

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 08.03.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.09.24 Bulletin 24/37.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN WEBER FRANCE Société
par actions simplifiée à associé unique — FR, CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablis-
sement Public à caractère Scientifique et Technologique — FR,
INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BORDEAUX Etablissement
public national scientifique, culturel et professionnel — FR et
UNIVERSITE DE BORDEAUX Etablissement public national
scientifique, culturel et professionnel — FR.

72 Inventeur(s) : LACOMBE Jérémie, HERMANT
Fabien, HELBLING Péroline, VIDIL Thomas et CRA-
MAIL Henri.

73 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN WEBER FRANCE
(SASU), CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (EPST), INSTITUT POLYTECHNIQUE
DE BORDEAUX (EPSCP), UNIVERSITE DE BOR-
DEAUX (EPSCP).

74 Mandataire(s) : Saint-Gobain Recherche.

54 Procédé de préparation de polyuréthanes sans isocyanate.

57 La présente invention concerne un procédé de prépa-
ration d'un polyuréthane sans isocyanate. Elle concerne
également le polyuréthane obtenu par un tel procédé, et ses
utilisations, notamment comme revêtement, adhésif, mastic
ou mousse. Elle concerne en outre un kit pour la mise en
œuvre d'un tel procédé.



Description

Titre de l'invention : Procédé de préparation de polyuréthanes sans isocyanate

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polyuréthane sans isocyanate. Elle concerne également le polyuréthane obtenu par un tel procédé, et ses utilisations, notamment comme revêtement, adhésif, mastic, ou mousse. Elle concerne en outre un kit pour la mise en œuvre d'un tel procédé.

ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

- [0002] La consommation mondiale de polyuréthanes n'a cessé d'augmenter au cours de ces dernières années. Compte tenu de la résistance et la polyvalence de ces polymères, ils offrent un plus grand nombre d'applications que d'autres produits du marché. On les retrouve par exemple sous la forme de mousses souples, dans les sièges de voiture, sous la forme de mousses rigides, dans les coques de navire, ou encore sous forme de fibres textiles, communément appelées fibres élasthanne. Plus particulièrement, dans le domaine du bâtiment, les polyuréthanes trouvent leurs applications comme revêtements, notamment pour assurer l'étanchéité de toitures, de façades ou de balcons, comme adhésifs, ou encore comme mastics.
- [0003] Le polyuréthane est typiquement un système à deux composants, obtenu par la réaction d'un polyisocyanate et d'un polyol. Or, les polyisocyanates sont des molécules toxiques, qui peuvent notamment provoquer à long terme de l'asthme et des dermatites. La législation devient de plus en plus stricte, en ce qui concerne l'utilisation de ces monomères, et en particulier les diisocyanates. Le développement de procédés alternatifs pour fabriquer de polyuréthanes, sans avoir recours aux polyisocyanates, a donc été un important sujet de recherche dans le domaine des polymères au cours de ces vingt dernières années.
- [0004] En particulier, la réaction d'un polycyclocarbonate et d'une polyamine a été étudiée, dans le but d'obtenir des polyhydroxyuréthanes, qui ont une structure polyuréthane et contiennent des groupements hydroxyles supplémentaires. Cependant, le problème majeur de ce système est sa réactivité lente, nettement inférieure au système impliquant un polyisocyanate et un polyol. Afin d'améliorer les performances de la réaction, et notamment d'atteindre des conversions élevées, l'utilisation d'un catalyseur et/ou le recours au chauffage est nécessaire.
- [0005] Par exemple, Panchireddy et al. (Polymer Chemistry, 2018, 9, 2650-2659) décrivent des colles à base de polyhydroxyuréthanes, préparées par mélange d'une diamine et d'huile de soja fonctionnalisée avec des cyclocarbonates, à 50°C, 70°C puis 100 °C sur

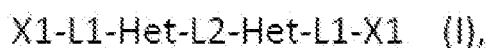
plusieurs heures. Les mauvaises performances d'adhésion obtenues à 25°C démontrent la faible réactivité du système à cette température.

- [0006] WO2013/060950 décrit un procédé de préparation de polyhydroxyuréthanes par mélange d'un polycyclocarbonate avec une amine, en présence d'un catalyseur organo-métallique et d'un co-catalyseur choisi parmi les bases de Lewis ou les sels de tétra-alkyl ammonium. La réaction est mise en œuvre à température ambiante, et une étape de chauffage à 100°C peut éventuellement être effectuée pour terminer la polymérisation.
- [0007] En plus d'un catalyseur et/ou du chauffage, la synthèse de polyhydroxyuréthanes est généralement mise en œuvre dans un solvant, afin de faciliter les interactions entre les monomères, qui peuvent être visqueux.
- [0008] Cependant, pour de nombreuses applications, en particulier les applications du bâtiment mentionnées précédemment, un système pratique et efficace pouvant être mis en œuvre dans des conditions « vertes » et douces, notamment en l'absence de catalyseur et de solvant, et à température ambiante est nécessaire.
- [0009] Ainsi, il subsiste un besoin de fournir un procédé de préparation de polyuréthanes sans isocyanates, atteignant des taux de conversion élevés et/ou des taux de solubles faibles, et pouvant être mis en œuvre dans des conditions « vertes » et douces, notamment en l'absence de catalyseur et de solvant, et à température ambiante.

Résumé de l'invention

- [0010] Dans ce contexte, les inventeurs ont démontré que les polycyclocarbonates ayant des cyclocarbonates activés par un groupe hétéroatomique, tels qu'un oxygène (-O-), pouvaient être mis en œuvre dans des réactions de polymérisation avec des polyamines, en l'absence de catalyseur et à température ambiante. Les inventeurs ont également montré qu'il était possible de s'affranchir du solvant, ce qui permet de limiter significativement les émissions de composés organiques volatils (COV).
- [0011] Des taux de conversion élevés, généralement supérieurs à 85%, voire supérieurs à 90%, ont été obtenus pour les réactions de polymérisation impliquant des monomères bi-fonctionnels, et de faibles taux de solubles, généralement inférieurs à 30%, voire inférieurs à 15%, ont été obtenus pour les réactions impliquant au moins un monomère tri- ou tétra-fonctionnel, en des temps avantageusement courts, typiquement de l'ordre de quelques minutes ou quelques heures.
- [0012] Ainsi, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un polyuréthane sans isocyanate, comprenant une étape de mise en contact d'au moins un polycyclocarbonate et d'au moins une polyamine comprenant au moins deux groupes -NH₂, dans lequel chaque groupe cyclocarbonate dudit au moins un polycyclocarbonate est séparé d'un hétéroatome par au plus 2 atomes de carbone,

- [0013] l'étape de mise en contact étant réalisée à une température comprise entre 5°C et 35°C, en l'absence de catalyseur de réaction entre une fonction amine et un groupe carbonate, et en l'absence de solvant organique.
- [0014] Dans certains modes de réalisation, la fonctionnalité moyenne du mélange formé par ledit au moins un polycyclocarbonate et ladite au moins une polyamine est supérieure à 2.
- [0015] Dans certains modes de réalisation, les groupes cyclocarbonates dudit au moins un polycyclocarbonate sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique comprenant chaque hétéroatome duquel chaque groupe cyclocarbonate est séparé par au plus 2 atomes de carbone, et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes additionnels et/ou un ou plusieurs substituants.
- [0016] Dans certains modes de réalisation, les groupes -NH₂ de ladite au moins une polyamine sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence au moins un oxygène.
- [0017] Dans certains modes de réalisation, chaque groupe cyclocarbonate dudit au moins un polycyclocarbonate est un cycle à 5 ou 6 chaînons, de préférence un cycle à 5 chaînons.
- [0018] Dans certains modes de réalisation, ledit au moins un polycyclocarbonate a un poids équivalent cyclocarbonate inférieur à 500 g/eq, de préférence inférieur à 400 g/eq, plus préférentiellement inférieur à 300 g/eq.
- [0019] Dans certains modes de réalisation, chaque groupe cyclocarbonate dudit au moins un polycyclocarbonate est séparé d'un hétéroatome par 0 ou 1 atome de carbone.
- [0020] Dans certains modes de réalisation, chaque hétéroatome duquel chaque groupe cyclocarbonate est séparé par au plus 2 atomes de carbone est choisi parmi l'oxygène, l'azote et le soufre.
- [0021] Dans certains modes de réalisation, ledit au moins un polycyclocarbonate est :
- [0022] - de formule (I) :
- [0023] [Chem.1]



- [0024] dans lequel :
- [0025] chaque X1 est un cyclocarbonate éventuellement substitué,
- [0026] chaque L1 est une liaison simple ou une chaîne comprenant au plus 2 atomes de carbone,
- [0027] chaque Het est un hétéroatome, et
- [0028] L2 est un bras de liaison ; ou
- [0029] - de formule (II) :

[0030] [Chem.2]



[0031] dans lequel :

[0032] n vaut 0 ou 1,

[0033] R1 est un hydrogène ou un groupe hydrocarboné éventuellement substitué,

[0034] chaque X1 est un cyclocarbonate éventuellement substitué,

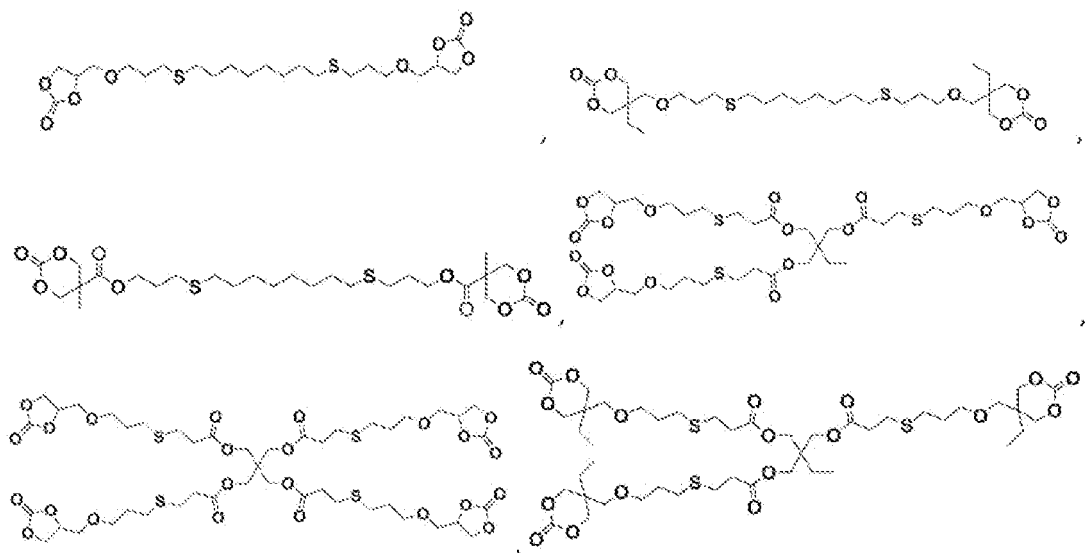
[0035] chaque L1 est une liaison simple ou une chaîne comprenant au plus 2 atomes de carbone,

[0036] chaque Het est un hétéroatome, et

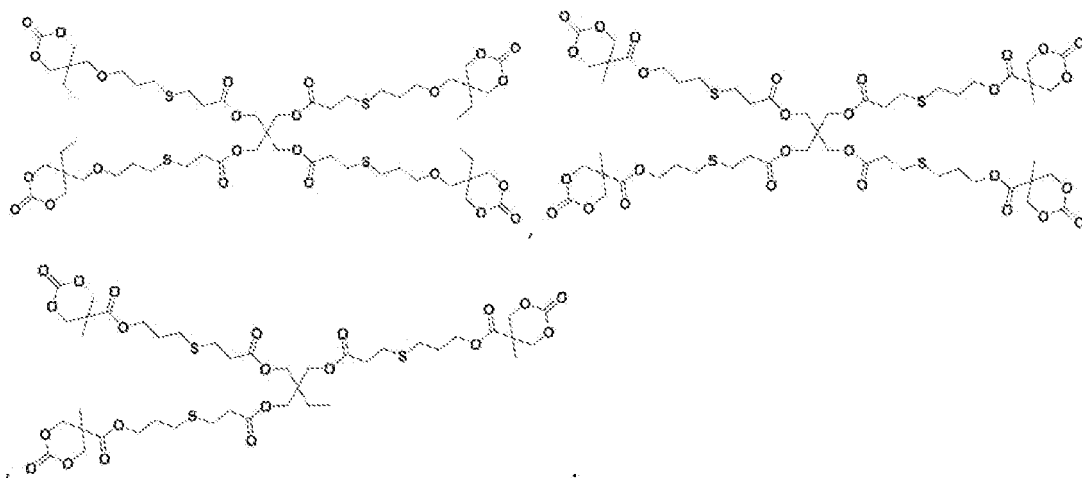
[0037] chaque L2 est un bras de liaison.

