,4$. En RMN ^1H on observe des pics caractéristiques : à 4,6 ppm correspondant au proton des fonctions hydroxyle (CH_2OH) et à 3,5 ppm correspondant aux $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ de l'unité de répétition du PEO.

Exemple 4

polymérisation de EO en présence du carbène 1 et d'alcool benzylique

On a introduit 18mg (10^{-4} moles) de carbène 1, 0,1mL (10^{-3} moles) d'alcool benzylique et 15 mL de DMSO dans un appareil de type Schlenk muni d'un barreau aimanté suivant la procédure décrite plus haut. Après homogénéisation du milieu, on a ajouté 2 mL (0,04 mole) d'EO.

Après polymérisation, on a récupéré un polymère de masse molaire $M_n = 1500 \text{ g.mol}^{-1}$ et d'indice de polymolécularité $I_p = 1,26$. En RMN ^1H on observe des pics caractéristiques : à 4,6 ppm correspondant au proton des fonctions hydroxyle (CH_2OH) et à 3,5 ppm correspondant aux $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ de l'unité de répétition du PEO.

Exemple 5

polymérisation de EO en présence du carbène 1 et d'alcool benzylique

On a introduit 18mg (10^{-4} moles) de carbène 1, 0,1mL (10^{-3} moles) d'alcool benzylique et 15 mL de DMSO dans un appareil de type Schlenk muni d'un barreau aimanté suivant la procédure décrite plus haut. Après homogénéisation du milieu, on a ajouté 4 mL (0,04 mole) d'EO.

Après polymérisation, on a récupéré un polymère de masse molaire $M_n = 4000 \text{ g.mol}^{-1}$ et d'indice de polymolécularité $I_p = 1,13$. En RMN ^1H on observe des pics caractéristiques : à 4,6 ppm correspondant au proton des fonctions hydroxyle (CH_2OH) et à 3,5 ppm correspondant aux $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ de l'unité de répétition du PEO.

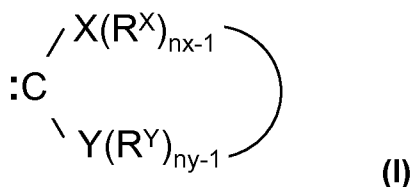
REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un carbène à titre d'agent d'ouverture d'un cycle époxy.
2. Utilisation selon la revendication 1, où le carbène est utilisé à titre d'amorceur et/ou catalyseur de polymérisation anionique pour la polymérisation de monomères oxirannes.
3. Procédé (P1) de préparation d'un polyoxiranne, employant un carbène à titre d'amorceur et/ou catalyseur de polymérisation anionique, dans lequel on met en contact des monomères oxirannes avec un carbène, en l'absence de tout alcool susceptible de réagir avec le carbène assurant le rôle d'amorceur et/ou catalyseur de polymérisation anionique.
4. Procédé (P2) de préparation d'un polyoxiranne, employant un carbène à titre d'amorceur et/ou catalyseur de polymérisation anionique, comprenant une première étape (E1) où on met en contact des monomères oxirannes avec un carbène, et une étape (E2) où on ajoute un alcool susceptible de réagir avec le carbène dans le milieu de polymérisation, l'étape (E2) étant effectuée après ou pendant l'étape (E1).
5. Procédé selon la revendication 4, où l'étape (E1) est conduite préalablement à l'étape (E2), de préférence en laissant réagir le carbène et les monomères pendant 1 minute à 72 heures avant d'ajouter l'alcool.
6. Procédé selon la revendication 4, où les étapes (E1) et (E2) du procédé (P2) sont conduites simultanément, le procédé comportant alors une étape (E) dans laquelle on met simultanément en contact les monomères oxirannes, le carbène et l'alcool.
7. Procédé (P3) de préparation d'un polyoxiranne, employant un carbène à titre d'amorceur et/ou catalyseur de polymérisation anionique, dans lequel on met

en contact des monomères oxirannes avec un carbène et un alcool, au sein d'un milieu comprenant un solvant choisi parmi le DMSO, le THF, et/ou le dioxanne, de préférence au sein d'un milieu comprenant du DMSO.

8. Procédé (P4) de préparation d'un polyoxiranne, employant un carbène à titre d'amorceur et/ou catalyseur de polymérisation anionique, dans lequel on met en contact des monomères oxirannes avec un carbène et un alcool, en l'absence de tout solvant.

9. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8, où le carbène utilisé répond à la formule générale (I) ci-dessous :



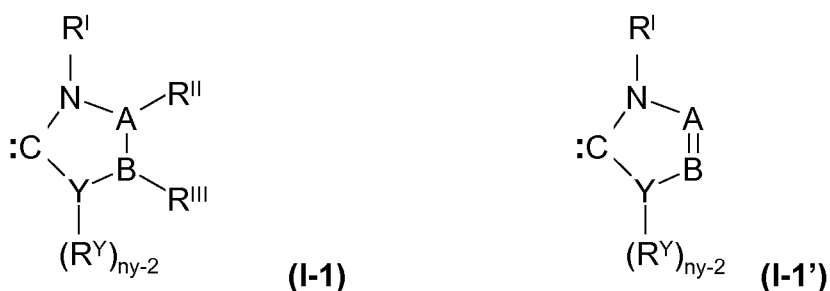
dans laquelle :

- 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 ;
- 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 ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;

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

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.

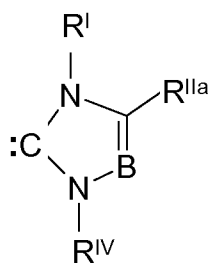
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel X désigne un atome d'azote.
11. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le carbone répond à l'une des formules générales (I-1) ou (I-1') ci-dessous :



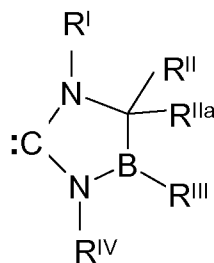
dans lesquelles :

- 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 3 ; 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 alkoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - 5 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par un groupe alkyle ou alkoxy
- A désigne un atome d'azote ou un groupement CR^{IIa} ,
 - B désigne un atome d'azote ou un groupement CR^{IIIa} ,
 - 10 • 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, cette chaîne hydrocarbonée étant de préférence :
 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié
 - 15 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 alkoxy ;
 - 20 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, notamment par au moins un groupe alkyle ou alkoxy.
- 25 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le carbène répond à la formule générale (I-1a) ou (I-1a') ci-dessous :



(I-1a)



(I-1a')

dans lesquelles :

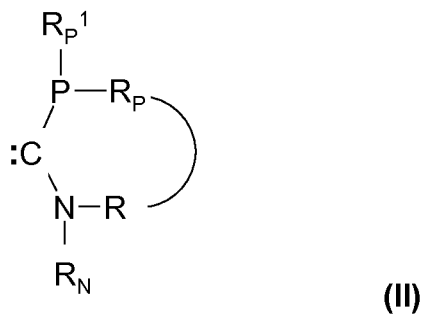
- R^I , R^{II} , R^{IIa} , R^{III} et B sont tels que définis dans la revendication 5 ; et
- R^{IV} désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, notamment par au moins un groupe alkyle ou alkoxy.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le carbène répond à la formule générale (I-1a).

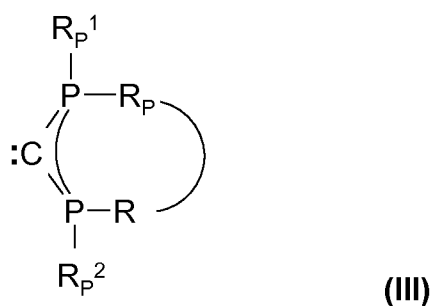
14. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8, où le carbène est un composé choisi parmi les composés suivants :

- les phosphino(amino)carbènes de formule (II) :

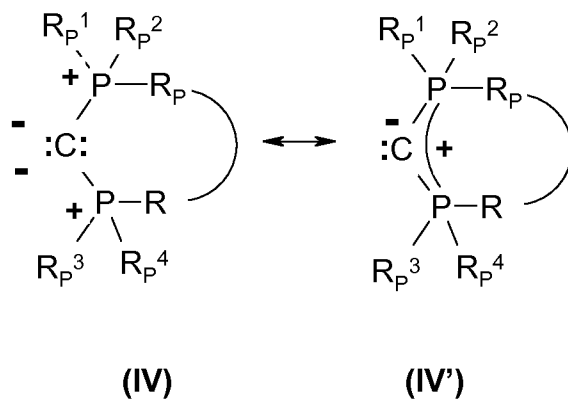
35



- les bisphosphinocarbènes de formule (III) :



