(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 952 933**

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **09 58219**

(51) Int Cl[8] : ***C 07 D 317/36*** *(2006.01), C 08 G 18/32, 59/22*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 20.11.09.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 27.05.11 Bulletin 11/21.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) Etablissement public* — FR.

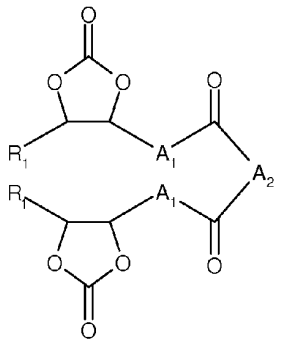
(72) **Inventeur(s) :** CRAMAIL HENRI, BOYER AURELIE, CLOUTET ERIC, GADENNE BENOIT et ALFOS CARINE.

(73) **Titulaire(s) :** CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) Etablissement public.

(74) **Mandataire(s) :** CABINET LAVOIX.

(54) PRECURSEURS BISCARBONATES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS.

(57) La présente invention concerne un composé de formule (I) suivante:



(I)

dans laquelle:

- - R_1 représente H ou un groupe alkyle,
- - A_1 représente un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, et
- A_2 représente un radical -O-A_4-O-, A_4 représentant un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié,.

FR 2 952 933 - A1

PRÉCURSEURS BISCARBONATES, LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET LEURS UTILISATIONS

La présente invention a pour objet des précurseurs biscarbonates ainsi que leur procédé de préparation. Elle a également pour objet leur utilisation pour la préparation de polyuréthanes.

La synthèse de polyuréthanes linéaires se fait par la réaction entre un diol et un diisocyanate. Les isocyanates sont des composés toxiques qui sont de plus obtenus à partir du phosgène, lui-même très toxique par inhalation et provoquant des brûlures. Le procédé utilisé industriellement est la réaction d'une amine avec un excès de phosgène pour former un isocyanate et un mélange de chlorure d'hydrogène et de phosgène.

La recherche d'alternatives à la synthèse de polyuréthanes sans isocyanates représente donc un enjeu majeur.

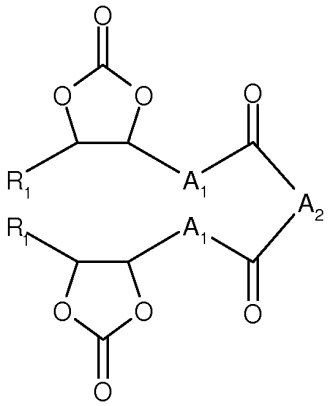
A ce jour, la carbonatation de triglycérides est connue. Or la carbonatation de triglycérides conduit à l'obtention de synthons possédant un nombre mal défini de groupements carbonates cycliques. La fonctionnalité de ces précurseurs n'est donc pas contrôlée et est supérieure à 2.

La présente invention a pour but de fournir des synthons présentant une fonctionnalité contrôlée.

La présente invention a pour but de fournir des synthons présentant une fonctionnalité exactement égale à 2.

Un autre but de la présente invention est la synthèse de polymères linéaires à structures et propriétés contrôlées à partir de synthons présentant une fonctionnalité contrôlée et exactement égale à 2.

Ainsi, la présente invention concerne des composés de formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

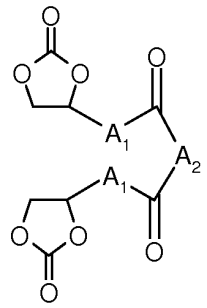
– R_1 représente H ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

– A_1 représente un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone, et

– A_2 représente un radical -O-A_4-O-, A_4 représentant un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, le cas échéant comprenant un ou plusieurs substituants, notamment choisis dans le groupe constitué du radical phénylène et du radical de formule -$(CH_2OCH_2)_n$-, n représentant un nombre entier compris de 1 à 100, de préférence de 6 à 50, et préférentiellement égal à 6, 13 ou 45, ou A_2 représente un radical de formule -$(OCH_2CH_2)_n$-O-, n étant tel que défini ci-dessus.

Ainsi, le radical A_2 susmentionné peut représenter un radical de formule -CH_2-A_3-CH_2-, A_3 représentant un groupe de formule -$(CH_2OCH_2)_n$-, n représentant un nombre entier compris de 1 à 100, et de préférence égal à 6, 13 ou 45, ou un radical phénylène.

Selon un mode de réalisation préféré, les composés de la présente invention répondent à la formule (I-1) suivante :



(I-1)

A_1 et A_2 étant tels que définis ci-dessus dans la formule (I).