[0038] Dans certains modes de réalisation, ledit au moins un polycyclocarbonate est choisi parmi les composés suivants :

[0039] [Chem.3]



[0040] [Chem.4]



[0041] Dans certains modes de réalisation, ladite au moins une polyamine a un poids équivalent amine inférieur à 300 g/eq, de préférence inférieur à 200 g/eq.

[0042] Dans certains modes de réalisation, ladite au moins une polyamine est choisie dans le groupe constitué de l'éthylène diamine, 1,5-pentanediamine, tétraéthylène pentamine, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane, 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécane, 4,9-dioxa-1,12-dodécanediamine, isophorone diamine, et m-xylylène diamine, de préférence le 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécane.

[0043] Dans certains modes de réalisation, le rapport molaire des groupes cyclocarbonate du polycyclocarbonate aux groupes -NH_2 de la polyamine est compris entre 0,5:1 et 3:1, de préférence entre 0,8:1 et 1,2:1.

[0044] Dans certains modes de réalisation, l'étape de mise en contact est réalisée à une température comprise entre 15°C et 30°C.

[0045] La présente invention concerne également un polyuréthane obtenu par un procédé tel que défini dans la présente demande. Un autre objet de la présente invention est une utilisation d'un tel polyuréthane comme revêtement, adhésif, mastic, ou mousse.

[0046] Un autre objet de la présente invention est un kit pour la mise en œuvre d'un procédé tel que défini dans la présente demande, comprenant :

[0047] - un premier composant comprenant au moins un polycyclocarbonate, dans lequel chaque groupe cyclocarbonate dudit au moins un polycyclocarbonate est séparé d'un hétéroatome par au plus 2 atomes de carbone, et

[0048] - un deuxième composant comprenant au moins une polyamine comprenant au moins deux groupes -NH_2 ,

[0049] dans lequel

[0050] - aucun du premier composant et du deuxième composant ne comprend de catalyseur de réaction entre une fonction amine et un groupe carbonate, ni de solvant organique, et

[0051] - le premier composant et le deuxième composant étant dans des compartiments distincts.

[0052] Dans certains modes de réalisation, au moins l'un du premier et deuxième composant comprend en outre au moins une charge et/ou au moins un additif. Dans certains modes de réalisation, au moins l'un du premier et deuxième composant comprend en outre au moins un diluant réactif.

DESCRIPTION DETAILLEE

[0053] Définitions :

[0054] Les groupes mentionnés dans la présente demande avec un préfixe C_x-C_y, où x et y sont des entiers, possèdent de x à y atomes de carbone. Si, par exemple, le terme C₁-C₆ est utilisé, cela signifie que le groupe correspondant peut comprendre de 1 à 6 atomes de carbone, notamment 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 atomes de carbone.

[0055] Par « aliphatique », on entend un groupe ou une chaîne hydrocarbonée, non cyclique, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée. Dans un mode particulier, une chaîne aliphatique est une chaîne alkyle.

[0056] Par « alkyle », on entend un groupe ou une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée. Des exemples d'alkyle (ou C₁-C₆ alkyle) sont notamment un méthyle, un éthyle, un propyle, un isopropyle, un butyle, un pentyle, ou un hexyle.

[0057] Par « carbocyclique », on entend un groupe ou une chaîne hydrocarbonée, mono- ou poly-cyclique, non-aromatique (i.e. alicyclique saturée ou insaturée) ou aromatique. Dans un mode particulier, un groupe carbocyclique est un groupe cycloalkyle ou un groupe aromatique.

[0058] Par « cycloalkyle », on entend un groupe ou une chaîne hydrocarbonée saturée, mono- ou poly-cyclique. Des exemples de cycloalkyle (ou C₃-C₁₂ cycloalkyle) sont notamment un cyclopropyle, un cyclobutyle, un cyclopentyle, un cyclohexyle, un cycloheptyle, un cyclooctyle, un cyclononyle, un cyclodécyle ou un cyclododécyle.

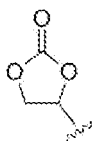
[0059] Par « oxo », on entend un groupe de formule =O. Quand il est lié à un atome de carbone, un groupe oxo forme avec ce dernier un carbonyle.

[0060] Par « une chaîne (e.g. aliphatique ou alkyle) comprenant un hétéroatome », on entend une chaîne (e.g. aliphatique ou alkyle) interrompue par, ou comprenant à l'une ou l'autre de ses extrémités, un hétéroatome. Une chaîne aliphatique comprenant un ou plusieurs hétéroatomes peut également être appelée « hétéroaliphatique ». Une chaîne alkyle comprenant un ou plusieurs hétéroatomes peut également être appelée « hétéroalkyle ».

[0061] Par « une chaîne (e.g. aliphatique ou alkyle) comprenant un groupe carbocyclique », on entend une chaîne (e.g. aliphatique ou alkyle) interrompue par, ou comprenant à ses extrémités, un groupe carbocyclique.

- [0062] Dans la présente demande, l'expression « au moins un(e) » peut être utilisée de manière équivalente à « un(e) ou plusieurs ».
- [0063] Dans la présente demande, une plage définie avec l'expression "compris(e) entre (X) et (Y)" inclut les bornes inférieure (X) et supérieure (Y).
- [0064] La présente invention porte sur un procédé de formation de polyuréthanes, sans utilisation d'isocyanates (i.e. sans mono- ou poly- isocyanate comme monomères), qui est simple et efficace, et qui peut être mis en œuvre dans des conditions douces. Plus particulièrement, le procédé met en jeu un ou plusieurs polycyclocarbonates et une ou plusieurs polyamines.
- [0065] L'expression « procédé de fabrication d'un polyuréthane sans isocyanate » signifie que ledit procédé met en œuvre des monomères dépourvus de fonctions isocyanate, en particulier ne met pas en œuvre de polyisocyanate, et en outre que lesdits monomères mis en œuvre dans le procédé (i.e. polycyclocarbonate(s) et polyamine(s)) ne sont eux-mêmes pas obtenus à partir d'isocyanates ou polyisocyanates.
- [0066] Ainsi, les monomères mis en œuvre dans le procédé (i.e. polycyclocarbonate(s) et polyamine(s)) ne comprennent pas de fonctions isocyanates (-NCO) et, de préférence, ne comprennent pas de fonctions uréthanes (-NH-C(O)-O-).
- [0067] On entend par « polycyclocarbonate », un composé chimique comprenant au moins deux groupes cyclocarbonates, par exemple deux, trois ou quatre groupes cyclocarbonates. Les cyclocarbonates d'un polycyclocarbonate peuvent être identiques ou différents les uns des autres, de préférence ils sont identiques.
- [0068] Un groupe cyclocarbonate (ou de manière équivalente « carbonate cyclique ») est une chaîne cyclique hydrocarbonée comprenant un motif carbonate -O-C(O)-O- au sein de son cycle.
- [0069] Chaque groupe cyclocarbonate d'un polycyclocarbonate mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut en particulier être un cycle à 5, 6, 7 ou 8 chaînons, de préférence 5 ou 6 chaînons, mieux encore 5 chaînons. Chaque groupe cyclocarbonate peut éventuellement être substitué par un ou plusieurs (notamment, un seul) substituants. Un exemple de substituants est notamment un groupe C₁-C₆ alkyle.
- [0070] Dans un mode particulier, le groupe cyclocarbonate est un cycle à 5 chaînons. Plus particulièrement, le groupe cyclocarbonate est un groupe 1,3-dioxolan-2-onyle, qui peut être représenté comme suit :

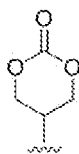
[0071] [Chem.5]



[0072] Dans un autre mode particulier, le groupe cyclocarbonate est un cycle à 6 chaînons.

Plus particulièrement, le groupe cyclocarbonate est un groupe 1,3-dioxan-2-onyle, qui peut être représenté comme suit :

[0073] [Chem.6]



[0074] Chaque groupe cyclocarbonate dudit au moins un polycyclocarbonate mis en œuvre dans le procédé de l'invention est séparé d'un hétéroatome par au plus 2 atomes de carbone (ou de manière équivalente « relié à un hétéroatome via au plus 2 atomes de carbone »), c'est-à-dire 0, 1 ou 2 atomes de carbone. De préférence, chaque groupe cyclocarbonate est séparé d'un hétéroatome par 0 ou 1 atome de carbone.

[0075] Il est bien entendu qu'un groupe cyclocarbonate séparé d'un hétéroatome par 0 atome de carbone (ou « relié à un hétéroatome via 0 atome de carbone ») est en fait relié directement à l'hétéroatome, via une liaison covalente (typiquement une liaison simple). Il est également bien entendu que l'hétéroatome est distinct du cyclocarbonate, c'est-à-dire que l'hétéroatome n'est pas inclus dans la structure du cyclocarbonate. L'hétéroatome peut être adjacent à un autre groupe chimique (tel qu'un carbonyle), et former ainsi avec ce dernier une fonction chimique (tel qu'un ester, un amide, ou un thioester).

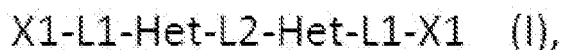
[0076] De préférence, l'hétéroatome est un oxygène, un azote ou un soufre, mieux encore un oxygène. Dans un mode particulier, l'hétéroatome est un oxygène et est adjacent à un carbonyle, formant ainsi une fonction ester (-C(O)-O- ou -O-C(O)-).

[0077] Les groupes cyclocarbonates dudit au moins un polycyclocarbonate peuvent être reliés entre eux par tout type de chaîne hydrocarbonée. Cette chaîne hydrocarbonée peut par exemple être une chaîne aliphatique (e.g. une chaîne alkyle), une chaîne carbocyclique (e.g. une chaîne cycloalkyle ou aromatique), ou une combinaison de celles-ci, et peut comprendre un ou plusieurs hétéroatomes (par exemple O, N, S) et/ou un ou plusieurs substituants (par exemple, un groupe oxo). De préférence, chaque hétéroatome relié à un cyclocarbonate via au plus 2 atomes de carbone est compris dans cette chaîne hydrocarbonée. Il est bien entendu que, dans ce cas, lesdits au plus 2 atomes de carbone font partie la chaîne hydrocarbonée.

[0078] Par exemple, dans le composé représenté ci-après, les deux cyclocarbonates X1 sont chacun reliés à un hétéroatome -O- via 2 atomes de carbone, et sont reliés entre eux par une chaîne alkyle à 10 atomes de carbone comprenant deux hétéroatomes additionnels -S- :

[0079] X1-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-X1.

- [0080] Dans un mode de réalisation particulier, les groupes cyclocarbonates dudit au moins un polycyclocarbonate sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique, comprenant de préférence chaque hétéroatome duquel chaque groupe cyclocarbonate est séparé par au plus 2 atomes de carbone (de préférence, 0 ou 1 atome de carbone). Dans ce mode de réalisation, la chaîne aliphatique peut en outre comprendre un ou plusieurs hétéroatomes additionnels (par exemple, un ou plusieurs atomes de soufre ou d'oxygène) et/ou un ou plusieurs substituants (par exemple, un ou plusieurs groupes oxo).
- [0081] Dans ce mode de réalisation, la chaîne aliphatique peut par exemple comprendre de 4 à 50 atomes de carbone, voire de 10 à 40 atomes de carbone.
- [0082] Dans un mode de réalisation plus particulier, les groupes cyclocarbonates dudit au moins un polycyclocarbonate sont reliés entre eux par une chaîne alkyle, comprenant de préférence chaque hétéroatome duquel chaque groupe cyclocarbonate est séparé par au plus 2 atomes de carbone (de préférence, 0 ou 1 atome de carbone). Dans ce mode de réalisation, la chaîne alkyle peut en outre comprendre un ou plusieurs hétéroatomes additionnels (par exemple, un ou plusieurs atomes de soufre ou d'oxygène) et/ou un ou plusieurs substituants (par exemple, un ou plusieurs groupes oxo).
- [0083] Dans ce mode de réalisation, la chaîne alkyle peut par exemple comprendre de 4 à 50 atomes de carbone, voire de 10 à 40 atomes de carbone.
- [0084] Dans un autre mode de réalisation particulier, les groupes cyclocarbonates dudit au moins un polycyclocarbonate sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique comprenant au moins un groupe carbocyclique (e.g. un C₃-C₁₂ cycloalkyle ou un phényle), et comprenant de préférence chaque hétéroatome duquel chaque groupe cyclocarbonate est séparé par au plus 2 atomes de carbone (de préférence, 0 ou 1 atome de carbone). Dans ce mode de réalisation, la chaîne aliphatique peut en outre comprendre un ou plusieurs hétéroatomes additionnels (par exemple, un ou plusieurs atomes de soufre ou d'oxygène) et/ou un ou plusieurs substituants (par exemple, un ou plusieurs groupes oxo).
- [0085] Dans certains modes particuliers, ledit au moins un polycyclocarbonate est représenté par la formule (I) suivante :
- [0086] [Chem.7]



- [0087] dans lequel :
- [0088] chaque X1 est un cyclocarbonate éventuellement substitué,
- [0089] chaque L1 est une liaison simple ou une chaîne comprenant au plus 2 atomes de carbone,
- [0090] chaque Het est un hétéroatome, et

[0091] L2 est un bras de liaison.