- les carbodiphosporanes répondant à l'une des formules mésomères (IV) ou (IV') suivantes

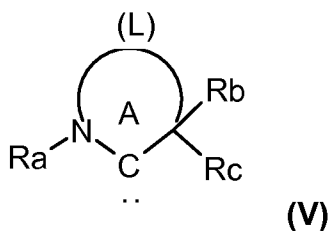


où chacun des groupes R, R_P, R_P¹, R_P², R_P³, R_P⁴, R_N, et R_P¹ représente, indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :

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

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.

15. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8, où le carbène est un carbène à motif alkylaminocyclique CAAC répondant à la formule (V) ci-dessous :



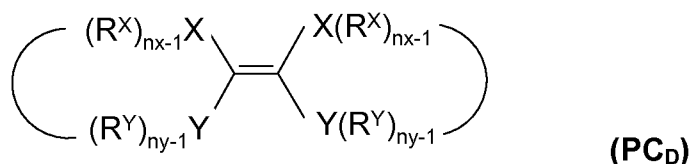
où :

- 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, alkoxy, alcényloxy, alcynyloxy, aryloxy, alkoxycarbonyl, 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.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 15, dans lequel le carbène utilisé est un carbène qui est préformé dans une étape préalable à l'étape de polymérisation dans laquelle il est mis en oeuvre.

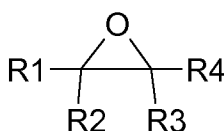
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, dans lequel le carbène utilisé est formé *in situ*, à partir d'au moins un précurseur (PC) dudit carbène, ledit précurseur étant un carbène sous forme dimérisée, qui est clivé en deux carbènes *in situ* par activation thermique, ce carbène dimérisé répondant avantageusement à la formule (PC_D) suivante :



où X, Y, nx, ny, R^X et R^Y sont tels que définis dans la revendication 3.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 17, dans lequel le carbène est un carbène encapsulé, mélangé physiquement à un polymère lui servant de gangue protectrice

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 18, dans lequel les monomères oxiranes employés sont choisis parmi les composés de formule (VI) suivante :



Formule (VI)

dans laquelle chacun des groupements R1, R2, R3 et R4 représente, indépendamment des autres groupes, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle content de 1 à 6 atomes.

5 20. Procédé selon la revendications 19, dans lequel les monomères oxirannes employés sont choisis parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et leurs mélanges.

21. Procédé selon l'une des revendications 3 à 20, dans lequel le carbène et les monomères oxirannes sont employés avec un ratio molaire (carbène/époxy), compris entre 0,000001 et 0,1.

10 22. Composition polymère à base de polyoxiranne susceptible d'être obtenue selon le procédé de l'une des revendications 3 à 21.

23. Composition polymère selon la revendication 22, qui est exempte de cations métalliques.

15 24. Utilisation d'une composition selon la revendication 22 ou 23 à titre d'agents tensioactifs, d'agents dispersants, de modificateurs de propriétés rhéologiques de compositions de liquides ou de gels, et/ou de système d'encapsulation (et généralement de délivrance) d'actifs.

25. Utilisation d'une composition selon la revendication 22 ou 23 à titre de macromonomères polymérisables.

20 26. Utilisation d'une composition selon la revendication 22 ou 23 à titre de polymères vivants pour la préparation de polymères séquencés.

25 27. Utilisation d'une composition selon la revendication 23, à titre de système d'encapsulation et/ou de délivrance d'actifs, de tensioactifs réactifs ou pour la constitution, de films, ou de revêtements dans des dispositifs à usage biomédical ou en microélectronique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/059739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G65/10 B01J31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G B01J

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MASON A.F., LHONMEIJER B.G.G., LI H., PRATT R.C., LIAO Q., FRANK C.W. & AL: "organocatalytic polymerization of ethylene oxide and the controlled synthesis of PEO-based hydrogel networks" ACS POLYMER PREPRINTS. DIVISION POLYMER CHEMISTRY, vol. 47, no. 2, 2006, pages 99-100, XP009094768 cited in the application schemes 1 & 2 page 99 - page 100 ----- -/-	1-4,6, 8-13, 19-25,27

