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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
16 juin 2011 (16.06.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/070282 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 63/08 (2006.01) *C08G 63/82* (2006.01)
C08G 63/64 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/052624

(22) Date de dépôt international :
7 décembre 2010 (07.12.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0958742 8 décembre 2009 (08.12.2009) FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d' Orves, F-92700 Colombes (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **NAVARRO, Christophe** [FR/FR]; Quartier Doria, CD 257, F-64990 Lahonce (FR). **DELCROIX, Damien** [FR/FR]; 5, rue Jean Bart, F-82100 Castelsarrasin (FR). **MARTIN-VACA, Blanca** [ES/FR]; 16, Impasse Jean Cruppi, F-31100 Toulouse (FR). **BOURISSOU, Didier** [FR/FR]; 7, bis rue de Charlas, F-31830 Plaisance Du Touch (FR).

(74) Mandataire : **ALBANI, Dalila**; Arkema France, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii))*

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))*

WO 2011/070282 A2

(54) **Title** : METHOD FOR PREPARING A POLYMER FROM AT LEAST ONE CYCLIC MONOMER

(54) **Titre** : PROCÈDE DE PRÉPARATION D'UN POLYMÈRE D'AU MOINS UN MONOMÈRE CYCLIQUE

(57) **Abstract** : The present invention relates to a method for preparing a copolymer from at least one cyclic monomer selected from among: a lactone, lactam, carbonate, or lactide, and from among a glyclolide, oxazoline, epoxide, or cyclosiloxane. Said method includes the step of causing said cyclic monomer to react in the presence of a substituted phosphorus compound. The invention also relates to the polymer composition obtained according to said method and to the uses thereof, in particular as antistatic additives, biocompatible materials, as membranes for treating effluents, or in electrochemical systems for power storage.

(57) **Abrégé** : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un copolymère d'au moins un monomère cyclique choisi parmi : une lactone, un lactame,un carbonate un lactide et un glycolide, une oxazoline, un époxyde, un cyclosiloxane comprenant l'étape consistant à faire réagir ledit monomère cyclique en présence d'un composé phosphore substitué. Elle concerne également la composition de polymère obtenue suivant ce procédé, ainsi que ses utilisations, notamment comme additifs antistatiques, matériaux biocompatibles, comme membranes pour le traitement d'effluents ou dans des systèmes électrochimiques de stockage d'énergie.

Procédé de préparation d'un polymère d'au moins un monomère cyclique

La présente invention concerne un procédé de préparation de (co)polymères d'au moins un monomère cyclique choisi parmi les lactones, carbonates, lactames, lactides ou glycolides, les oxazolines, les époxydes, les cyclosiloxanes par ouverture de cycle catalysé par un composé phosphoré substitué, en présence éventuellement d'un amorceur portant une fonction hydroxyle ou thiol, ainsi que les compositions ainsi obtenues et leur utilisation.

Généralement, les procédé de polymérisation par ouverture de cycle utilisent des composés de type métalliques qui sont susceptibles de poser des problèmes de pollution ou de compatibilité avec le contact alimentaire ou avec les tissus vivants. D'autres procédés utilisent des acides qui sont corrosifs dans les procédés de fabrication.

Les (co)polymères de lactones telles que l'ε-caprolactone sont des polymères présentant un intérêt industriel certain dans divers domaines, en raison notamment de leur biocompatibilité, de leurs propriétés physico-chimiques et de leur bonne stabilité thermique jusqu'à des températures d'au moins 200-250°C.

Un procédé de préparation de ces copolymères a notamment été décrit par Jérome et al. dans *Macromol*, **2002**, *35*, 1190-1195. Il consiste à copolymériser la δ-valérolactone avec un macroamorceur qui est le poly(éthylène glycol) ou le monométhoxypoly(éthylène glycol), en présence d'acide chlorhydrique éthéré ($HCl \cdot Et_2O$) dans le dichlorométhane à 0°C. Ce procédé utilise une concentration en monomère de 3 $mol.l^{-1}$, 3 équivalents d'acide par rapport aux fonctions

hydroxyles du macroamorceur, et les polymères diblocs et triblocs obtenus après 2-3 h présentent des masses moléculaires en nombre maximales M_n de 9.500 à 19.000 g/mol, avec un indice de polydispersité de 1,07 à 1,09.