[0092] Dans certains modes particuliers, ledit au moins un polycyclocarbonate est représenté par la formule (II) suivante :

[0093] [Chem.8]



[0094] dans lequel :

[0095] n vaut 0 ou 1,

[0096] R1 est un hydrogène ou un groupe hydrocarboné éventuellement substitué,

[0097] chaque X1 est un cyclocarbonate éventuellement substitué,

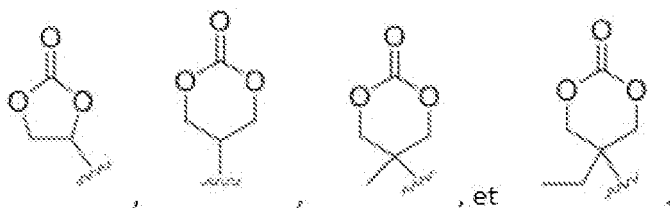
[0098] chaque L1 est une liaison simple ou une chaîne comprenant au plus 2 atomes de carbone,

[0099] chaque Het est un hétéroatome, et

[0100] chaque L2 est un bras de liaison.

[0101] Dans les formules (I) et (II), chaque X1 représente de préférence un cyclocarbonate à 5 ou 6 chaînons, éventuellement substitué par un C₁-C₆ alkyle (tel qu'un groupe méthyle ou éthyle). Dans un mode particulier, chaque X1 est choisi parmi :

[0102] [Chem.9]



[0103] De préférence, les X1 au sein d'un polycyclocarbonate de formule (I) ou (II) sont identiques.

[0104] Dans les formules (I) et (II), chaque L1 est de préférence choisi parmi une liaison simple, -CH₂-, -C(O)-, et -CH₂-CH₂-, mieux -CH₂- ou -C(O)-. De préférence, les L1 au sein d'un polycyclocarbonate de formule (I) ou (II) sont identiques.

[0105] Dans les formules (I) et (II), chaque Het est de préférence -O-, -NH-, ou -S-, mieux -O-. De préférence, les Het au sein d'un polycyclocarbonate de formule (I) ou (II) sont identiques.

[0106] Dans les formules (I) et (II), les bras de liaison L2 peuvent notamment être tout type de chaîne hydrocarbonée. L2 peut par exemple comprendre de 2 à 30 atomes de carbone, voire de 4 à 20 atomes de carbone.

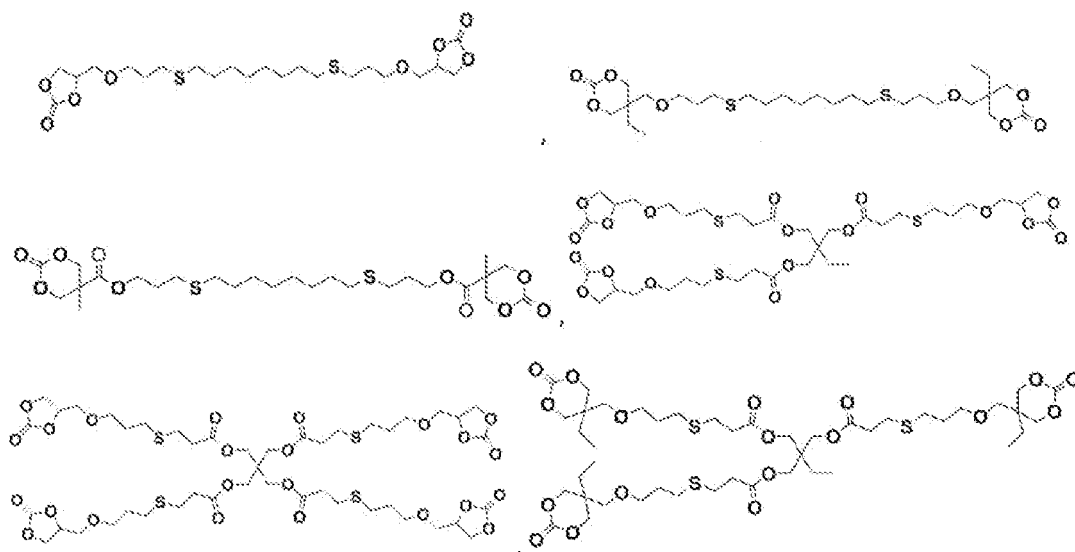
[0107] L2 peut plus particulièrement être une chaîne aliphatique, pouvant comprendre :

[0108] - un ou plusieurs groupes carbocycliques,

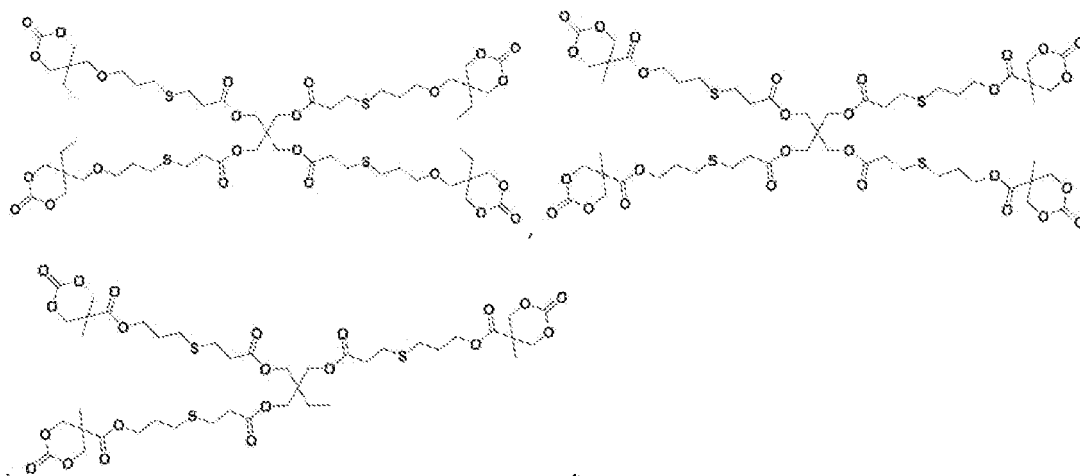
[0109] - un ou plusieurs hétéroatomes (par exemple, un ou plusieurs atomes de soufre, azote

ou oxygène), et/ou

- [0110] - un ou plusieurs substituants (par exemple, un ou plusieurs groupes oxo).
- [0111] De préférence, L2 est une chaîne alkyle, pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes (de préférence choisi(s) parmi soufre, azote et oxygène) et/ou un ou plusieurs substituants (de préférence, un ou plusieurs groupes oxo).
- [0112] Mieux encore, L2 est une chaîne C₄-C₂₀ alkyle, comprenant éventuellement 2 à 6 hétéroatomes chacun choisis parmi soufre, azote et oxygène, et éventuellement 1 à 4 substituants oxo.
- [0113] Dans la formule (II), les 3 (si n = 1) ou 4 (si n = 0) fragments [L2-Het-L1-X1] sont de préférence identiques.
- [0114] Dans un mode de réalisation particulier, R1 est C₁-C₆ alkyle, tel qu'un méthyle ou un éthyle.
- [0115] De manière préférentielle, ledit au moins un polycyclocarbonate a un poids équivalent cyclocarbonate inférieur à 1000 g/eq, voire inférieur à 500 g/eq, de préférence inférieur à 400 g/eq, plus préférentiellement inférieur à 300 g/eq. Le poids équivalent cyclocarbonate dudit au moins un polycyclocarbonate est par ailleurs, de préférence supérieur à 100 g/eq, plus préférentiellement supérieur à 150 g/eq, mieux encore supérieur à 200 g/eq. On entend par « poids équivalent cyclocarbonate » d'un polycyclocarbonate, la masse molaire du polycyclocarbonate divisé par le nombre de groupes cyclocarbonates qu'il comprend.
- [0116] Dans un mode de réalisation particulier, ledit au moins un polycyclocarbonate est choisi parmi les composés suivants :
- [0117] [Chem.10]

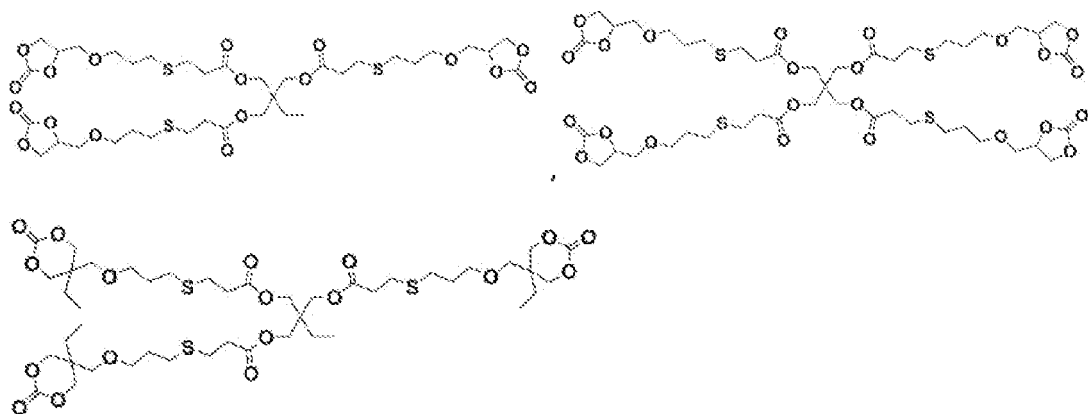


[0118] [Chem.11]



[0119] Dans un mode de réalisation plus particulier, ledit au moins un polycyclocarbonate est choisi parmi les composés suivants :

[0120] [Chem.12]



[0121] Dans certains modes de réalisation, ledit au moins un polycyclocarbonate est un polycyclocarbonate comprenant au moins trois groupes cyclocarbonates (par exemple trois ou quatre groupes cyclocarbonates), dans lequel chaque groupe cyclocarbonate est séparé d'un hétéroatome par au plus 2 atomes de carbone. Dans certains modes de réalisation, ledit au moins un polycyclocarbonate est un mélange de polycyclocarbonates (dans lequel chaque groupe cyclocarbonate de ces polycyclocarbonates est séparé d'un hétéroatome par au plus 2 atomes de carbone), dans lequel au moins un des polycyclocarbonates comprend au moins trois groupes cyclocarbonates (par exemple trois ou quatre groupes cyclocarbonates). Plus particulièrement, le procédé selon l'invention peut mettre en œuvre un polycyclocarbonate comprenant trois groupes cyclocarbonates (dans lequel chaque groupe cyclocarbonate est séparé d'un hétéroatome par au plus 2 atomes de carbone), et un polycyclocarbonate comprenant quatre groupes cyclocarbonates (dans lequel chaque groupe cyclocarbonate dudit au moins un polycy-

clocarbonate est séparé d'un hétéroatome par au plus 2 atomes de carbone).