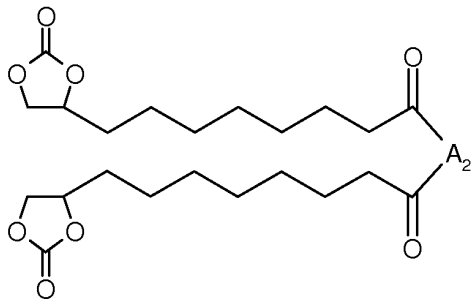
Ces composés sont donc des composés de formule (I) telle que définie ci-dessus dans laquelle R_1 est H.

Une autre famille de composés préférés selon l'invention est constituée de composés de formule (I) telle que définie ci-dessus, dans laquelle R_1 est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 1 à 12 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation particulier, dans la formule (I) susmentionnée, A_1 représente un radical alkylène linéaire comprenant 7 atomes de carbone.

Selon un autre mode de réalisation particulier, dans la formule (I) susmentionnée, A_4 représente un radical alkylène linéaire comprenant 3, 4, 5 ou 6 atomes de carbone.

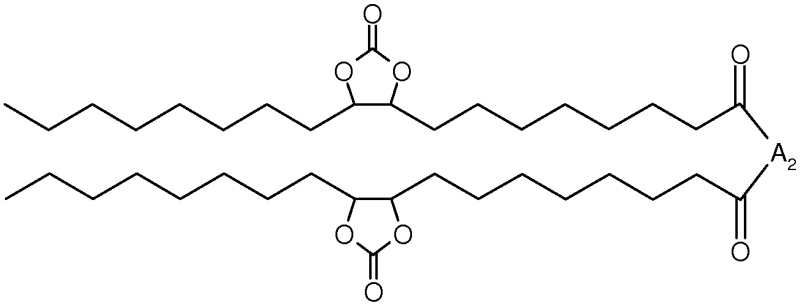
Une autre famille de composés préférés selon l'invention est constituée de composés de formule (I-2) telle que définie ci-dessus,



(I-2)

A_2 étant tel que défini ci-dessus.

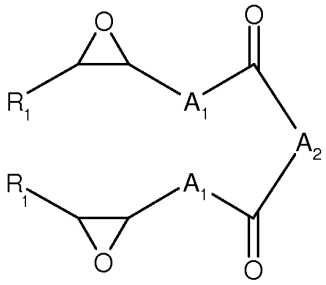
Une autre famille de composés préférés selon l'invention est constituée de composés de formule (I-3) telle que définie ci-dessus,



(I-3)

A_2 étant tel que défini ci-dessus.

La présente invention concerne également un procédé de préparation du composé de formule (I) tel que défini ci-dessus, comprenant une étape de carbonatation d'un composé de formule (II) suivante :



(II)

A_1, A_2 et R_1 étant tels que définis dans la formule (I), et R_1 représentant de préférence H.

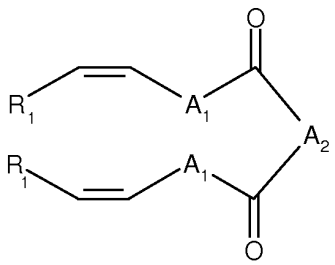
De préférence, cette étape de carbonatation est effectuée en présence de CO_2, sous toute forme, par exemple sous forme liquide, gazeuse ou supercritique

(selon la pression) et d'un réactif choisi parmi le bromure de tétrabutylammonium, l'hydroxyde de tétrabutylammonium et les mélanges de tétrachlorures d'étain ($SnCl_4$:$5H_2O$). Elle est effectuée préférentiellement en présence de CO_2 supercritique et de bromure de tétrabutylammonium.

Selon un mode de réalisation avantageux, l'étape de carbonatation susmentionnée est effectuée à une température comprise de 80°C à 150°C, et préférentiellement à 120°C. Lorsque la température est inférieure à 80°C, la cinétique est beaucoup trop lente et l'énergie d'activation est insuffisante, et lorsque la température est supérieure à 150°C, on observe une dégradation du catalyseur.

De façon préférée, lors de l'étape de carbonatation susmentionnée, le dioxyde de carbone est introduit à une pression comprise de 100 bar à 200 bar.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le composé de formule (II) telle que définie ci-dessus est préparé par époxydation du composé de formule (III) suivante :



(III)

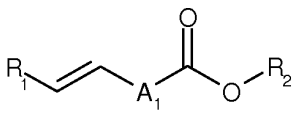
A_1, A_2 et R_1 étant tels que définis dans la formule (I).

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape b) du procédé de l'invention est effectuée en présence d'un peracide, cette étape étant notamment effectuée sous vide à 200°C pendant moins de 3 minutes.