Ce procédé nécessite de mettre en oeuvre une quantité d'acide, par ailleurs corrosif, relativement élevée, qui peut altérer les appareillages utilisés. Par ailleurs la présence d'un amorceur est bénéfique pour un contrôle des masses des polymères.

D'autres procédés de copolymérisation cationique d'ε-caprolactone ont été proposés, qui font intervenir un acide sulfonique comme catalyseur au lieu de l'acide chlorhydrique. Dans ces procédés, la présence d'un amorceur est également nécessaire.

Un tel procédé a notamment été décrit par Maigorzata Basko et al. dans *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 44, 7071-7081 (2006). Il consiste à faire réagir l'ε-caprolactone et éventuellement le L,L-lactide en présence d'alcool isopropylique et d'acide trifluorométhanesulfonique (triflique), dans le dichlorométhane à 35°C. Des copolymères de caprolactone ayant une masse moléculaire en nombre M_n allant de 4.780 à 5.900 g.mol et un indice de polydispersité de 1,21 à 1,24 peuvent ainsi être obtenus.

Les polyamides dont l'intérêt industriel n'est plus à démontrer peuvent être préparés par polymérisation par ouverture de cycle. Parmi les techniques utilisées, la polymérisation cationique à base d'acide, notamment

phosphorique a été largement décrite dans la littérature. On pourra en particulier se référer à la demande US3846357 de la demanderesse.

Les carbonates, les lactides et glycolides peuvent eux être polymérisés par différents procédés mettant en jeu la plupart du temps des composés métalliques.

Il n'est toutefois pas suggéré qu'un procédé des types décrits ci-dessus puisse être utilisé pour préparer dans des conditions généralement douces et avec une cinétique de réaction rapide des copolymères de lactones, lactames, carbonates, lactides ou glycolides, les oxazolines, les époxydes, les cyclosiloxanes en présence d'un composé phosphoré substitué, avec éventuellement un amorceur portant au moins une fonction hydroxyle ou thiol, les copolymères obtenus pouvant présenter une masse moléculaire en nombre M_n élevée (éventuellement supérieure à 25.000 g/mol), un faible indice de polydispersité (inférieur ou égal à 1,5) et des enchaînements stéréocontrôlés. Un système catalytique mettant en jeu ce type de composés phosphorés substitués à l'avantage d'éviter l'utilisation de composés métalliques ou fortement acides. Il permet en outre d'accéder à des enchaînements stéréocontrollés.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de préparation d'un polymère ou d'un copolymère d'au moins un monomère cyclique choisi parmi : une lactone, un lactame, un carbonate, un lactide, un glycolide, une oxazoline, un époxyde, un cyclosiloxane comprenant l'étape consistant à faire réagir le ou les monomère (s) cyclique (s) en présence d'un composé phosphoré substitué, et éventuellement au moins un amorceur portant

une fonction hydroxyle ou thiol. Ce procédé est qualifié de « doux » car les conditions de température en particulier autorisent une polymérisation dès la température ambiante, n'utilisant pas de métaux et une grande variété de solvants peut être utilisée, en particulier les solvants non chlorés.

L'invention a également pour objet une composition de polymère susceptible d'être obtenue suivant le procédé ci-dessus et qui sera maintenant décrit plus en détail ainsi que les utilisations de ces compositions.

Le procédé selon l'invention peut être qualifié d'organo-catalytique.

En préambule, il est précisé que l'expression « compris(e) entre » utilisée dans le cadre de cette description doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

Le procédé selon l'invention concerne la préparation d'un polymère ou copolymère d'au moins un monomère cyclique choisi parmi : une lactone, un lactame, un carbonate, un lactide et un glycolide, une oxazoline, un époxyde, un cyclosiloxane comprenant l'étape consistant à faire réagir le ou les monomère(s) cyclique(s) en présence d'un composé phosphoré substitué.