- [0122] Un polycyclocarbonate comprenant trois groupes cyclocarbonates est en particulier un composé de formule (II) tel que défini ci-dessus, dans lequel n vaut 1.
- [0123] Un polycyclocarbonate comprenant quatre groupes cyclocarbonates est en particulier un composé de formule (II) tel que défini ci-dessus, dans lequel n vaut 0.
- [0124] La polyamine utilisé dans le procédé selon l'invention comprend au moins deux groupes $-NH_2$, par exemple deux, trois ou quatre groupes $-NH_2$. De préférence, la polyamine comprend deux ou trois groupes $-NH_2$.
- [0125] La polyamine peut en outre comprendre éventuellement un ou plusieurs (par exemple, de 2 à 5) groupes $-NH-$.
- [0126] Dans un mode de réalisation particulier, la polyamine est choisie parmi les polyamines aliphatiques, les polyamines cycloaliphatiques, les polyamines arylaliphatiques, les polyamines aromatiques, les polyamines hétéroaliphatiques (par exemples, celles contenant au moins un groupe éther), les polyamidoamines, les phénalkamines, les amines grasses, les adduits de ces polyamines avec des résines époxydes, et une combinaison de celles-ci.
- [0127] Les polyamines aliphatiques sont notamment choisies parmi la 2,2-diméthyl-1,3-propanediamine, la 1,3-pentanediamine, la 1,5-pentanediamine, le 1,5-diamino-2-méthylpentane, la 2-butyl-2-éthyl-1,5-pentanediamine, la 1,6-hexanediamine, la 2,5-diméthyl-1,6-hexanediamine, la 2,2,4- et 2,4,4-triméthylhexamethylenediamine, la 1,7-heptanediamine, la 1,8-octanediamine, la 1,9-nonanediamine, la 1,10-décanediamine, la 1,11-undécanediamine, la 1,12-dodécanediamine, la 3-(2-aminoéthyl)-aminopropylamine, la bis-(hexaméthylène)-triamine, la diéthylènetriamine, la triéthylènetetramine, la tétraéthylène pentamine, la pentaéthylènehexamine et d'autres homologues de polyéthylène amines linéaires ayant 5 ou plus unités éthylène amine. Des exemples préférés de polyamines aliphatiques sont notamment la 2-méthylpentane-1,5-diamine, 1,5-pentanediamine, la tétraéthylène pentamine, le 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane et le 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécane.
- [0128] Les polyamines cycloaliphatiques sont notamment choisies parmi le 1,2-, 1,3- et 1,4-diaminocyclohexane, le bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane, le bis-(4-amino-3-méthylcyclohexyl)-méthane, le bis-(4-amino-3-éthylcyclohexyl)-méthane, le bis-(4-amino-3,5-diméthylcyclohexyl)-méthane, le bis-(4-amino-3-éthyl-5-méthylcyclohexyl)-méthane, le 1-amino-3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexane(isophoronediamine), le 2- et 4-méthyl-1,3-diaminocyclohexane, le 1,3- et 1,4-bis-(aminométhyl)-cyclohexane, le 1,4-diamino-2,2,6-triméthylcyclohexane.
- [0129] Les polyamines arylaliphatiques sont notamment le 1,3- et 1,4- bis-

(aminométhyl)-benzène.

- [0130] Les polyamines contenant au moins un groupe éther sont connues en particulier sous le nom commercial de Jeffamine® (Huntsman) ou de Polyetheramine (BASF) ou PC Amine® (Nitroil). On peut citer en particulier les polyalkylène diamines comme et le 4,9-Dioxa-1,12-dodecanediamine, le 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécane (Ancamine 1922A), 1,11-Diamino-3,6,9-trioxaundecane, poly(propyleneglycol) bis(2-aminopropyl ether) (Jeffamine D-230®, la Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2000), 2-aminoethyl ether (Jeffamine® EDR-104), 2,2'-(Ethylenedioxy)bis(ethylamine) (Jeffamine® EDR-148) et Ethylene Glycol Bis(3-aminopropyl) Ether (Jeffamine® EDR-176) et les polyamines correspondantes de BASF et Nitroil, ainsi que les polyalkylène triamines comme notamment la Trimethylolpropane tris[poly(propylene glycol), amine terminated] ether (Jeffamine® T403, Jeffamine® T-3000, Jeffamine® T-5000) et les polyamines correspondantes de BASF et Nitroil.
- [0131] Les polyamines aromatiques sont notamment choisies parmi la m-phénylènediamine, p-phénylènediamine, le 4,4', 2,4' et 2,2'-diaminodiphénylméthane, le 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphénylméthane, la 2,4- et 2,6-toluènediamine, les mélanges de 3,5-diméthylthio-2,4- et 2,6-toluylènediamine (commercialisé sous la référence Ethacure® 300 par la société Albemarle), les mélanges de 3,5-diéthyl-2,4- et -2,6-toluylènediamine, le 3,3',5,5'-tétraéthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, le 3,3',5,5'-tetraéthyl-2,2'-dichloro-4,4'-diaminodiphénylméthane, le 3,3'-diisopropyl 5,5'-diméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, le 3,3',5,5'-tétraisopropyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, la 4,4'-diaminodiphénysulfone, la 4-amino-N-(4-aminophényl)-benzènesulfonamide, l'acide 5,5'-méthylènedianthranilique, la diméthyl-(5,5'-méthylènedianthranilate), le 1,3-propylène-bis-(4-aminobenzoate), le 1,4-butylène-bis-(4-aminobenzoate), le poly-tétraméthylèneoxide-bis-(4-aminobenzoate)(commercialisé sous la référence Versalink® par la société Evonik), le 1,2-bis (2-aminophénylthio)-éthane, le 2-méthylpropyl-(4-chloro-3,5-diaminobenzoate) et le tert-butyl-(4-chloro-3,5-diaminobenzoate).
- [0132] Les polyamidoamines sont de préférence des produits de réaction d'un acide carboxylique monofonctionnel ou polyfonctionnel ou de leurs esters ou anhydrides, en particulier des acides gras, avec une polyamine aliphatique, cycloaliphatique, arylaliphatique ou aromatique (en particulier une polyalkylèneamine comme la diéthylène-triamine ou la triéthylènetétramine) utilisée en excès stœchiométrique. Ces produits sont en particulier, disponibles commercialement sous le nom polyamidoamines Versamid® 100, 125, 140 et 150 (Cognis), Aradur R 223, 250 et 848 (Huntsman), Euretek® 3607 et 530 (de Huntsman) et Beckopox®, EH 651, EH 654, EH 655, EH

661 et EH 663 (Cytec).

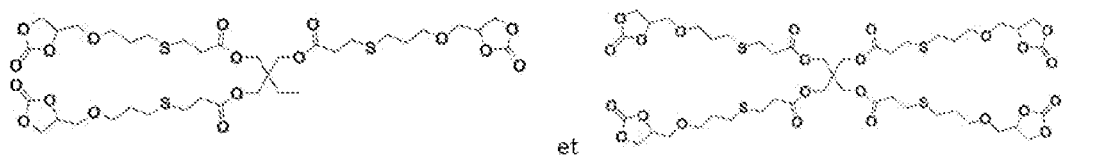
- [0133] Les phénalkamines, aussi connues sous le nom de bases de Mannich, sont les produits de la réaction de dérivés de phénol avec des aldéhydes, en particulier le formaldéhyde, et des polyamines. On citera en particulier les bases de Mannich commercialement disponibles sous le nom de Cardolite® NC-541, NC-557, NC-558, NC-566, Lite 2001 et Lite 2002(Cardolite), Aradur R. 3440, 3441, 3442 et 3460(Huntsman) et Beckopox®, EH 614, EH 621, EH 624, EH 628 et EH 629 (Cytec).
- [0134] Les amines grasses sont de préférence la N-cocoalkyl-1,3-propanediamine et les produits d'une réaction de type Michael d'amines primaires avec l'acrylonitrile, des diesters maléiques, fumariques, citraconiques, esters acryliques et méthacryliques, amides acryliques et méthacryliques et diesters itaconiques, réagis avec un ratio molaire de 1:1.
- [0135] Les adduits des polyamines mentionnées ci-dessus avec des résines époxydes sont en particulier les adduits avec les diépoxydes dans un ratio molaire d'environ 2/1, les adduits avec des monoépoxydes avec un ratio molaire d'au moins 1/1 et les produits de réaction des polyamines avec l'épichlorhydrine connu par exemple sous le nom Gaskamine® 328 (MGC).
- [0136] Dans certains modes de réalisation, la polyamine est une polyamine aliphatique (de préférence, chaîne alkyle). Dans ce mode, les groupes -NH₂ de la polyamine sont typiquement reliés entre eux par une chaîne aliphatique (de préférence, chaîne alkyle).
- [0137] Dans certains modes de réalisation, la polyamine est une polyamine hétéroaliphatique (de préférence, chaîne hétéroalkyle). Dans ce mode, les groupes -NH₂ de la polyamine sont typiquement reliés entre eux par une chaîne hétéroaliphatique (de préférence, chaîne hétéroalkyle).
- [0138] Dans certains modes de réalisation, la polyamine comprend deux ou trois groupes NH₂, et les groupes -NH₂ sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique (de préférence, chaîne alkyle).
- [0139] Dans certains modes de réalisation, la polyamine comprend deux ou trois groupes NH₂, et les groupes -NH₂ sont reliés entre eux par une chaîne hétéroaliphatique (de préférence, chaîne hétéroalkyle).
- [0140] Une polyamine préférée est une polyamine polyétherée, notamment une diamine polyétherée (ou « polyétherdiamine »). La polyamine polyétherée est une polyamine typiquement aliphatique comprenant plusieurs fonctions éther (-O-). Par exemple, la polyamine polyétherée peut être le 2-aminoéthyl éther, la 4,9-dioxa-1,12-dodécanediamine, le 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécane ou le 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane, l'éthylène glycol bis(3-aminopropyl) éther, le 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine), poly(propylèneglycol) bis(2-aminopropyl éther) (Jeffamine D-203), 1,11-Diamino-3,6,9-trioxaundecane.

- [0141] Dans un autre mode de réalisation particulier, les groupes -NH_2 de ladite au moins une polyamine sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique comprenant au moins un groupe carbocyclique (par exemple, un groupe $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ cycloalkyle ou un phényle). Dans ce mode de réalisation, la chaîne aliphatique peut en outre comprendre un ou plusieurs hétéroatomes additionnels (par exemple, un ou plusieurs atomes d'azote, soufre ou oxygène) et/ou un ou plusieurs substituants. Des exemples de telles polyamines sont notamment l'isophorone diamine, ou la m-xylylène diamine. On peut également citer la priamine 1075.
- [0142] De manière préférentielle, ladite au moins une polyamine a un poids équivalent amine inférieur à 300 g/eq, de préférence inférieur à 200 g/eq. Le poids équivalent amine de ladite au moins une polyamine est typiquement supérieur à 15 g/eq (par exemple supérieur à 25 g/eq, voire supérieur à 30 g/eq, ou encore supérieur à 40 g/eq).
- [0143] On entend par « poids équivalent amine » d'une polyamine, la masse molaire de la polyamine divisée par le nombre de groupes -NH_2 qu'elle comprend. Par exemple, le poids équivalent amine de l'éthylène diamine ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) est $60/2 = 30$ g/eq.
- [0144] Dans certains modes de réalisation, ladite au moins une polyamine est une polyamine comprenant au moins trois groupes -NH_2 (par exemple trois ou quatre groupes -NH_2).
- [0145] Dans un mode particulier, les groupes cyclocarbonates dudit au moins un polycyclocarbonate sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique comprenant de préférence chaque hétéroatome duquel chaque groupe cyclocarbonate est séparé par au plus 2 atomes de carbone, et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes additionnels et/ou un ou plusieurs substituants, et les groupes -NH_2 de ladite au moins une polyamine sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique,
- [0146] dans lequel la chaîne aliphatique de ladite au moins une polyamine comprend de préférence au moins un hétéroatome, par exemple au moins un oxygène.
- [0147] Dans un autre mode particulier, les groupes cyclocarbonates dudit au moins un polycyclocarbonate sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique comprenant au moins un groupe carbocyclique (e.g. aromatique), ladite chaîne aliphatique comprenant de préférence chaque hétéroatome duquel chaque groupe cyclocarbonate est séparé par au plus 2 atomes de carbone, et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes additionnels et/ou un ou plusieurs substituants, et les groupes -NH_2 de ladite au moins une polyamine sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique comprenant au moins un groupe carbocyclique (e.g. aromatique).
- [0148] Dans un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention met en œuvre au moins un polycyclocarbonate ayant deux groupes cyclocarbonates et au moins une polyamine ayant deux groupes -NH_2 . Dans un tel mode de réalisation, on préfère que :
- [0149] - les deux groupes cyclocarbonates soient reliés entre eux par une chaîne alkyle, comprenant chaque hétéroatome duquel chaque groupe cyclocarbonate est séparé par

au plus 2 atomes de carbone, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes additionnels (par exemple, choisi(s) parmi oxygène, azote et soufre) et/ou un ou plusieurs substituants (par exemple, un ou plusieurs groupes oxo), et