Parmi les peracides, on peut notamment citer l'acide métachloroperbenzoïque (m-CPBA) et le peracide magnésium monoperoxyphthalate hexahydrate (MMPP).

La spécificité de ce procédé consiste en l'utilisation de peracide préformé.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le composé de formule (III) telle que définie ci-dessus est préparé par transestérification d'un composé de formule (IV) suivante :



(IV)

avec un diol de formule (V) suivante : $H\text{-}A_2\text{-}H$ (V)

R_1, A_1 et A_2 étant tels que définis dans la formule (I), et

R_2 représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10, de préférence de 1 à 6, atomes de carbone.

Le procédé de l'invention de préparation des composés (III) consiste en une étape de transestérification effectuée en catalyse hétérogène (oxyde de magnésium ou autre catalyseur hétérogène) et de préférence en l'absence de solvant (synthèse propre).

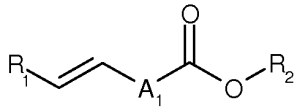
Selon un mode de réalisation préféré, cette étape de transestérification est effectuée en présence d'un catalyseur choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de magnésium, de l'acétate de zinc et du méthanolate de sodium.

De préférence, cette étape est effectuée à une température comprise de 150 à 200°C sous flux d'azote. Cette gamme de température est choisie en fonction de la nature du catalyseur utilisé. Par exemple, si la température est supérieure à 200°C, le catalyseur est dégradé.

Selon un mode de réalisation préféré, cette étape est effectuée sans solvant, ce qui est très avantageux en termes d'écologie.

La présente invention concerne donc un procédé de préparation d'un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, comprenant les étapes suivantes :

a) une étape de transestérification d'un composé de formule (IV) suivante :



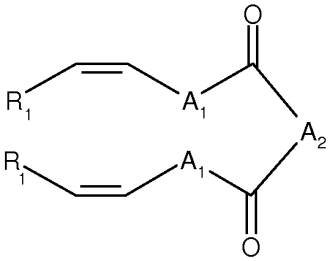
(IV)

avec un diol de formule (V) suivante : $H\text{-}A_2\text{-}H$ (V)

R_1, A_1 et A_2 étant tels que définis dans la formule (I), et

R_2 représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10, de préférence de 1 à 6, atomes de carbone,

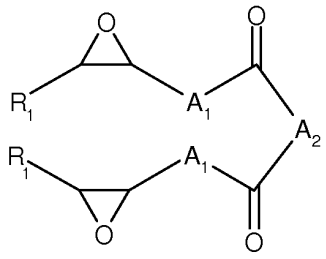
pour obtenir un composé de formule (III) suivante :



(III)

R_1, A_1 et A_2 étant tels que définis dans la formule (I),

b) une étape d'époxydation du composé de formule (III) susmentionnée pour obtenir un composé de formule (II) suivante :



(II)

R_1, A_1 et A_2 étant tels que définis dans la formule (I),

c) une étape de carbonatation du composé de formule (II) susmentionnée pour obtenir un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, et

d) une étape de récupération du composé de formule (I) telle que définie ci-dessus.

Le procédé susmentionné selon l'invention peut également comprendre une étape intermédiaire entre l'étape a) et l'étape b) qui consiste à purifier les composés de formule (III), notamment sur une colonne de silice ou par distillation sous vide poussé.

Le procédé susmentionné selon l'invention peut également comprendre une étape intermédiaire entre l'étape b) et l'étape c) qui consiste à purifier les composés de formule (II), notamment sur une colonne de silice.

Description détaillée des étapes du procédé de l'invention

1. <u>Réaction de transestérification des composés de formule (IV)</u>

Dans le cadre du procédé de l'invention, cette transestérification s'effectue de préférence à partir d'un ester d'alcool léger (notamment méthanol ou éthanol…) de tournesol oléique (composé de formule (IV)) et d'un diol (composé de formule (V)) en présence notamment d'oxyde de magnésium comme catalyseur. Plusieurs synthèses sont réalisées avec différents diols afin de moduler les propriétés des monomères et donc des polymères en résultant. Des transestérifications ont donc été réalisées à partir de propanediol, de butanediol, de pentanediol, d'hexanediol, de polyoxyde d'éthylène et de 1,4-benzènediméthanol.

La réaction se déroule entre 150°C et 200°C sous flux d'azote. L'avancement de la réaction est suivi par différentes analyses et notamment la RMN (disparition du singulet du groupement méthyle).

Le diol est introduit en défaut (par exemple 0,5 mol pour 1 mol de composé de formule (IV)).