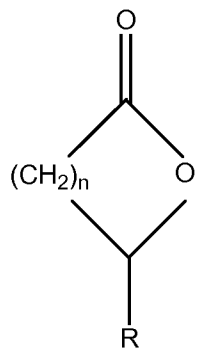
Selon une deuxième forme de l'invention, le procédé selon l'invention concerne la préparation d'un polymère ou copolymère d'au moins un monomère cyclique choisi parmi : Une lactone, un lactame, un carbonate un lactide et un glycolide, une oxazoline, un époxyde, un cyclosiloxane,

comprenant l'étape consistant à faire réagir ledit monomère cyclique en présence d'un composé phosphoré substitué, en présence d'au moins un amorceur portant une fonction hydroxy ou thiol.

Par « copolymère », on entend en particulier un polymère dérivé d'au moins deux espèces différentes de monomères, choisi parmi une lactone, un lactame, un carbonate un lactide ou un glycolide (ci-après plus simplement désignés par « monomère cyclique »).

Lorsqu'un amorceur est présent, il sera intégré à la chaîne macromoléculaire. L'amorceur peut tout à fait être une petite molécule, comme l'eau, le pentanol. Il peut également être un oligomère ou un polymère, ainsi le produit de la réaction avec les monomères cycliques sera un copolymère à blocs.

Par lactone, on entend des monomères répondant à la formule suivante :

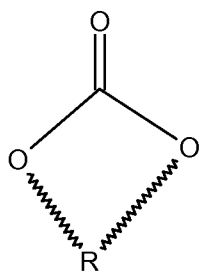


où n est un nombre entier de 1 à 20 et R représente un hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 carbones linéaire ou ramifié.

Des exemples de lactones comprennent plus particulièrement les β-, γ-, δ- et ε-lactones saturées ou insaturées, substituées ou non, comportant de 4 à 11 atomes de carbone, telles que l'ε-caprolactone, la δ-valérolactone, la γ-butyrolactone, la δ-caprolactone racémique ou non, la β-butyrolactone, racémique ou non. L'ε-caprolactone est préférée pour une utilisation dans la présente invention.

Des exemples de lactames comprennent plus particulièrement les β-, γ-, δ- et ε-lactames saturés ou insaturés, substitués ou non substitués, renfermant de 4 à 12 atomes de carbone, telles que le caprolactame, le pyrrolidinone, la pipéridone, l'énantholactame et le lauryllactame. Le caprolactame et le lauryllactame sont préférés pour une utilisation dans la présente invention.

Les dioxanediones subtituées, comme le lactide, utilisées dans la présente invention, peuvent se présenter sous une forme racémique, énantiomériquement pure ou méso.
Les carbonates utilisés dans l'invention sont des carbonates cycliques de formule I suivante :



(I)

où R désigne un groupe alkyle linéaire renfermant de 2 à 20 atomes de carbone ou un groupe alkyle ou alkylaryle ramifié renfermant de 2 à 20 atomes de carbone,

éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants indépendamment choisis parmi des groupes oxo et halo, comme par exemple le fluor, le chlore, le brome ou l'iode ou encore hydroxy. En particulier, le triméthylène carbonate, et ses dérivés, ainsi que le carbonate de glycérol sont préférés.

Par « amorceur », on entend dans la présente description un composé comportant au moins une fonction hydroxyle ou au moins une fonction thiol. L'amorceur peut être de l'eau ou du sulfure d'hydrogène, un composé de faible masse moléculaire comme du pentanol ou du propanethiol , et également un oligomère ou un polymère.

Lorsque l'amorceur est un un oligomère ou un polymère, il peut être mono- ou polyhydroxylé, notamment choisi parmi : les (alcoxy)polyalkylène glycols, tels que le (méthoxy)polyéthylène glycol (MPEG/PEG), le polypropylène glycol (PPG) et le polytétraméthylène glycol (PTMG) ; les poly(alkyl)alkylène adipate diols tels que le poly(2-méthyl-1,3-propylène adipate)diol (PMPA) et le poly(1,4-butylène adipate)diol (PBA) ; les polydiènes éventuellement hydrogénés, α-hydroxylés ou α,ω-dihydroxylés tels que le polybutadiène α, ω -dihydroxylé ou le polyisoprène α,ω-dihydroxylé ; les polyalkylènes mono- ou polyhydroxylés tels que le polyisobutylène mono- ou polyhydroxylé ; les polylactides contenant des fonctions hydroxy terminales ; les polyhydroxyalcanoates tels que le poly(3-hydroxybutyrate) et le poly(3-hydroxyvalérate) ; les polysaccharides et les petits sucres (mono- et oligo-saccharides) modifiés ou non tels que l'amidon, la chitine, le chitosan, le dextran, la cellulose, le saccharose, et l'isomaltulose; et leurs mélanges.