- [0150] - les deux groupes -NH_2 soient reliés entre eux par une chaîne alkyle, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes (e.g. choisi(s) parmi oxygène, azote et soufre).
- [0151] Dans ce mode de réalisation, la chaîne alkyle de la polyamine peut en outre éventuellement comprendre un groupe carbocyclique tel qu'un $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ cycloalkyle ou un phényle.
- [0152] Un polycyclocarbonate comprenant deux groupes cyclocarbonates est en particulier un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus.
- [0153] Dans un mode de réalisation plus particulier, le procédé de l'invention met en œuvre un ou plusieurs polycyclocarbonates et une ou plusieurs polyamines comprenant au moins deux -NH_2 (par exemple deux ou trois groupes -NH_2), dont au moins un polycyclocarbonate comprenant au moins trois groupes cyclocarbonates, par exemple trois ou quatre groupes cyclocarbonates.
- [0154] Dans un mode de réalisation préféré, le procédé de l'invention met en œuvre au moins un polycyclocarbonate ayant trois ou quatre groupes cyclocarbonates (par exemple, un mélange d'un polycyclocarbonate ayant trois groupes cyclocarbonates et d'un polycyclocarbonate ayant quatre groupes cyclocarbonates), et au moins une polyamine ayant deux groupes -NH_2 . Dans un tel mode de réalisation, on préfère que :
- [0155] - les trois ou quatre groupes cyclocarbonates soient reliés entre eux par une chaîne alkyle, comprenant chaque hétéroatome duquel chaque groupe cyclocarbonate est séparé par au plus 2 atomes de carbone relié à un cyclocarbonate via au plus 2 atomes de carbone, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes additionnels (par exemple, choisi(s) parmi oxygène, azote et soufre) et/ou un ou plusieurs substituants (par exemple, un ou plusieurs groupes oxo), et
- [0156] - les deux groupes -NH_2 soient reliés entre eux par une chaîne alkyle, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes (e.g. choisi(s) parmi oxygène, azote et soufre).
- [0157] Un polycyclocarbonate comprenant trois groupes cyclocarbonates est en particulier un composé de formule (II) tel que défini ci-dessus, dans lequel n vaut 1.
- [0158] Un polycyclocarbonate comprenant quatre groupes cyclocarbonates est en particulier un composé de formule (II) tel que défini ci-dessus, dans lequel n vaut 0.
- [0159] Dans un mode préféré, le procédé de l'invention met en œuvre les réactifs suivants :
- [0160] - un ou plusieurs polycyclocarbonates choisis parmi :

[0161] [Chem.13]



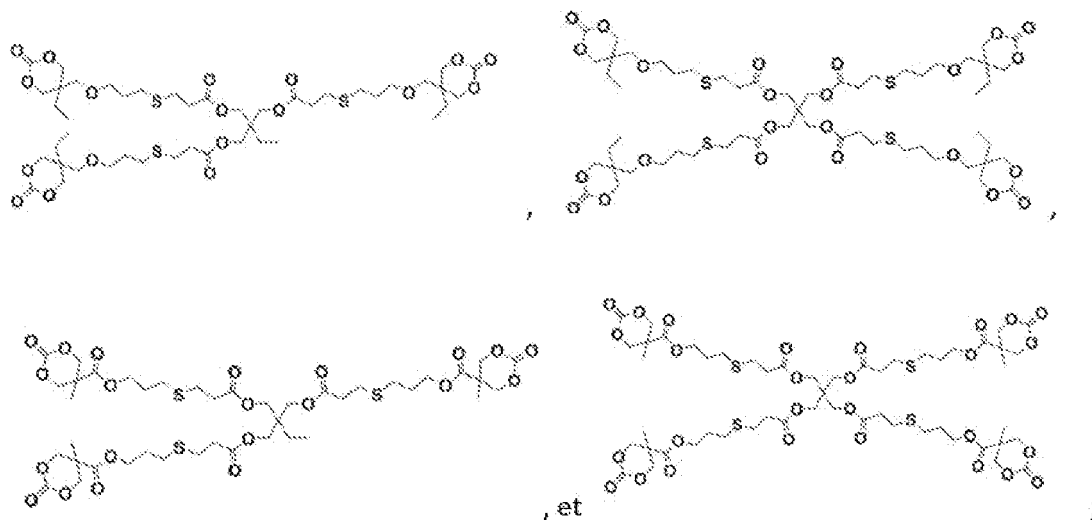
[0162] et

[0163] - une polyamine comprenant deux groupes -NH_2 , dans laquelle les deux groupes -NH_2 sont reliés entre eux par une chaîne alkyle, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes (e.g. choisi(s) parmi oxygène, azote et soufre, de préférence un ou plusieurs oxygènes), de préférence l'aminoéthyl éther, la 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamine, le 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécane, le 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane, l'éthylène glycol bis(3-aminopropyl) éther, le 2,2'-(éthylènedioxy)bis(éthylamine), la poly(propylèneglycol) bis(2-aminopropyl éther) (Jeffamine D-203), 1,11-diamino-3,6,9-trioxaundécane, mieux encore le 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécane.

[0164] Dans un autre mode préféré, le procédé de l'invention met en œuvre les réactifs suivants :

[0165] - un ou plusieurs polycyclocarbonates choisis parmi :

[0166] [Chem.14]



[0167] et

[0168] - une polyamine comprenant deux groupes -NH_2 , dans laquelle les deux groupes -NH_2 soient reliés entre eux par une chaîne alkyle, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes (e.g. choisi(s) parmi oxygène, azote et soufre, de préférence un ou plusieurs azotes), de préférence la tétraéthylènepentamine.

[0169] Dans un mode de réalisation particulier, la fonctionnalité moyenne du mélange formé par ledit au moins un polycyclocarbonate et ladite au moins une polyamine est su-

périeure à 2, par exemple supérieure ou égale à 2,25, ou supérieure ou égale à 2,5, ou supérieure ou égale à 3. De préférence, la fonctionnalité est inférieure ou égale à 5, voire inférieure ou égale à 4.

[0170] La fonctionnalité moyenne d'un mélange est définie par l'équation (1) suivante :

[0171] [Math.1]

$$\bar{f} = \frac{\sum xi \times fi}{\sum xi}$$

(1)

[0172] où xi est le nombre de moles initiales pour chaque monomère i participant à la polymérisation et fi est sa fonctionnalité. La fonctionnalité d'un polycyclocarbonate est le nombre de fonctions cyclocarbonates qu'il contient, et la fonctionnalité d'une polyamine est le nombre de fonctions $-NH_2$ qu'elle contient.

[0173] Par exemple, un mélange d'une mole d'une polyamine ayant deux groupes $-NH_2$ (i.e. polyamine de fonctionnalité 2) et d'une mole de tricyclocarbonate (i.e. polycyclocarbonate de fonctionnalité 3) a une fonctionnalité moyenne de 2,5.

[0174] Dans un mode de réalisation particulier, le rapport molaire des groupes cyclocarbonates aux groupes $-NH_2$ est compris entre 0,5:1 et 3:1, de préférence entre 0,5:1 et 2:1, voire entre 0,8:1 et 1,2:1, mieux encore entre 0,9:1 et 1,1:1.

[0175] Dans un mode de réalisation particulier, la teneur initiale en ledit au moins un polycyclocarbonate, dans lequel chaque groupe cyclocarbonate est séparé d'un hétéroatome par au plus 2 atomes de carbone, dans le mélange formé dans l'étape de mise en contact, représente 5 à 90 % en poids par rapport au poids total du mélange.

[0176] Dans un mode de réalisation particulier, la teneur initiale en ledit au moins une polyamine comprenant au moins deux $-NH_2$, dans le mélange formé dans l'étape de mise en contact, représente 5 à 90 % en poids par rapport au poids total du mélange.

[0177] L'étape de mise en contact du procédé de l'invention est réalisée à une température comprise entre 5°C et 35°C, de préférence entre 15°C et 30°C, mieux encore entre 20°C et 25°C.

[0178] De préférence, le(s) polycyclocarbonate(s) et la(les) polyamine(s) sont liquides à la température de mise en contact.

[0179] L'étape de mise en contact du procédé de l'invention est de préférence réalisée sous air. L'humidité relative de l'air n'est pas limitative, et peut être comprise entre 0,1 et 100 %, par exemple entre 20% et 70%, voire entre 40 et 60 %.

[0180] L'étape de mise en contact du procédé de l'invention est de préférence réalisée pendant une durée (ou de manière équivalente « temps de réaction ») comprise entre 10 secondes et 7 jours, par exemple entre 5 minutes et 48 heures, entre 5 minutes et 1 heure, ou entre 10 minutes et 2 heures, ou entre 1 heure et 5 heures, ou entre 10 minutes et 12 heures, ou entre 6 heures et 36 heures, ou entre 1 heure et 48 heures.

- [0181] Lorsque la fonctionnalité moyenne du mélange formé par ledit au moins un polycyclocarbonate et ladite au moins une polyamine est supérieure à 2, le point de gel est avantageusement atteint en un temps compris entre 5 minutes et 48 heures, entre 5 minutes et 1 heure, ou entre 10 minutes et 2 heures, ou entre 1 heure et 5 heures, ou entre 10 minutes et 12 heures, ou entre 6 heures et 36 heures, ou entre 1 heure et 48 heures. Le point de gel est typiquement déterminé par rhéologie en mode oscillation à une fréquence de 1 rad/s.
- [0182] Le procédé selon l'invention est mis en œuvre en l'absence de catalyseur. On entend par « catalyseur », toute entité chimique (ou combinaison d'entités chimiques) qui accélère la réaction entre un groupe carbonate et une fonction amine (e.g. fonction amine primaire ou secondaire), plus particulièrement entre un groupe cyclocarbonate et une fonction amine, et notamment la réaction de polymérisation entre un polycyclocarbonate et une polyamine. Des exemples de tels catalyseurs sont notamment :
- [0183] - les acides de Lewis, en particulier les complexes organométalliques ou sels métalliques, notamment à base de métal alcalin, alcalino-terreux, ou de transition (notamment choisi parmi les groupes IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB, VIIA, VIIB et VIII du tableau périodique), par exemple :
- [0184] - à base de titane tels que tétrabutyl titanate ou tétraisopropyl titanate, à base d'étain tels que le dilaurate de dibutylétain, le 2-éthylhexanoate d'étain, le dioctoate d'étain, ou l'acide monobutylstannique, à base de zinc tels que l'acétate de zinc, à base d'antimoine, à base de magnésium tels que le bromure de magnésium (MgBr_2), à base de calcium tels que le carbonate de calcium, à base de fer tels que le triflate de fer (III) ou le chlorure de fer (III), à base de chrome tels que le tris(2,4-pentanedione)chrome (III), à base de bismuth tels que le triflate de bismuth, à base d'ytterbium tels que le triflate d'ytterbium, à base de lithium tels que le triflate de lithium, le tétrafluoroborate de lithium, l'hexafluoroantimonate de lithium, l'hexafluorophosphate de lithium, le chlorure de lithium, ou l'acétate de lithium, ou
- [0185] - à base d'un métal alcalin, alcalino-terreux, ou de transition et comprenant des ligands beta-dicétonate ;
- [0186] - les argiles modifiées,
- [0187] - les bases de Bronsted ou de Lewis, notamment :
- [0188] - les amines tertiaires aliphatiques ou alicycliques, telles que la triéthylamine, la tributylamine, ou 1,4-diazobicyclo-[2.2.2]-octane (DABCO),
- [0189] - les amidines, telles que le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU),
- [0190] - les guanidines, telles que le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD), 7-méthyl-1.5.7-triazabicyclo-[4.4.0]déc-5-ène (MTBD) ;
- [0191] - les imidazoles,
- [0192] - les amines hétérocycliques aromatiques telles que la pyridine, la 2-hydroxypyridine,