La voie de synthèse mise en jeu est « propre » car elle fait appel à une catalyse hétérogène (oxyde de magnésium) et la synthèse se déroule sans solvant. La purification industrielle peut se faire par distillation sous vide poussé.

2. Epoxydation des composés obtenus après transestérification

L'époxydation de corps gras possédant un alcool primaire en bout de chaîne par des *per*acides formés *in situ* n'a jamais été traitée et ne peut pas être réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. La réaction d'époxydation est en effet parasitée par une réaction secondaire d'oxydation de l'alcool terminal du monoester de tournesol oléique pour former un acide carboxylique. Le réactif étant consommé par cette réaction secondaire, l'époxydation ne se réalise pas.

La méthode mise en œuvre dans le cadre du procédé de l'invention pour l'époxydation des composés de formule (III) réside dans l'utilisation d'un peracide déjà formé et commercialisable, à savoir notamment l'acide métachloroperbenzoïque (m-CPBA), et évite donc l'utilisation de métaux potentiellement toxiques.

Dans le cadre de l'invention, l'époxydation a été réalisée avec des peracides (mCPBA, MMPP…). La réaction peut être suivie par RMN ; la disparition des doublets des protons de la double liaison à 5,2 ppm ainsi que l'apparition d'un pic large à 2,8 ppm permettent de suivre l'avancement de la réaction. La conversion des doubles liaisons est totale au bout de 3h. L'excès de m-CPBA est réduit en acide carboxylique correspondant avec une solution saturée de sulfate de sodium. La phase organique est extraite avec du dichlorométhane puis l'acide carboxylique résiduel est transformé en chlorobenzoate de sodium (soluble dans l'eau) grâce à deux lavages avec une solution saturée de bicarbonate de soude.

La présente invention concerne également l'utilisation du composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, pour la préparation de polyuréthane.

La synthèse de polyuréthanes à partir d'huiles végétales époxydées et de dioxyde de carbone permet de s'affranchir de l'utilisation d'isocyanates, qui sont des composés toxiques. La réaction en jeu est l'obtention d'un groupement carbonate cyclique grâce à la réaction du groupe époxyde de l'huile végétale avec le CO_2. Lors de la polymérisation, le carbonate réagit alors avec un donneur d'hydrogène, comme par exemple une amine, pour former une fonction uréthane.

La présente invention concerne également les polyuréthanes tels qu'obtenus, par réaction des composés de formule (I) avec un donneur d'hydrogène.

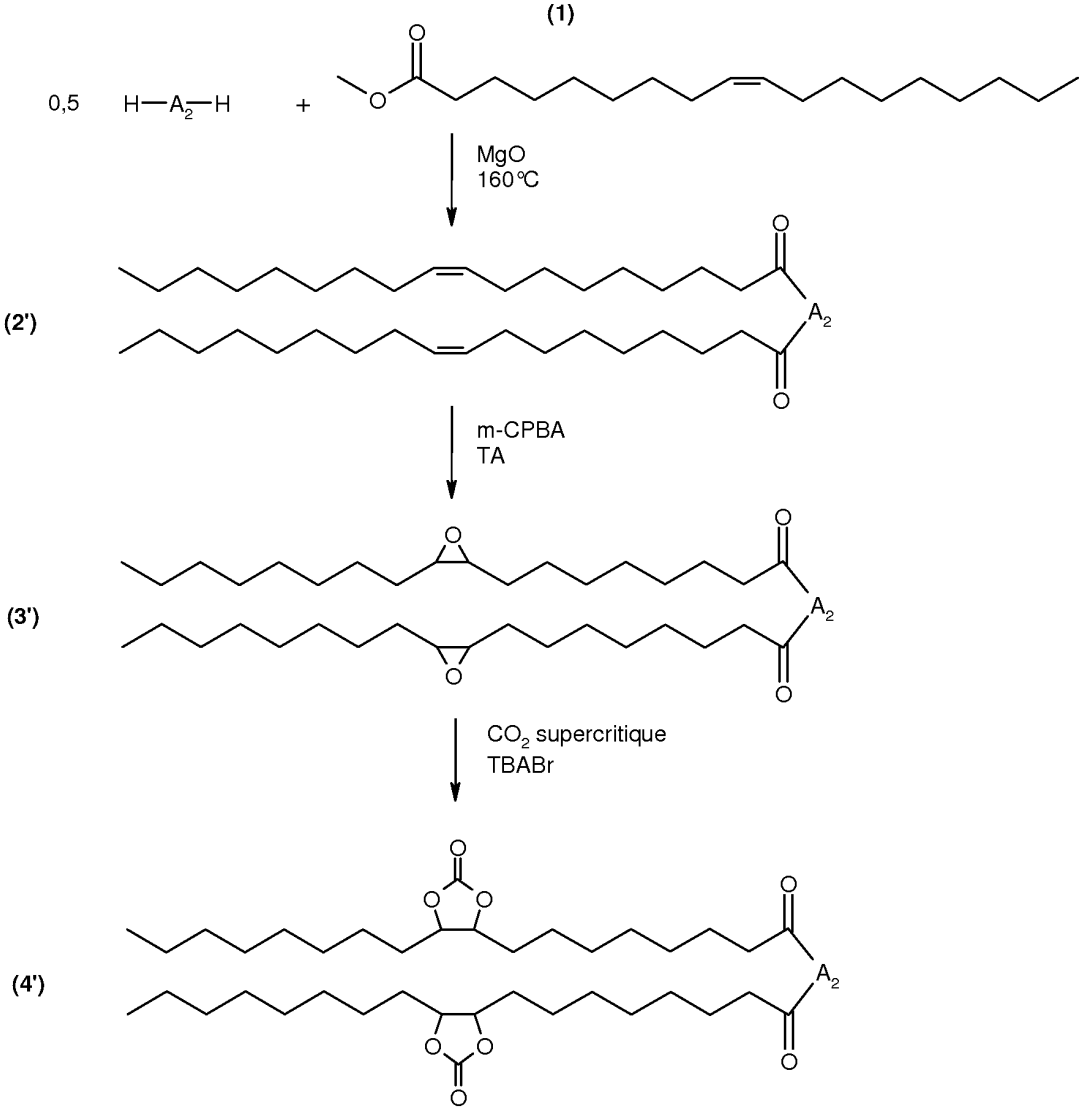
La présente invention concerne également l'utilisation du composé de formule (II) telle que définie ci-dessus dans laquelle R_1 est H, pour la préparation de résines polyépoxydes.