En variante, l'amorceur peut être un oligomère ou un polymère portant une ou plusieurs fonctions thiol, tel que les polystyrènes α-thiolés ou α,ω-thiolés, les poly(méth)acrylates α-thiolés ou α,ω-thiolés, les polybutadiènes α-thiolés ou α,ω-thiolés, et leurs mélanges.

Selon une autre possibilité, l'amorceur peut être un co-oligomère ou un copolymère vinylique de la famille des polymères acryliques, méthacryliques, styréniques ou diéniques, qui résulte d'une co-polymérisation entre des monomères acryliques, méthacryliques, styréniques ou diéniques et des monomères fonctionnels présentant un groupement hydroxyle, tels que des monomères acryliques ou méthacryliques hydroxylés, comme par exemple le 4-hydroxybutyl acrylate, l'hydroxyéthyl acrylate et l'hydroxyéthyl méthacrylate. Cette polymérisation pourra s'effectuer selon un procédé radicalaire conventionnel, un procédé radicalaire contrôlé ou un procédé ionique.

Selon une autre possibilité encore, l'amorceur peut être un copolymère vinylique obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle l'amorceur radicalaire et/ou l'agent de contrôle portent au moins une fonction hydroxyle ou thiol.

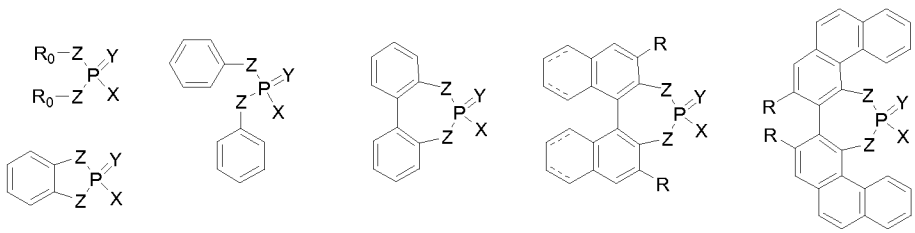
Les oligomères et polymères utilisé comme amorceurs peuvent avoir, par exemple, une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1.000 à 100.000 g/mol, par exemple de 1.000 à 20.000 g/mol et un indice de polydispersité allant de 1 à 3 et par exemple de 1 à 2,6.

L'utilisation de tels oligomères ou polymères permet d'obtenir des copolymères à blocs linéaires, en étoile ou greffés, selon la disposition de la ou des fonction(s) hydroxyle ou thiol sur l'amorceur oligomérique ou polymérique.

De préférence, le rapport molaire du monomère cyclique à l'amorceur polymérique va de 5 à 500, plus préférentiellement de 10 à 200 et, mieux, de 40 à 100.

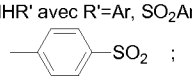
Le procédé selon l'invention nécessite l'emploi d'un catalyseur, qui comprend ou est de préférence constitué, d'un composé phosphoré substitué.
le rapport molaire du composé phosphoré substitué, à chaque fonction hydroxyle ou thiol de l'amorceur polymérique est de 1 à 3.

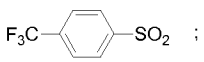
Par composé phosphoré substitué, on se réfère à des composés présentant les structures suivantes :

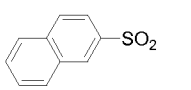


R_0=Alkyle

X=OH, SH, (SeH), NHR' avec R'=Ar, SO_2Ar, SO_2CF_3
Y=O, S, (Se)
Z=O, NR" avec R"=


;


;



R = H; Ph
3,5-(Ph)2C6H3
2,4,6-(Me)3-C6H2
3,4,5-(Me)3-C6H2
2,4,6-(iPr)3-C6H2
3,5-(CF3)2-C6H2
4-tBu-2,6-(iPr)2-C6H2
4-tBu-C6H4
MeO-C6H4
NO2-C6H4
SiPh3
Si(tBu)(Ph)2

4-biphényl-
1-naphthyl
2-naphthyl
9-anthryl
9-phenanthryl

Ces composés peuvent être chiraux ou non chiraux. Dans un mode préféré de l'invention, lorsque le composé phosphoré

substitué est chiral, la réaction pourra être stéréocontrolée.