- la 4-diméthylaminopyridine (DMAP), ou le N-méthyl imidazole ;
- [0193] - les phosphines, en particulier les trialkylphosphines telles que la triéthylphosphine ou la butylphosphine; les triarylphosphines telles que la triphénylphosphine ou la tri(o-toly)phosphine; les monoalkylbiarylphosphines telles que la méthyldiphénylphosphine ;
- [0194] - les phosphites, en particulier, les trialkylphosphites telles que la triméthylphosphite, triéthylphosphite, triisopropylphosphite, tri-n-butylphosphite ; ou les triarylphosphites telles que la triphénylphosphite.
- [0195] - sels d'ammonium quaternaires : le bromure de tetrabutylammonium et le chlorure de tetrabutylammonium, bétaine, hydroxyde de tétraéthylammonium, tétraéthylammonium tétrafluoroborate, bromure de tetraméthylammonium,
- [0196] - les phosphazènes telles que la 2-tert-Butylimino-2-diéthylamino-1,3-diméthylperhydro-1,3,2-diazaphosphorine (BEMP), *tert*-Butylimino-tris(diméthylamino)phosphorane (P1-tBu), 1-*tert*-Butyl-2,2,4,4,4-pentakis(diméthylamino)-2λ⁵,4λ⁵-catenadiphosphazène (P2-tBu)
- [0197] - les urées telles que dicyclohexyl urée, diphényl urée, cyclohexylphényl urée, butylphényl urée, cyclohexyl(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl) urée, butyl(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl) urée, phényl(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl) urée, di(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl) urée, di(3-trifluorométhylphényl) urée ;
- [0198] - les thiourées telles que dicyclohexyl thiourée, diphényl thiourée, cyclohexylphényl thiourée, butylphényl thiourée, cyclohexyl(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl) thiourée, butyl(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl) thiourée, phényl(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl) thiourée, di(3,5-bis(trifluorométhyl)phényl) thiourée, di(3-trifluorométhylphényl) thiourée ;
- [0199] - les sels (e.g. sels alcalins, alcalino-terreux ou ammonium) comprenant les anions hydroxyde, méthoxyde, éthoxyde, t-butoxyde, trifluoroéthoxyde, benzyloxyde, triphénylméthoxyde, anion de N,N-bis(triméthylsilyl)-amide, anion de N-alkylamide, malononitrile, acétoacétate d'alkyle, anion de méthylène disulfone, diéthyl malonate, N-méthyl éthylcarbamateméthoxyde, anion d'alkyl ou aryl cétones, anion de la diphenylamine,
- [0200] - amidoindole, benzimidazole, ou squaramide, tels que ceux décrits dans la demande WO2020/141046,
- [0201] ou une combinaisons de ceux-ci.
- [0202] Le procédé selon l'invention est également mis en œuvre en l'absence de solvant organique, voire en l'absence de tout solvant. On entend par « solvant », toute substance chimique, liquide dans les conditions de mis en œuvre du procédé, distincte des monomères (i.e. polycyclocarbonate(s) et polyamine(s)) et éventuels diluants réactifs mis en œuvre dans le procédé, inerte vis-à-vis desdits monomères, et utilisée

en une quantité suffisante pour solubiliser ces monomères, ladite quantité suffisante étant typiquement comprise entre 0.1 et 100 équivalents massiques par rapport aux monomères et éventuels diluants réactifs. Un solvant « organique » est un solvant tel que défini précédemment, qui est carboné.

- [0203] Des exemples de solvants (notamment, organiques) sont notamment :
- [0204] - les solvants hydrocarbonés aliphatiques, tels que les alcanes halogénés ou non (par exemple le cyclohexane, le chloroforme, ou le dichlorométhane),
- [0205] - les solvants hydrocarbonés aromatiques, tels que le benzène, le toluène, ou le xylène,
- [0206] - les solvants oxygénés, tels que les alcools (par exemple le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le butanol, l'éthylène glycol), les cétones (par exemple l'acétone, ou la méthylisobutylcétone), les acides (par exemple l'acide acétique), les esters (par exemple, l'acétate d'éthyle), les éthers (par exemple, l'éther diéthylique, ou le tétrahydrofurane (THF)),
- [0207] - les solvants azotés, tels que les amines tertiaires aliphatiques ou aromatiques (par exemple, la triéthylamine ou la pyridine), les amides (par exemple le diméthylacétamide (DMA), le diméthylformamide (DMF), ou la N-méthyl-pyrrolidone (NMP)), ou l'acétonitrile,
- [0208] - le diméthylsulfoxyde (DMSO),
- [0209] ou une combinaison de ceux-ci.
- [0210] Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en présence d'additifs et/ou charges, en particulier des charges minérales. Les charges minérales permettent notamment de diminuer le coût de la formulation et éventuellement d'améliorer certaines propriétés, comme la résistance à l'abrasion.
- [0211] On peut citer à titre d'exemples de telles charges, le verre expansé, le talc, la dolomite, le mica, le sable de silice, le broyat de basalte, les pigments organiques, les pigments minéraux, les sables colorés, et le kaolin, en particulier le kaolin calciné. On peut citer à titre d'exemples d'additifs, les agents de dispersion, tels que les agents tensioactifs (notamment les agents tensioactifs non-ioniques), les agents démoussants, ou les agents épaississants choisis de préférence parmi les polymères organiques hydro-solubles, les agents de rhéologie (notamment des agents épaississants ou thixotropiques), les agents dispersants, les agents nivelants, les agents de mouillage, les promoteurs d'adhésion, les agents stabilisants vis-à-vis de l'oxydation, de la chaleur ou du rayonnement UV, les retardateurs de flamme (notamment des dérivés halogénés ou phosphorés), ou un mélange de ces composés.
- [0212] Dans un mode particulier, le procédé selon l'invention est mis en œuvre en présence d'un ou plusieurs diluants réactifs. Les diluants réactifs sont typiquement choisis parmi un mono-cyclocarbonate et une monoamine (i.e. monoamine primaire ou monoamine

secondaire). Des exemples de monoamines sont la bis(2-éthylhexyl)amine, la benzylamine, la nonylamine.

- [0213] Le procédé selon l'invention permet avantageusement d'atteindre :
- [0214] - une conversion en cyclocarbonates supérieure ou égale 70 %, en particulier supérieure ou égale à 80 %, de préférence supérieure ou égale à 85 %, mieux encore supérieure ou égale à 90 %, voire supérieure ou égale à 95 %, et/ou
- [0215] - un taux de solubles inférieur ou égal à 40%, en particulier inférieur ou égal à 30 %, de préférence inférieur ou égal à 20 %, mieux encore inférieur ou égal à 10 %, voire inférieur ou égal à 5 %.
- [0216] La conversion en cyclocarbonates est typiquement mesurée par spectroscopie infra-rouge.
- [0217] Le taux de soluble est défini comme la fraction d'un échantillon de polymère obtenu par le procédé de l'invention qui se dissout lorsque ce dernier est immergé dans un « bon solvant organique », c'est-à-dire un solvant organique adapté permettant le gonflement des chaînes du polymère (e.g. le THF). Le taux de soluble est typiquement mesuré après immersion de l'échantillon dans le solvant organique pendant un temps suffisant pour atteindre un état stationnaire (généralement plusieurs jours, par exemple 3 jours) puis séchage du résidu solide (e.g. sous vide à 40 °C).
- [0218] Il est bien entendu qu'un taux de solubles n'est pertinent que pour les échantillons pour lesquels au moins un des monomères mis en œuvre dans le procédé à une fonctionnalité supérieure à 2 (i.e. au moins un polycyclocarbonate ayant au moins 3 cyclocarbonates ou au moins une polyamine ayant au moins 3 groupes -NH₂). Un taux de solubles d'un échantillon de polymère obtenu à partir de monomères de fonctionnalité 2 aura en général un taux de solubles de 100%.
- [0219] Un autre objet de la présente invention est un polyuréthane obtenu par un procédé tel que défini dans la présente demande.
- [0220] Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre notamment pour former un revêtement (par exemple un revêtement du sol, un revêtement mural, un revêtement de toiture, plus particulièrement une couche d'adhérence, une couche de masse, une couche de finition ou d'usure), un adhésif, un mastic (par exemple, pour former un joint) ou une mousse (par exemple, pour former un joint ou une mousse adhésive). Ainsi, un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'un polyuréthane obtenu par le procédé de l'invention, comme revêtement, adhésif, mastic ou mousse.
- [0221] La présente invention concerne également un kit pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention, comprenant :
- [0222] - un premier composant comprenant au moins un polycyclocarbonate dans lequel chaque groupe cyclocarbonate dudit au moins un polycyclocarbonate est séparé d'un hétéroatome par au plus 2 atomes de carbone, ledit au moins un polycyclocarbonate

étant tel que défini ci-dessus, et

- [0223] - un deuxième composant comprenant au moins une polyamine comprenant au moins deux groupes $-NH_2$, ladite polyamine étant telle que définie ci-dessus,
- [0224] dans lequel
- [0225] - aucun du premier et du deuxième composant ne comprend de catalyseur tel que défini ci-dessus ni de solvant organique tel que défini ci-dessus, et
- [0226] - le premier composant et le deuxième composant étant dans des compartiments distincts.
- [0227] Il est bien entendu que le premier composant ne contient pas de polyamine et que le deuxième composant ne contient pas de polycyclocarbonate.
- [0228] Selon un mode de réalisation particulier, le premier composant et/ou le deuxième composant comprend au moins une charge minérale, additif et/ou diluant réactif, tels que définis ci-dessus.
- [0229] Dans un mode particulier, le premier composant comprend au moins une charge minérale et/ou additif. Dans ce cas, le deuxième composant peut ne pas comprendre de charge minérale et/ou additif, ou peut en comprendre un ou plusieurs, identiques à ou différents de celui (ou ceux) du premier composant.
- [0230] Dans un mode particulier, le premier composant comprend en outre au moins un monocyclocarbonate, en tant que diluant réactif.
- [0231] Dans un mode particulier, le deuxième composant comprend au moins une charge minérale et/ou additif. Dans ce cas, le premier composant peut ne pas comprendre de charge minérale et/ou additif, ou peut en comprendre un ou plusieurs, identiques à ou différents de celui (ou ceux) du deuxième composant.
- [0232] Dans un mode particulier, le deuxième composant comprend au moins une monoamine, en tant que diluant réactif.
- [0233] Lorsque le kit contient des charges minérales, additifs et/ou diluants réactifs, la proportion massique de charges minérales, additifs et/ou diluants réactifs dans le kit est de préférence comprise dans un domaine allant de 20 à 90%, notamment de 30 à 80%.
- [0234] Le mélange du premier composant et du deuxième composant du kit est réalisé dans les conditions du procédé de l'invention décrit ci-dessus.
- [0235] Les deux composants du kit peuvent être mélangés pour former un revêtement (par exemple un revêtement du sol, un revêtement mural, un revêtement de toiture, plus particulièrement une couche d'adhérence, une couche de masse, une couche de finition ou d'usure), un adhésif, un mastic (par exemple, pour former un joint), ou une mousse (par exemple, pour former un joint ou une mousse adhésive). Notamment, les deux composants peuvent être mélangés pour former un revêtement pour l'étanchéité de toitures, de façades ou de balcons. Les deux composants peuvent être mélangés pour former un joint entre des carreaux de carrelage ou entre des plaques de façades, ou

encore pour coller les carreaux de carrelage ou les plaques de façades à un support.

- [0236] En fonction de l'application, le mélange peut être appliqué au moyen d'une brosse, d'un rouleau, d'un pinceau, d'une spatule, d'une lisseuse, d'un plateau, d'une truelle, ou encore par pulvérisation. Dans le cas d'une mousse, les deux composants peuvent être mélangés avec adjonction de gaz (par exemple, l'air ou l'azote), en général sous pression.

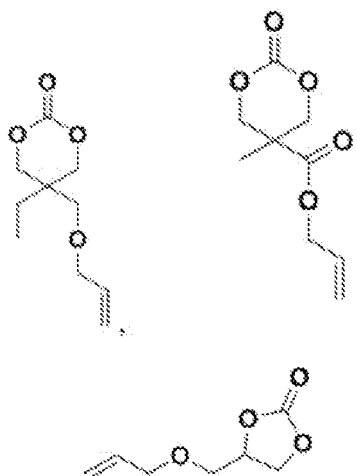
EXEMPLES

- [0237] Exemple 1. Synthèse de polycyclocarbonates

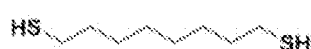
- [0238] Des quantités stoechiométriques d'un composé cyclocarbonate et d'un polythiol sont mélangées avec du DMPA (0,5 % en moles) et du THF dans un réacteur ouvert ([groupe cyclocarbonate] = [groupes SH] = 0,8 mol.L⁻¹). Le mélange est ensuite irradié à $\lambda = 365$ nm (intensité 15000 w/m²) à température ambiante jusqu'à conversion complète des doubles liaisons C=C (suivi RMN ¹H). Le THF est ensuite évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif et le monomère synthétisé conservé au réfrigérateur à 5°C.