La présente invention concerne également les résines polyépoxydes tels qu'obtenues, par réaction des composés de formule (II) telle que définie ci-dessus, dans laquelle R_1 est H, avec un donneur d'hydrogène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Exemple 1 : Préparation de biscarbonates à groupements carbonates cycliques internes

Ces composés sont préparés selon le schéma réactionnel suivant :



Le composé 4' correspond à un composé de formule (I-3) telle que définie ci-dessus. Dans ce composé, A_2 peut représenter un radical choisi parmi les radicaux suivants : $-OC_3H_6O-$, $-OC_4H_8O-$, $-OC_5H_{10}O-$, $-OC_6H_{12}O-$, $-OH_2C-(CH_2OCH_2)_6-CH_2O-$, $-OH_2C-(CH_2OCH_2)_{13}-CH_2O-$, $-OH_2C-(CH_2OCH_2)_{45}-CH_2O-$ ou $-OH_2C-C_6H_4-CH_2O-$.

Etape 1 : synthèse du composé 2'

On procède à une réaction de transestérification de l'ester méthylique oléique (**1**) avec un diol H-A_2-H (A_2 étant tel que défini ci-dessus).

On introduit l'ester méthylique oléique (**1**) dans un ballon de 250mL équipé d'une trappe Dean Stark et surmonté d'un réfrigérant. La réaction se déroule sous vide en présence de 0,5 équivalents de diol afin de favoriser la formation de diesters (**2'**) ; elle est catalysée par 1_{wt}% d'oxyde de magnésium. La température du milieu est élevée à 160°C, le méthanol produit est enlevé en continu à l'aide de la trappe Dean Stark. Au bout de 7h, la température est élevée à 180°C pendant 30 minutes afin d'éliminer d'ester méthylique oléique (**1**) résiduel. Rendement : 95%.

Les protocoles décrits ci-dessus sont les mêmes indépendamment de la nature des diols utilisés pour la transestérification (c'est-à-dire indépendamment de la nature de A_2). Les différents diols utilisés sont : propanediol, butanediol, pentanediol, hexanediol, polyoxyde d'éthylène (300g/mol, 600g/mol et 2 000g/mol) et 1,4-benzènediméthanol.

A noter que la transestérification avec le 1,4-benzènediméthanol est réalisée à 140°C afin d'éviter la sublimation du diol.