Plus particulièrement, le diphénylphosphate est préféré ainsi que le(*R*)-3,3'-Bis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]-1,1'-binaphtyl-2,2'-diyl hydrogénophosphate et le N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]-,diphénylester de l'acide phosphoramidique.

Il s'agit préférentiellement d'un processus de catalyse homogène, en ce sens que le catalyseur se présente habituellement dans la même phase que les réactifs et non sous forme supportée. Le catalyseur peut être aisément éliminé en fin de réaction par neutralisation à l'aide d'une base organique encombrée puis élimination des sels d'ammonium ainsi formés, de préférence par lavage aqueux.

On préfère que le procédé selon l'invention ne mette pas en œuvre d'espèce métallique.

Ce procédé est de préférence conduit à une température allant de 0 à 230°C, plus préférentiellement de 25°C à 105°C et, mieux, de 25°C à 65°C.
Ce procédé est en outre de préférence conduit sous agitation dans un solvant ou en masse. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en mettant en œuvre ce procédé en suspension ou en émulsion dans un solvant adapté. Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre en continu, semi-continu ou de façon discontinue dans un réacteur qui peut être une extrudeuse.
Lors de la mise en œuvre en continu, l'ensemble des réactifs est introduit en continu à l'entrée du réacteur

et les produits de la réaction sont soutirés à la sortie du réacteur.

Lors de la mise en œuvre en semi-continu, une partie des réactifs peut être introduite en continu, tel que les monomères et/ou le catalyseur.

Lors de la mise en œuvre en discontinu l'ensemble des réactifs est introduits en même temps dans le réacteur, et les produits de la réaction sont soutirés après le temps nécessaire à la réaction (typiquement de 4 à 10h).

Les (co)polymères préparés selon la présente invention présentent une masse moléculaire moyenne en nombre notée Mn, mesurée par chromatographie par perméation de gel (ou GPC), contrôlée par le rapport molaire du monomère à l'amorceur et qui peut être supérieure à 25.000 g/mol, et/ou un indice de polydispersité, traduisant la bonne homogénéité des longueurs de chaîne du polymère, inférieur à 1,5.

Ils peuvent être utilisés dans une diversité d'applications, et en particulier comme membranes pour le traitement d'effluents liquides ou gazeux ou dans des systèmes électrochimiques de stockage d'énergie tels que des batteries lithium-ion, des supercondensateurs ou des piles à combustibles ; comme matériaux biocompatibles utilisables notamment dans le domaine pharmaceutique ou cosmétique, en particulier pour la fabrication de systèmes de vectorisation d'actifs ou comme matériau de suture ; comme additifs dans les matières plastiques et en particulier comme additifs antistatiques pour des résines polymères comme les polyesters, les polycarbonates, les polyamides ou les poly(meth)acrylates, comme composés améliorant la

résistance aux chocs des résines telles que les polycarbonates transparents ou non, les polyesters, les polyamides ou les poly(meth)acrylates, ou comme plastifiants du PVC ; ou encore pour la fabrication de fibres textiles.

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

Exemples :

Exemple 1 : Préparation de polylactones et polycarbonates

Exemple 1A :

Une solution d'ε-caprolactone (75 µl, 40 éq., 0,9 mol.l^{-1}) en dans $CDCl_3$ (425 µl) avec le pentanol (1,8 µl, 1 éq.) est coulée sur une solution de (R)-3-3'-Bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-1,1'-binaphtyl-2,2'-diyl hydrogenphosphate (13 mg, 1 éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 4 h.

Conversion : ≥ 95%
RMN ^1H: DP = 33
GPC : M_n = 7.600 g/mol, PDI = 1,09

Exemple 1B :

A une solution d'ε-caprolactone (1ml, 80 éq., 0,9 mol.l^{-1}) dans le toluène (9 ml), sont ajoutés successivement le n-pentanol (13 µl, 1 éq.) et le diphénylphosphate(85 mg, 3 éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 3 h.