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 septembre 2008

Date of mailing of the international search report

10/10/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Masson, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/059739

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SCHREINER P.R ; REISENAUER H. P.; ROMANSKI J.; MLOSTON G.: "[1,3]Dithian-2-ylidene" ANGEWANDTE CHEMIE - INTERNATIONAL EDITION, vol. 45, no. 24, 2006, pages 3989-3992, XP002465320 scheme 2,3,4	1-27
A	CANAC Y., SOLEILHAVOUP M., CONEREJO S., BERTRAND G.: "Stable non N-heterocyclic carbenes (non NHC). recent progress" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 689, 2004, pages 3857-3865, XP002465321 schemesfigures	1-27
A	RODRIGUEZ ET AL: "Catalytic activity of N-heterocyclic carbenes in ring opening polymerization of cyclic siloxanes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 692, no. 4, 4 January 2007 (2007-01-04), pages 705-708, XP005822766 ISSN: 0022-328X scheme 1	127
A	NYCE G W ET AL: "In Situ Generation of Carbenes: A General and Versatile Plattform for Organocatalytic Living Polymerisation" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 125, no. 10, 12 March 2003 (2003-03-12), pages 3046-3056, XP002283820 ISSN: 0002-7863 page 3048, right-hand column; tables 1,3	1-27
A	CERRAI P ET AL: "BLOCK COPOLYMERS OF L-LACTIDE AND POLY(ETHYLENE GLYCOL) FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. MATERIALS IN MEDICINE, CHAPMAN AND HALL, LONDON, GB, vol. 5, January 1994 (1994-01), pages 308-313, XP000606965 ISSN: 0957-4530 page 308 - page 309 ----- -/--	24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/059739

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SOSNIK A ET AL: "Poly(ethylene glycol)-poly(epsilon-caprolactone) block oligomers as injectable materials" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 44, no. 23, November 2003 (2003-11), pages 7033-7042, XP004462780 ISSN: 0032-3861 scheme 1 page 7033	24
A	US 2006/034797 A1 (ARIEN ALBERTINA M E [BE] ET AL) 16 February 2006 (2006-02-16) page 1, paragraph 13 - page 2, paragraph 21	24
X	EP 1 167 418 A (NANO CARRIER CO [JP] NANOCARRIER CO LTD [JP]) 2 January 2002 (2002-01-02) page 6, paragraph 20 - paragraph 23	26
A	FR 2 833 961 A (VIRSOL [FR]) 27 June 2003 (2003-06-27) page 3, line 4 - line 27	27
A	EP 0 950 679 A (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 20 October 1999 (1999-10-20) page 2, line 44 - line 47	1-27
A	US 4 303 544 A (KOSSWIG KURT ET AL) 1 December 1981 (1981-12-01) the whole document	24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/059739

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006034797	A1	16-02-2006	NONE	
EP 1167418	A	02-01-2002	DE 69921366 D1 DE 69921366 T2 WO 9957174 A1 US 6388041 B1	25-11-2004 16-02-2006 11-11-1999 14-05-2002
FR 2833961	A	27-06-2003	AU 2002364863 A1 CA 2470438 A1 CN 1606589 A EP 1456282 A1 WO 03054065 A1 JP 2005513224 T US 2005043429 A1	09-07-2003 03-07-2003 13-04-2005 15-09-2004 03-07-2003 12-05-2005 24-02-2005
EP 0950679	A	20-10-1999	CN 1234410 A DE 69921878 D1 DE 69921878 T2 ID 22463 A JP 3830274 B2 JP 11302371 A SG 71205 A1 TW 459001 B US 6255537 B1	10-11-1999 23-12-2004 17-03-2005 21-10-1999 04-10-2006 02-11-1999 21-03-2000 11-10-2001 03-07-2001
US 4303544	A	01-12-1981	DE 2918047 A1 EP 0018482 A1	11-12-1980 12-11-1980

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2008/059739

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08G65/10 B01J31/22

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 B01J

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
X	MASON A.F., LHONMEIJER B.G.G., LI H., PRATT R.C., LIAO Q., FRANK C.W. & AL: "organocatalytic polymerization of ethylene oxide and the controlled synthesis of PEO-based hydrogel networks" ACS POLYMER PREPRINTS. DIVISION POLYMER CHEMISTRY, vol. 47, no. 2, 2006, pages 99-100, XP009094768 cité dans la demande schemes 1 & 2 page 99 - page 100 ----- -/-	1-4,6, 8-13, 19-25,27