Etape 2 : synthèse du composé 3'

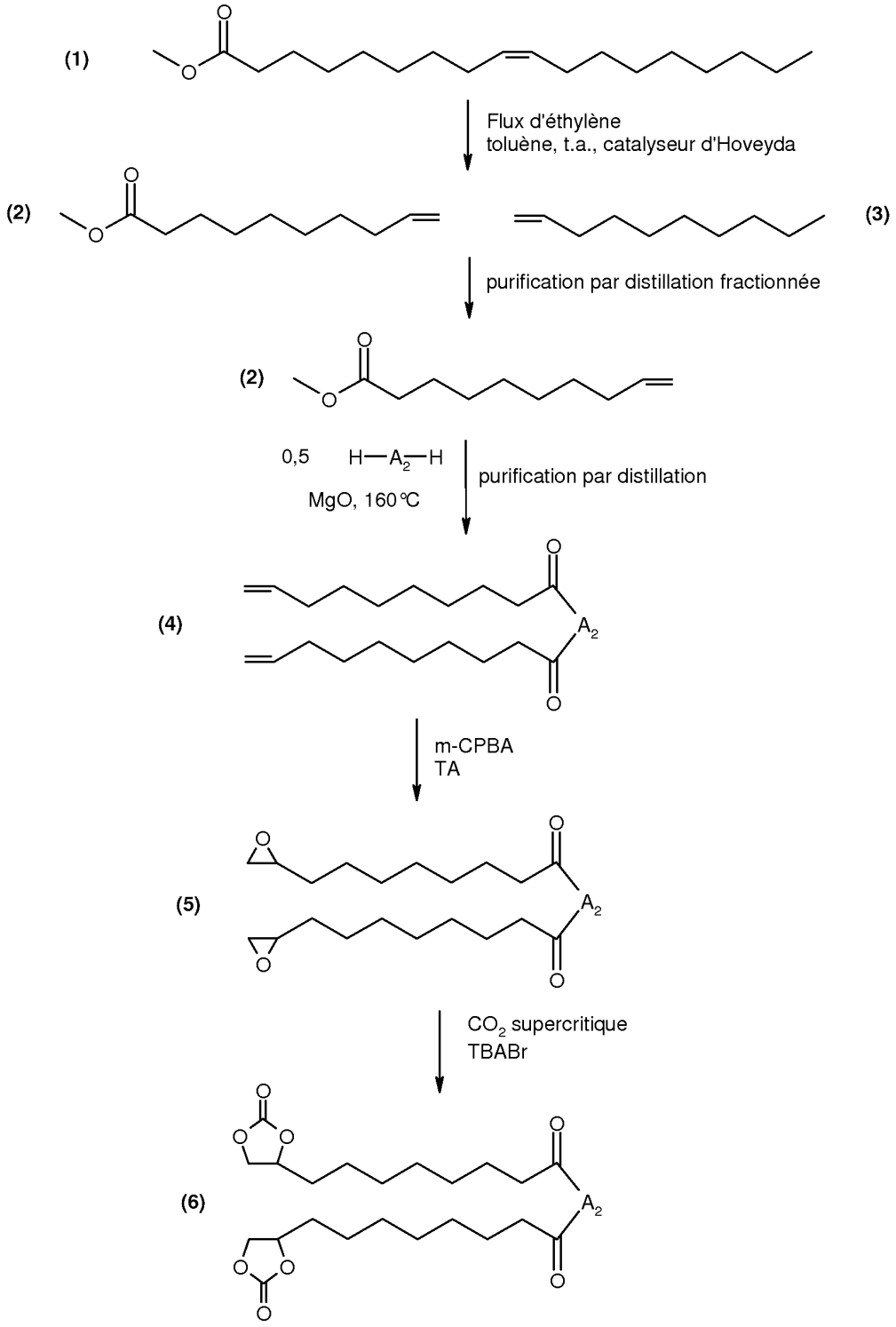
On introduit l'ester méthylique oléique transestérifié (**2'**) dans 100mL de dichlorométhane, dans un ballon de 250mL. On ajoute de l'acide métachloroperbenzoïque (m-CPBA) (1,2eq par double liaison). Le mélange est placé sous agitation à température ambiante. La conversion des doubles liaisons est totale au bout de 3h. L'excès de m-CPBA est réduit en acide carboxylique correspondant avec une solution saturée de sulfate de sodium (100mL). La phase organique est extraite avec du dichlorométhane puis l'acide carboxylique résiduel est transformé en chlorobenzoate de sodium (soluble dans l'eau) grâce à deux lavages avec une solution saturée de bicarbonate de soude (2x 100mL). Rendement : 80%.

Etape 3 : synthèse du composé 4'

La carbonatation se déroule en présence du composé (**3'**) et de 1_{wt}% de bromure de tétrabutylammonium (TBABr), dans un réacteur haute pression. Le réacteur est chauffé à une température de 120°C puis du dioxyde de carbone est introduit jusqu'à atteindre une pression de 100 bar. La réaction est arrêtée lorsque la conversion des époxydes est totale. Rendement : 90%.