Conversion : ≥ 95%
RMN ^1H: DP = 76
GPC : M_n = 16.000 g/mol, PDI = 1,10

Exemple 1C :

A une solution de triméthylènecarbonate (550 mg, 40 éq., 0,9 mol.l^{-1}) dans le toluène (6 ml), sont ajoutés successivement le n-pentanol (15 µl, 1 éq.) et le diphénylphosphate(26 mg, 1 éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 20 h.

Conversion : ≥ 95%
RMN ^{1}H: DP = 31 et 0% décarboxylation
GPC : M_n = 6.000 g/mol, PDI = 1,05

Exemple 1D :

A une solution d'ε-caprolactone (400µl, 40 éq., 0,9 mol.l^{-1}) dans le toluène (3,6 ml), sont ajoutés successivement le n-pentanol (10 µl, 1 éq.) et le N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-,diphenylester phosphoramidic acid (103 mg, 3 éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 45min. Un ajout d'ε-caprolactone (400µl, 40éq) est alors effectué dans le milieu. Après conversion totale, 800µl, 80éq sont à nouveau injectés dans le milieu réactionnel. La conversion totale est établie par RMN 3h après le dernier ajout.

Conversion : ≥ 99%
RMN ^{1}H: DP = 148
GPC : M_n = 26.500 g/mol, PDI = 1,11

Exemple 1E :

A une solution d'ε-caprolactone (400µl, 40 éq., 0,9 mol.l^{-1}) dans le toluène (3,6 ml), est ajouté le N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-,diphenylester phosphoramidic acid (34 mg, 1 éq. Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 6 h.

Conversion : ≥ 99%
RMN ^{1}H: DP = 140
GPC : M_n = 24.000 g/mol, PDI = 1,34

Exemple 1F :

A une solution d'ε-caprolactone (1ml, 80éq., 0,9 mol.l^{-1}) dans le toluène (9ml), sont ajoutés successivement le n-pentanol (25µl, 1éq.) et le N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-diphénylester phosphoramidic acid (85mg, 3éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 3h.

Conversion : ≥ 95%
RMN ^{1}H: DP = 62
GPC : M_n = 12.600 g/mol, PDI = 1,11

Exemple 1G : Polymérisation en continu

A une solution d'ε-caprolactone (250µl, 10éq., 0,9 mol.l^{-1}) dans le toluène (2,25ml), sont ajoutés successivement le n-pentanol (25µl, 1éq.) et le diphénylphosphate (56mg,

1éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C. Une solution d'ε-caprolactone (1,75ml, 70éq., 0,9 mol.l^{-1}) dans le toluène (17,25ml) est ajoutée en continu à un débit de 0,03ml/min pendant 10h. La conversion totale du monomère est établie à partir de la RMN 30 minutes après la fin de l'ajout, soit 10h30.

Conversion : ≥ 95%

RMN ^{1}H: DP = 59

GPC : M_n = 12.100 g/mol, PDI = 1,06

Exemple 1H : Polymérisation en continu

A une solution d'ε-caprolactone (250µl, 10éq., 0,9 mol.l^{-1}) dans le toluène (2,25ml), sont ajoutés successivement le n-pentanol (25µl, 1éq.) et le N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-diphénylester phosphoramidic acid (90mg, 1éq.) Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C. Une solution d'ε-caprolactone (1,75ml, 70éq., 0,9 mol.l^{-1}) dans le toluène (17,25ml) est ajoutée en continu à un débit de 0,06ml/min pendant 5h. La conversion totale du monomère est établie à partir de la RMN 15 minutes après la fin de l'ajout, soit 5h15.

Conversion : ≥ 95%

RMN ^{1}H: DP = 68

GPC : M_n = 13.700 g/mol, PDI = 1,09

Exemple 2 : Préparation de polylactones et polycarbonates à haute température

Exemple 2A :

A une solution d'ε-caprolactone (1 ml, 80 éq., 0,9 mol.l^{-1}) dans le toluène (9 ml), sont ajoutés successivement le n-pentanol (13 µl, 1 éq.) et le diphénylphosphate(85 mg, 3 éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 80°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 1 h30.