☒ 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

29 septembre 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/10/2008

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Masson, Patrick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2008/059739

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	SCHREINER P.R ; REISENAUER H. P.; ROMANSKI J.; MLOSTON G.: "[1,3]Dithian-2-ylidene" ANGEWANDTE CHEMIE - INTERNATIONAL EDITION, vol. 45, no. 24, 2006, pages 3989-3992, XP002465320 scheme 2,3,4	1-27
A	CANAC Y., SOLEILHAVOUP M., CONEREJO S., BERTRAND G.: "Stable non N-heterocyclic carbenes (non NHC). recent progress" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 689, 2004, pages 3857-3865, XP002465321 schemesfigures	1-27
A	RODRIGUEZ ET AL: "Catalytic activity of N-heterocyclic carbenes in ring opening polymerization of cyclic siloxanes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 692, no. 4, 4 janvier 2007 (2007-01-04), pages 705-708, XP005822766 ISSN: 0022-328X scheme 1	127
A	NYCE G W ET AL: "In Situ Generation of Carbenes: A General and Versatile Plattform for Organocatalytic Living Polymerisation" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 125, no. 10, 12 mars 2003 (2003-03-12), pages 3046-3056, XP002283820 ISSN: 0002-7863 page 3048, colonne de droite; tableaux 1,3	1-27
A	CERRAI P ET AL: "BLOCK COPOLYMERS OF L-LACTIDE AND POLY(ETHYLENE GLYCOL) FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. MATERIALS IN MEDICINE, CHAPMAN AND HALL, LONDON, GB, vol. 5, janvier 1994 (1994-01), pages 308-313, XP000606965 ISSN: 0957-4530 page 308 - page 309	24
	----- -/--	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2008/059739

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	SOSNIK A ET AL: "Poly(ethylene glycol)-poly(epsilon-caprolactone) block oligomers as injectable materials" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 44, no. 23, novembre 2003 (2003-11), pages 7033-7042, XP004462780 ISSN: 0032-3861 scheme 1 page 7033	24
A	US 2006/034797 A1 (ARIEN ALBERTINA M E [BE] ET AL) 16 février 2006 (2006-02-16) page 1, alinéa 13 - page 2, alinéa 21	24
X	EP 1 167 418 A (NANO CARRIER CO [JP] NANOCARRIER CO LTD [JP]) 2 janvier 2002 (2002-01-02) page 6, alinéa 20 - alinéa 23	26
A	FR 2 833 961 A (VIRSOL [FR]) 27 juin 2003 (2003-06-27) page 3, ligne 4 - ligne 27	27
A	EP 0 950 679 A (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 20 octobre 1999 (1999-10-20) page 2, ligne 44 - ligne 47	1-27
A	US 4 303 544 A (KOSSWIG KURT ET AL) 1 décembre 1981 (1981-12-01) le document en entier	24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2008/059739

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006034797	A1	16-02-2006	AUCUN	
EP 1167418	A	02-01-2002	DE 69921366 D1 DE 69921366 T2 WO 9957174 A1 US 6388041 B1	25-11-2004 16-02-2006 11-11-1999 14-05-2002
FR 2833961	A	27-06-2003	AU 2002364863 A1 CA 2470438 A1 CN 1606589 A EP 1456282 A1 WO 03054065 A1 JP 2005513224 T US 2005043429 A1	09-07-2003 03-07-2003 13-04-2005 15-09-2004 03-07-2003 12-05-2005 24-02-2005
EP 0950679	A	20-10-1999	CN 1234410 A DE 69921878 D1 DE 69921878 T2 ID 22463 A JP 3830274 B2 JP 11302371 A SG 71205 A1 TW 459001 B US 6255537 B1	10-11-1999 23-12-2004 17-03-2005 21-10-1999 04-10-2006 02-11-1999 21-03-2000 11-10-2001 03-07-2001
US 4303544	A	01-12-1981	DE 2918047 A1 EP 0018482 A1	11-12-1980 12-11-1980