Exemple 2 : Préparation de biscarbonates à groupements carbonates cycliques terminaux

Ces composés sont préparés selon le schéma réactionnel suivant :



Le composé 6 correspond à un composé de formule (I-2) telle que définie ci-dessus. Dans ce composé, A_2 peut représenter un radical choisi parmi les radicaux suivants : $-OC_3H_6O-$, $-OC_4H_8O-$, $-OC_5H_{10}O-$, $-OC_6H_{12}O-$, $-OH_2C-(CH_2OCH_2)_6-CH_2O-$, $-OH_2C-(CH_2OCH_2)_{13}-CH_2O-$, $-OH_2C-(CH_2OCH_2)_{45}-CH_2O-$ ou $-OH_2C-C_6H_4-CH_2O-$.

Etape 1 : synthèse des composés 2 et 3

10g d'ester méthylique oléique sec ($3{,}4.10^{-2}$ mol) (**1**) sont dissous dans 20mL de toluène distillé, dans un ballon de 250mL. On ajoute 250mg (2,5 $_{wt}$%) d'un catalyseur Hoveyda et on introduit 1bar d'éthylène. Le milieu est mis sous agitation magnétique à température ambiante. La réaction est arrêtée au bout de 6h.

Etape 2 : **extraction du composé 2**

A l'état d'équilibre, le milieu est composé de 48% d'ester méthylique oléique de départ (**1**), 26% de décène (**3**) et 26% de 10-undécénoate de méthyle (**2**). Ce dernier est extrait par distillation sous vide : la première fraction à 100°C contient du décène (**3**) ; le 10-undécénoate de méthyle (**2**) est récupéré lorsque la température atteint 180°C. Le résidu est composé d'ester méthylique oléique (**1**). Rendement total des étapes 1+2 : 25%.

Etape 3 : **synthèse du composé 4**

On procède à une réaction de transestérification du 10-undécénoate de méthyle (**2**) avec un H-A_2-H (A_2 étant tel que défini ci-dessus).

On introduit 2g de 10-undécénoate de méthyle (**1**) dans un ballon de 50mL équipé d'une trappe Dean Stark et surmonté d'un réfrigérant. La réaction se déroule sous vide en présence de 0,5 équivalent de diol afin de favoriser la formation de diesters ; elle est catalysée par 1$_{wt}$% d'oxyde de magnésium. La température du milieu est élevée à 160°C, le méthanol produit est enlevé en continu à l'aide de la trappe Dean Stark. Au bout de 7h, la température est élevée à 180°C pendant 30 minutes afin d'éliminer le 10-undécénoate de méthyle résiduel. Rendement de l'étape 3 : 90%

Les protocoles décrits ci-dessus sont les mêmes indépendamment de la nature des diols utilisés pour la transestérification (c'est-à-dire indépendamment de la nature de A_2). Les différents diols utilisés sont : propanediol, butanediol, pentanediol, hexanediol, polyoxyde d'éthylène (300g/mol, 600g/mol et 2 000g/mol) et 1,4-benzènediméthanol.

A noter que la transestérification avec le 1,4-benzènediméthanol est réalisée à 140°C afin d'éviter la sublimation du diol.

Etape 4 : synthèse du composé 5

La dernière étape consiste en l'époxydation des doubles liaisons du produit obtenu par transestérification. On dissout le 10-undécénoate de méthyle transestérifié (**4**) dans 20mL de dichlorométhane, dans un ballon de 50mL. On ajoute de l'acide métachloroperbenzoïque (m-CPBA) (1,2eq par double liaison). Le mélange est placé sous agitation à température ambiante. La conversion des doubles liaisons est totale au bout de 3h. L'excès de m-CPBA est réduit en acide carboxylique correspondant avec une solution saturée de sulfate de sodium (30mL). La phase organique est extraite avec du dichlorométhane puis l'acide carboxylique résiduel est transformé en chlorobenzoate de sodium (soluble dans l'eau) grâce à deux lavages avec une solution saturée de bicarbonate de soude (2x 40mL). Rendement de l'étape 4 : 85%

La polycondensation entre le synthon bis-époxyde et diverses diamines conduit aux matériaux polyépoxydes.