Conversion : ≥ 95%
RMN ^{1}H: DP = 80
GPC : M_n = 16.000 g/mol, PDI = 1,11

Exemple 2B :

A une solution de triméthylènecarbonate (550 mg, 80 éq., 0,9 mol.l^{-1}) dans le toluène (6 ml), sont ajoutés successivement le n-pentanol (7 µl, 1 éq.) et le diphénylphosphate(34 mg, 2 éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 80°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 6 h.

Conversion : ≥ 95%
RMN ^{1}H: DP = 60 et 0% décarboxylation
GPC : M_n = 10.200 g/mol, PDI = 1,08

Exemple 2C :

A une solution d'ε-caprolactone (1ml, 80éq., 0,9 $mol.l^{-1}$) dans le toluène (9ml), sont ajoutés successivement le n-pentanol (25µl, 1éq.) et le N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-diphénylester phosphoramidic acid (85mg, 1éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 80°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 5h.

Conversion : 100%

RMN ^{1}H: DP = 67

GPC : M_n = 13.950 g/mol, PDI = 1,14

Exemple 3 : Préparation de copolymères à base de polylactones

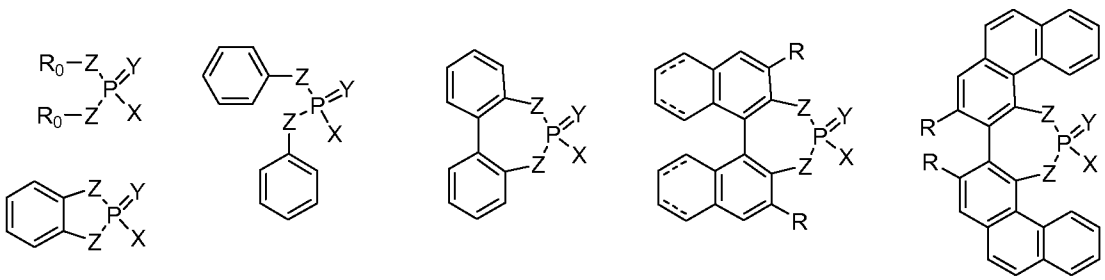
A une solution d'ε-caprolactone (400µl, 40 éq., 0,9 $mol.l^{-1}$) dans le toluène (3,6 ml), sont ajoutés successivement le polyéthylèneglycol (M_n = 2.000, IP = 1,06) (75mg, 1 éq.) et le N-[(trifluoromethyl)sulfonyl]-,diphenylester phosphoramidic acid (34 mg, 1 éq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C jusqu'à conversion totale du monomère établie à partir de la RMN, soit 1h30.

Conversion : ≥ 99%

GPC : M_n = 6.500 g/mol, PDI = 1,13

REVENDICATIONS

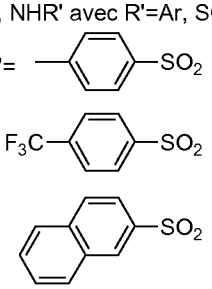
1. Procédé de préparation d'un copolymère d'au moins un monomère cyclique choisi parmi : une lactone, un lactame, un carbonate, un lactide et un glycolide, une oxazoline, un époxyde, un cyclosiloxane comprenant l'étape consistant à faire réagir le ou les monomère(s) cyclique(s) en présence d'un composé phosphoré substitué choisi parmi les composés suivants :



R_0=Alkyle

X=OH, SH, (SeH), NHR' avec R'=Ar, SO_2Ar, SO_2CF_3

Y=O, S, (Se)

Z=O, NR'' avec R''=  ;

 ;

R = H; Ph
3,5-(Ph)2C6H3
2,4,6-(Me)3-C6H2
3,4,5-(Me)3-C6H2
2,4,6-(iPr)3-C6H2
3,5-(CF3)2-C6H2
4-tBu-2,6-(iPr)2-C6H2
4-tBu-C6H4
MeO-C6H4
NO2-C6H4
SiPh3
Si(tBu)(Ph)2

4-biphényl-
1-naphthyl
2-naphthyl
9-anthryl
9-phenanthryl

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on utilise un amorceur.