- [0239] [Chem.15]

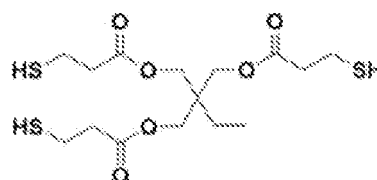
Composé cyclocarbonate



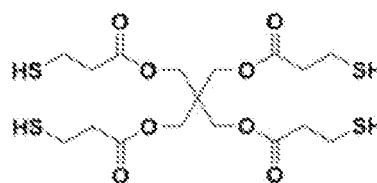
Polythiol



1,8-octanedithiol (8OT)



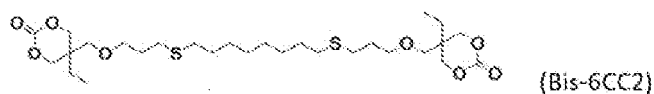
Triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TMPTP)



Pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopropionate) (PETMP)

- [0240] Polycyclocarbonates préparés :

- [0241] [Chem.16]



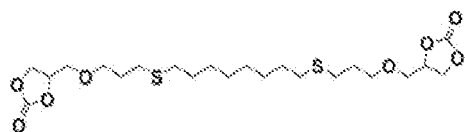
(Bis-6CC2)

- [0242] RMN ¹H (THF-d₈, 25 °C, 400 MHz) δ (ppm) : 0,88 (t, 6H), 1,24-1,42 (m, 8H), 1,46 (q, 4H), 1,54 (quint, 4H), 1,79 (quint, 4H), 2,47 (t, 4H), 2,53 (t, 4H), 3,38 (s, 4H), 3,49

(t, 4H), 4,09-4,28 (dd, 8H)

[0243] MS (ESI): $M + H^+ = 579,3$

[0244] [Chem.17]



{Bis-5CC2}

[0245] RMN 1H (THF- d_8 , 25 °C, 400 MHz) δ (ppm) : 1,25-1,42 (m, 8H), 1,55 (q, 4H), 1,79 (q, 4H), 2,47 (t, 4H), 2,53 (t, 4H), 3,53-3,68 (superposition qd et triplet, 8H), 4,23-4,49 (dt, 4H), 4,79 (m, 2H)

[0246] MS (ESI): $M + H^+ = 495,4$

[0247] [Chem.18]

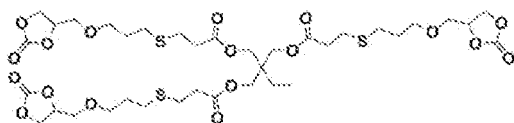


{Bis-6CC3}

[0248] RMN 1H (THF- d_8 , 25 °C, 400 MHz) δ (ppm) : 1,24 (s, 6H), 1,28-1,45 (m, 8H), 1,57 (quint, 4H), 1,90 (quint, 4H), 2,49 (t, 4H), 2,56 (t, 2H), 4,25 (t, 4H), 4,17-4,60 (dd, 4H)

[0249] MS (ESI): $M + H^+ = 579,2$

[0250] [Chem.19]

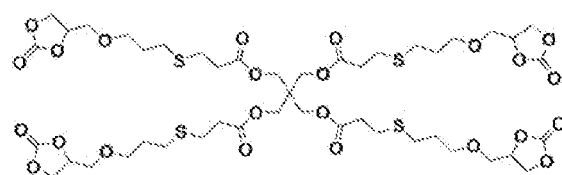


{Tri-5CC2}

[0251] RMN 1H (THF- d_8 , 25 °C, 400 MHz) δ (ppm) : 0,88 (t, 3H), 1,49 (q, 2H), 1,80 (quint, 6H), 2,58 (q, 12H), 2,72 (t, 6H), 3,57 (t, 6H), 3,54-3,69 (qd, 6H), 4,04 (s, 6H), 4,25-4,50 (dt, 6H), 4,82 (m, 3H)

[0252] MS (ESI): $M + Na^+ = 895,4$

[0253] [Chem.20]

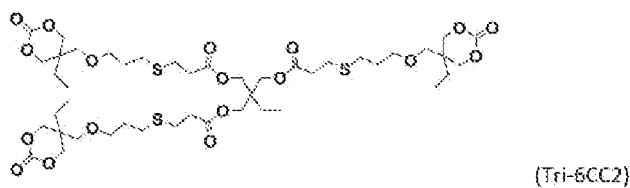


{Tetra-5CC2}

[0254] RMN 1H (THF- d_8 , 25 °C, 400 MHz) δ (ppm) : 1,82 (quint, 8H), 2,60 (q, 16H), 2,74 (t, 8H), 3,5-3,68 (plusieurs signaux), 4,18 (s, 8H), 4,23-4,48 (dt, 8H), 4,78 (m, 4H)

[0255] MS (ESI): $M + K^+ = 1159,4$

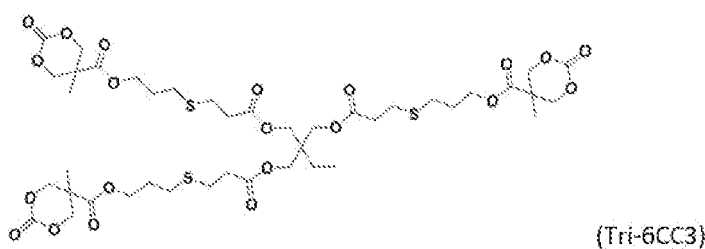
[0256] [Chem.21]



[0257] RMN ^1H (THF- d_8 , 25 °C, 400 MHz) δ (ppm) : 0,89 (t, 12H), 1,47 (q, 8H), 1,80 (quint, 6H), 2,59 (quint, 12H), 2,72 (t, 6H), 3,30 (s, 6H), 3,50 (t, 6H), 4,04 (s, 6H), 4,10-4,28

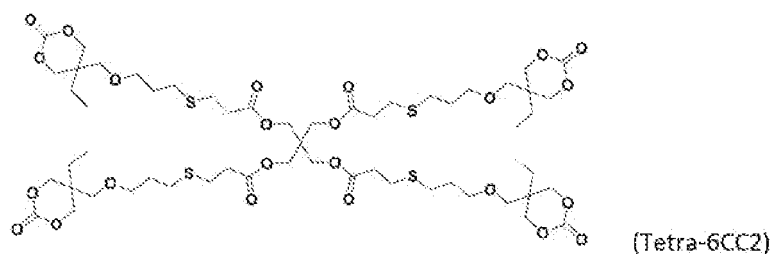
[0258] MS (ESI): $M + K^+ = 1037,5$

[0259] [Chem.22]



[0260] RMN ^1H (THF- d_8 , 25 °C, 400 MHz) δ (ppm) : 0,88 (t, 3H), 1,24 (s, 9H), 1,50 (q, 2H), 1,91 (quint, 6H), 2,60 (quint, 12H), 2,74 (t, 6H), 4,05 (s, 6H), 4,28 (t, 6H), 4,20-4,64 (dd, 12H)

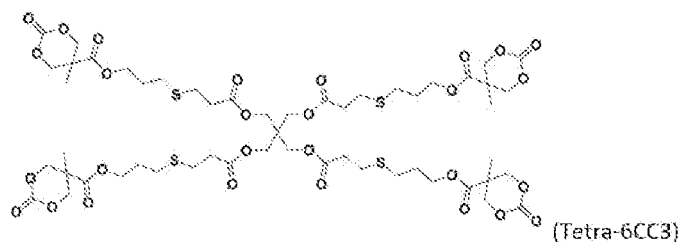
[0261] [Chem.23]



[0262] RMN ^1H (THF- d_8 , 25 °C, 400 MHz) δ (ppm) : 0,89 (t, 12H), 1,48 (q, 8H), 1,80 (q, 8H), 2,59 (q, 16H), 2,73 (t, 8H), 3,40 (s, 8H), 3,5 (t, 8H), 4,15 (s, 8H), 4,09-4,29 (dd, 16H)

[0263] MS (ESI): $M + Na^+ = 1311$

[0264] [Chem.24]



[0265] RMN ^1H (THF- d_8 , 25 °C, 400 MHz) δ (ppm) : 1,25 (s, 3H), 1,92 (quint, 8H), 2,61 (quint, 16H), 2,75 (t, 8H), 4,17 (s, 8H), 4,25 (t, 8H), 4,24-4,66 (dd, 16H)

[0266] MS (ESI): $M + \text{Na}^+ = 1311$

[0267] [Tableaux1]

Polycyclocarbonate	Mn (g/mol)	Poids équivalent cyclocarbonate (g/eq)
Bis-6CC2	578	289
Bis-5CC2	494	247
Bis-6CC3	578	289
Tri-5CC2	872	291
Tetra-5CC2	1120	280

[0268] Exemple 2. Etudes cinétiques des réactions entre polycyclocarbonate et polyamine

[0269] Les réactions de polymérisation entre un polycyclocarbonate choisi parmi le Bis-6CC3, le Bis-6CC2 et le Bis-5CC2 et une polyamine choisie parmi le 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécane (tDA) et l'isophorone diamine (IPDA) ont été réalisées à 23°C, sans solvant et sans catalyseur, et la cinétique de telles polymérisations a été suivie par spectroscopie infra-rouge (« FTIR ») en mode ATR.

[0270] [Tableaux2]

Conversion Cyclocarbonate	Bis-6CC3	Bis-6CC2	Bis-5CC2
tDA	100%, t=11min	100%, t=15min	49%, t=11 min & >90%, t=8h
IPDA	100%, t=70min	66%, t=70 min 88%, t=9 jours*	26%, t=70 min 87%, t=9 jours*

[0271] * temps non optimisé

[0272] Le tableau 2 montre que de hautes conversions, comprises entre 87% et 100%, ont été atteintes lorsqu'un di-cyclocarbonate, dans lequel les cyclocarbonates sont activés par un hétéroatome, et une diamine ont été mélangées en l'absence de catalyseur et de solvant, à température ambiante.

[0273] Exemple 3. Synthèse et caractérisation de thermodurcissables à base de polyuréthane sans isocyanate

[0274] Les monomères polyfonctionnels, c'est-à-dire les polycyclocarbonates et les po-

lyamines, sont mélangés à la main et coulés dans un moule en silicone, en quantités stoechiométriques de fonctions ([groupes cyclocarbonate] = [groupes NH_2]). La conversion des groupes cyclocarbonates (CC) est mesurée par spectroscopie infrarouge (« FTIR ») en mode ATR à 25°C.

- [0275] Le point de gel est déterminé par rhéologie en mode oscillation à une fréquence de 1 rad/s.
- [0276] La fraction soluble et le taux de gonflement dans le THF sont déterminés en immergeant un échantillon de matériau durci dans le THF pendant ~ 7 jours.
- [0277] La température de transition vitreuse (T_g) est déterminée par DSC en utilisant une vitesse de chauffage de 10°C/min.
- [0278] L'essai de traction est réalisé à une vitesse de 5 mm/min.
- [0279] Enfin, la dégradation thermique est déterminée par analyse thermogravimétrique (« TGA ») en chauffant un matériau durci à une vitesse de 10 °C/min sous une atmosphère de N_2 .
- [0280] Dans les tableaux 3, et 4 ci-dessous, les différents polycyclocarbonates ont été mis à réagir avec du 1,13-Diamino-4,7,10-trioxatridécane (tDA) à 25°C et 50% d'humidité relative (« RH »).
- [0281] Dans le tableau 5 ci-dessous, les différents polycyclocarbonates ont été mis à réagir avec la tétraéthylènepentamine (TEPA) à 25°C et 50% d'humidité relative (« RH »).
- [0282] [Tableaux3]

	Polycyclocarbona		Aspect	$\alpha_{\text{Carbonate, 24h}}$ (%) ^b	p (%) ^c	t_{gel} (h) ^d	$\alpha_{\text{Carbonate, gel}}$ (%) ^e	Q (%) ^f	w_{sol} (%) ^g
	te polymère^a								
	Tri-5C C2	Tétra-5C C2							
	(mol%) (mol%)								
P14	100	0	Solide légèrement jaune	90	83	5,8	83	136	11
P16	75	25	Solide jaune	99	81	2,6	90	157	14
P17	50	50	Solide jaune	98	79	2,4	90	114	7
P18	25	75	Solide orange	99	77	1,2	86	109	8
P19	0	100	Solide orange	96	75	1,3	76	90	5