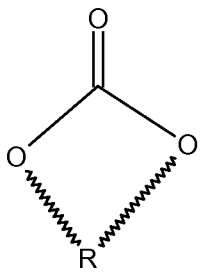
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la lactone est choisie parmi les β-, γ-, δ- et ε-lactones saturées ou insaturées, substituées ou non, comportant de 4 à 11 atomes de carbone, telles que l'ε-

caprolactone, la δ-valérolactone, la β-butyrolactone, racémique ou non, la δ-caprolactone racémique ou non et la γ-butyrolactone.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la lactone est l'ε-caprolactone.

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le lactame est choisi parmi : le caprolactame, l'énantholactame, le laurylelactame, la pyrrolidinone et la pipéridone.

6. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le carbonate est un carbonate cyclique de formule I suivante :



(I)

où R désigne un groupe alkyle linéaire renfermant de 2 à 20 atomes de carbone ou un groupe alkyle ou alkylaryle ramifié renfermant de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitués par un ou plusieurs substituant indépendamment choisis parmi des groupes oxo et halo, comme par exemple le fluor, le chlore, le brome ou l'iode:

7. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le monomère cyclique est choisi parmi : les

lactides sous forme racémique, énantiomériquement pure ou méso.

8. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le monomère cyclique est le glycolide.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que l'amorceur est une petite molécule, comme l'eau, le pentanol ou un polymère comportant au moins une fonction hydroxyle.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'amorceur polymérique est un oligomère ou un polymère mono- ou polyhydroxylé, choisi parmi : les (alcoxy)polyalkylène glycols ; les poly(alkyl)alkylène adipate diols ; les polydiènes éventuellement hydrogénés, α-hydroxylés ou α,ω-dihydroxylés ; les polyalkylènes mono- ou polyhydroxylés ; les polylactides contenant des fonctions hydroxy terminales ; les polyhydroxyalcanoates ; les polysaccharides et les petits sucres (mono- et oligo-saccharides)modifiés ou non; et leurs mélanges.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère comportant au moins une fonction hydroxyle est choisi parmi le (méthoxy)polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polytétraméthylène glycol, le poly(2-méthyl-1,3-propylène adipate)diol, le poly(1,4-butylène adipate)diol, le polybutadiène α,ω-dihydroxylé, le polyisoprène α,ω-dihydroxylé, le polyisobutylène mono- ou polyhydroxylé, le poly(3-hydroxybutyrate), le poly(3-hydroxyvalérate), l'amidon,

la chitine, le chitosan, le dextran, la cellulose, le saccharose, et l'isomaltulose et leurs mélanges.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que l'amorceur polymérique est un polymère comportant au moins une fonction thiol.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'amorceur polymérique est choisi parmi : les polystyrènes α-thiolés ou α,ω-thiolés, les poly(méth)acrylates α-thiolés ou α,ω-thiolés, les polybutadiènes α-thiolés ou α,ω-thiolés, et leurs mélanges.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisé en ce que l'amorceur polymérique est un co-oligomère ou un copolymère vinylique de la famille des polymères acryliques, méthacryliques, styréniques ou diéniques, qui résulte d'une co-polymérisation entre des monomères acryliques, méthacryliques, styréniques ou diéniques et des monomères fonctionnels présentant soit un groupement hydroxyle, soit un groupement thiol.

15. Procédé selon les revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le composé phosphoré substitué *est* le diphénylphosphate.

16. Procédé selon les revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le composé phosphoré substitué est le (*R*)-3,3'-

Bis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]-1,1'-binaphtyl-2,2'-diyl hydrogénophosphate.

17. Procédé selon la revendication les revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le composé phosphoré substitué est le N-[(trifluorométhyl)sulfonyl]-,diphénylester de l'acide phosphoramidique.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le rapport molaire du monomère cyclique à l'amorceur polymérique va de 5 à 500, de préférence de 10 à 200 et plus préférentiellement de 40 à 100.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 18, caractérisé en ce que le rapport molaire du composé phosphoré substitué, à chaque fonction hydroxyle ou thiol de l'amorceur polymérique est de 1 à 3.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre à une température allant de 0°C à 230°C.

21. Composition de polymère susceptible d'être obtenue suivant le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.

22. Utilisation de la composition selon la revendication 21 comme additif antistatique, comme additif améliorant la résistance aux chocs des résines ou comme plastifiant du PVC.