[0283] a : Etat physique du polymère après 24 h de réticulation à température ambiante (« T_{amb} ») ; b : conversion des carbonates cycliques mesurée par intégration relative de la bande d'absorption $\nu_{C=O, 5CC}$ en spectroscopie infrarouge après 24 h de réticulation à T_{amb} ; c : Conversion théorique au point de gel ; d : temps de réticulation pour atteindre le point de gel mesuré par suivi rhéologique ; e : conversion des fonctions carbonates cycliques au point de gel mesurée par intégration relative de la bande d'absorption $\nu_{C=O, 5CC}$ en spectroscopie infrarouge après t_{gel} à T_{amb} ; f : Taux de gonflement mesuré après ~3 jours d'immersion dans le THF ; g : Fraction soluble mesurée après ~3 jours d'immersion dans le THF et séchage du PHU pendant 4 h sous vide à 40 °C

[0284] [Tableaux4]

	Polycyclocarbonate		T _{onset} (°C) ^a	T _g (°C) ^b	E (MPa) ^c	σ (MPa) ^d	ϵ (%) ^e
	Tri-5CC	Tétra-5C					
	2	C2					
	(mol %)	(mol %)					
P14	100	0	291	-16	0,48 ± 0,12	0,26 ± 0,049	148 ± 18
P16	75	25	276	-15	1,53 ± 0,13	0,39 ± 0,027	37 ± 7
P17	50	50	280	-13	1,19 ± 0,088	0,34 ± 0,058	40 ± 17
P18	25	75	281	-12	1,78 ± 0,34	0,56 ± 0,072	42 ± 5
P19	0	100	298	-12	1,99 ± 0,20	0,46 ± 0,023	34 ± 5

[0285] a : Température de début de dégradation mesurée par ATG ; b : Température de transition vitreuse mesurée lors du second cycle d'analyse en DSC ; c : Module d'Young, d : Contrainte à la rupture et e : élongation à la rupture mesurés au cours de tests de résistance à la traction avec v = 5 mm.min⁻¹ (moyenne sur 4 éprouvettes et écart type)

[0286] [Tableaux5]

	Polycyclocarbonate	Aspect polymère ^a	$\alpha_{Carbonate, 24h}$ (%) ^b	Q (%) ^c		w _{sol} (%) ^d	T _{onset} (°C) ^e	T _g (°C) ^f
P12	Tri-5CC2 ^g	Solide légèrement jaune	34	84	30		218	0
P13	Tri-6CC2 ^h	Solide jaune	/	130	26		286	-6

[0287] a : Etat physique du polymère après 24 h de réticulation à T_{amb} ; b : conversion en carbonate cyclique mesurée par intégration relative de la bande d'absorption $\nu_{C=O, 5CC}$ en spectroscopie infrarouge après 24 h de réticulation à T_{amb} ; c : Taux de gonflement mesuré après ~3 jours d'immersion dans le THF ; d : fraction soluble mesurée après ~3 jours d'immersion dans le THF et séchage du PHU pendant 4 h sous vide à 40 °C ; e : Température de début de dégradation, mesurée en ATG ; f : Température de transition vitreuse mesurée en DSC lors du deuxième cycle d'analyse ; g : $[CC] = [NH_2]$; h : $[CC] = 2,5*[NH_2]$

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un polyuréthane sans isocyanate, comprenant une étape de mise en contact d'au moins un polycyclocarbonate et d'au moins une polyamine comprenant au moins deux groupes -NH_2 , dans lequel chaque groupe cyclocarbonate dudit au moins un polycyclocarbonate est séparé d'un hétéroatome par au plus 2 atomes de carbone, l'étape de mise en contact étant réalisée à une température comprise entre 5°C et 35°C , en l'absence de catalyseur de réaction entre une fonction amine et un groupe carbonate, et en l'absence de solvant organique.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la fonctionnalité moyenne du mélange formé par ledit au moins un polycyclocarbonate et ladite au moins une polyamine est supérieure à 2.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel les groupes cyclocarbonates dudit au moins un polycyclocarbonate sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique comprenant chaque hétéroatome duquel chaque groupe cyclocarbonate est séparé par au plus 2 atomes de carbone, et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes additionnels et/ou un ou plusieurs substituants.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel les groupes -NH_2 de ladite au moins une polyamine sont reliés entre eux par une chaîne aliphatique comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence au moins un oxygène.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel chaque groupe cyclocarbonate dudit au moins un polycyclocarbonate est un cycle à 5 ou 6 chaînons, de préférence un cycle à 5 chaînons.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel ledit au moins un polycyclocarbonate a un poids équivalent cyclocarbonate inférieur à 500 g/eq, de préférence inférieur à 400 g/eq, plus préférentiellement inférieur à 300 g/eq, et/ou ladite au moins une polyamine a un poids équivalent amine inférieur à 300 g/eq, de préférence inférieur à 200 g/eq.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel chaque groupe cyclocarbonate dudit au moins un polycyclocarbonate est séparé d'un hétéroatome par 0 ou 1 atome de carbone.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel chaque hétéroatome duquel chaque groupe cyclocarbonate est séparé par au plus 2

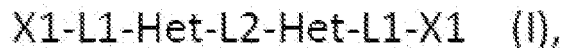
atomes de carbone est choisi parmi l'oxygène, l'azote et le soufre.

[Revendication 9]

Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel ledit au moins un polycyclocarbonate est :

- de formule (I) :

[Chem.25]



dans lequel :

chaque X1 est un cyclocarbonate éventuellement substitué,

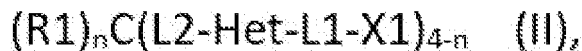
chaque L1 est une liaison simple ou une chaîne comprenant au plus 2 atomes de carbone,

chaque Het est un hétéroatome, et

L2 est un bras de liaison ; ou

- de formule (II) :

[Chem.26]



dans lequel :

n vaut 0 ou 1,

R1 est un hydrogène ou un groupe hydrocarboné éventuellement substitué,

chaque X1 est un cyclocarbonate éventuellement substitué,

chaque L1 est une liaison simple ou une chaîne comprenant au plus 2 atomes de carbone,

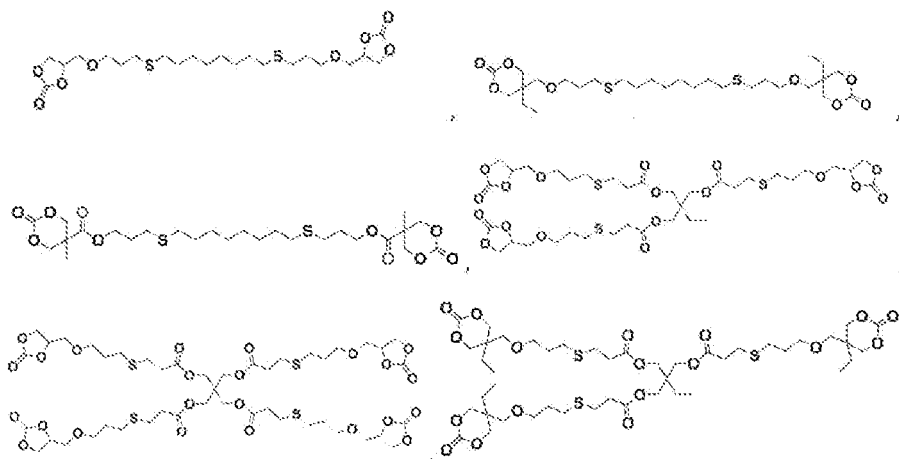
chaque Het est un hétéroatome, et

chaque L2 est un bras de liaison.

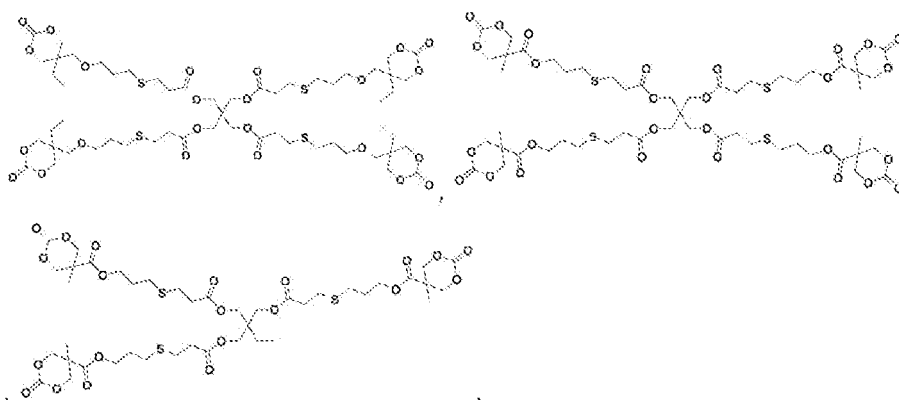
[Revendication 10]

Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel ledit au moins un polycyclocarbonate est choisi parmi les composés suivants :

[Chem.27]



[Chem.28]



- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel ladite au moins une polyamine est choisie dans le groupe constitué de l'éthylène diamine, 1,5-pentanediamine, tétraéthylène pentamine, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane, 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécane, 4,9-dioxa-1,12-dodecanediamine, isophorone diamine, et la m-xylylène diamine, de préférence le 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécane.
- [Revendication 12] 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel le rapport molaire des groupes cyclocarbonate du polycyclocarbonate aux groupes -NH₂ de la polyamine est compris entre 0,5:1 et 3:1, de préférence entre 0,8:1 et 1,2:1.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel l'étape de mise en contact est réalisée à une température comprise entre 15°C et 30°C.
- [Revendication 14] 14. Kit pour la mise en œuvre d'un procédé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 13, comprenant :
- un premier composant comprenant au moins un polycyclocarbonate,

dans lequel chaque groupe cyclocarbonate dudit au moins un polycyclo-carbonate est séparé d'un hétéroatome par au plus 2 atomes de carbone, et

- un deuxième composant comprenant au moins une polyamine comprenant au moins deux groupes $-NH_2$, dans lequel aucun du premier composant et du deuxième composant ne comprend de catalyseur de réaction entre une fonction amine et un groupe carbonate, ni de solvant organique, le premier composant et le deuxième composant étant dans des compartiments distincts, et de préférence au moins l'un du premier et deuxième composant comprenant en outre au moins une charge et/ou au moins un additif.

[Revendication 15] 15. Polyuréthane obtenu par un procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 13.

[Revendication 16] 16. Utilisation d'un polyuréthane tel que défini dans la revendication 15, comme revêtement, adhésif, mastic ou mousse.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 916994
FR 2302150

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2020/141046 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 9 juillet 2020 (2020-07-09) * page 14, alinéas 0002,0005; exemple 3 * -----	1-16	C08G 71/04 C09D 175/04 C09J 175/04 C08G 101/00
X	WO 2021/004993 A1 (UNIV LIEGE [BE]) 14 janvier 2021 (2021-01-14)	15,16	
A	* page 5, ligne 12 - ligne 17 * * page 24, ligne 20 - ligne 25 * * page 28, ligne 11 - ligne 13 * * formule milieu de page; page 11 * -----	1-14	
A	WO 2013/182814 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 12 décembre 2013 (2013-12-12) * page 3, ligne 13 - ligne 27 * -----	1-16	
A	HANNES BLATTMANN ET AL: "Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide", MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS, vol. 35, no. 14, 30 juillet 2014 (2014-07-30), pages 1238-1254, XP055180325, ISSN: 1022-1336, DOI: 10.1002/marc.201400209 * figures 2,17 * -----	1-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08G C09D C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 août 2023		Scheuer, Sylvie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2302150 FA 916994**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-08-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2020141046 A1		09-07-2020	CN	113286844 A	20-08-2021
			EP	3677616 A1	08-07-2020
			ES	2924770 T3	10-10-2022
			JP	2022516323 A	25-02-2022
			KR	20210110816 A	09-09-2021
			PL	3677616 T3	31-10-2022
			US	2021324141 A1	21-10-2021
			WO	2020141046 A1	09-07-2020

WO 2021004993 A1		14-01-2021	EP	3760664 A1	06-01-2021
			EP	3994201 A1	11-05-2022
			US	2022195117 A1	23-06-2022
			WO	2021004993 A1	14-01-2021

WO 2013182814 A1		12-12-2013	AU	2013273313 A1	15-01-2015
			CN	104379618 A	25-02-2015
			EP	2859027 A1	15-04-2015
			FR	2991683 A1	13-12-2013
			KR	20150021563 A	02-03-2015
			MY	185156 A	30-04-2021
			US	2015197591 A1	16-07-2015
			WO	2013182814 A1	12-12-2013