Etape 5 : synthèse du composé 6

La carbonatation se déroule en présence du composé (**5**) et de 1_{wt}% de bromure de tétrabutylammonium (TBABr), dans un réacteur haute pression. La température du réacteur est élevée à 120°C puis du dioxyde de carbone est introduit jusqu'à atteindre une pression de 100 bar. La réaction est arrêtée lorsque la conversion des époxydes est totale. Rendement : 90%

<u>Exemple 3</u> : Synthèse de polymères à partir des différents précurseurs biscarbonates (terminaux et internes)

1 g de précurseur biscarbonates (**4'**) ou (**6**) est ajouté à une diamine (ex : éthylènediamine (EDA), isophorone diamine (IPDA), hexaméthylènediamine (HMDA), aminoéthyl-pipérazine (AEP), diéthylènetriamine), dans un ballon de 50mL. Le nombre de groupements amines est introduit en proportion stoechiométrique par rapport au nombre de fonctions carbonates du composé (4') ou (6). Le mélange est placé sous agitation magnétique, à 70°C. La disparition du groupement carbonate est suivie par analyse infrarouge (disparition de la bande à 1 803 cm^{-1}). La réaction est arrêtée au bout de 8h. La masse molaire du polymère

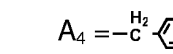
est obtenue par chromatographie d'exclusion stérique et sa température de transition vitreuse est mesurée par calorimétrie différentielle (Differential Scanning Calorimetry).

Exemple avec A_2 = $-OC_5H_{10}O-$:

1g de (**4'**) est introduit en présence de 0,079 g de EDA dans un ballon de 50mL. Le mélange est placé sous agitation magnétique, à 70°C. La réaction est arrêtée au bout de 8h. La masse molaire du polymère est obtenue par chromatographie d'exclusion stérique et sa température de transition vitreuse est mesurée par Differential Scanning Calorimetry.

Le même protocole est appliqué pour A_4 = PEG300 et $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ (cf. formule (I)).

Le tableau ci-après donne les résultats (température de transition vitreuse et masse molaire) :

Polymères à partir de biscarbonates (4') et EDA	T_g (°C)	M_w (g/mol)
A_4 = PEG_{300}	-55	12 200
$A_4 = C_5H_{10}$	-20	14 500
A_4 = 	-15	13 400

<u>Exemple 4</u> : Synthèse de résines polyépoxydes à partir des précurseurs bisépoxydes (composés de formule (II) avec R_1 = H).

La polycondensation entre le synthon bis-époxyde et diverses diamines conduit aux matériaux polyépoxydes.

Exemple de résines polyépoxydes :

0,5g de composé (5) ($1,06e^{-3}$ mol) sont introduits dans une coupelle en aluminium avec de la diéthylènetriamine (ou éthylènediamine (EDA), hexaméthyldiamine (HMDA), isophoronediamine (IPDA) et aminoéthyl pipérazine

AEP). Le nombre de groupements amines est introduit en proportion stœchiométrique par rapport au nombre de fonctions époxydes du composé (5). Le mélange est ensuite introduit dans un moule rectangulaire (longueur 1 cm, épaisseur et largeur 0,5 cm) puis placé dans un four à 90°C pendant 24h. La température de transition vitreuse des résines synthétisées est déterminée par Differential Scanning Calorimetry.

Le tableau ci-après donne les résultats obtenus (températures de transition vitreuse des résines époxy issues de la polycondensation entre le composé (5) et différentes di- ou triamines) :

Résines époxy à partir de bisépoxydes	EDA	HMDA	DETA	IPDA	AEP
A_4 = PEG_{300}	-60°C	-52°C	-50°C	-47°C	-46°C
$A_4 = C_5H_{10}$	-17°C	-17°C			
A_4 = - CH_2-C_6H_4-CH_2-	-9°C	2°C	0°C	5°C	

Exemple de résines époxy formées à partir d'un mélange de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) et du composé (5).

avec A_2= -$OC_5H_{10}O$-

0,48g de DGEBA (M_{DGEBA}= 340,4g/mol) sont mélangés dans une coupelle en aluminium avec 0,12g de composé 5 (R= C_5H_{10}). On rajoute 0,068g de DETA. Le mélange est ensuite introduit dans un moule rectangulaire (longueur 1cm, épaisseur et largeur 0,5cm) puis placé dans un four à 90°C pendant 24h.

Le même protocole est appliqué en changeant les proportions en DGEBA.

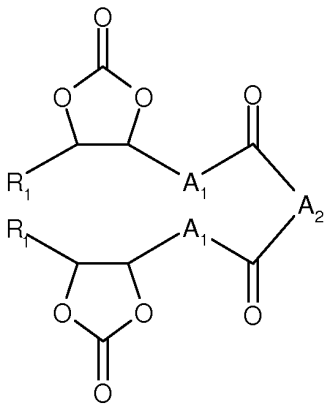
Les températures de transition vitreuse des résines synthétisées sont déterminées par Differential Scanning Calorimetry.

Les résultats obtenus sont indiqués ci-après :

Proportion en DGEBA	T_g de la résine époxy (°C)
100%	120
80%	95
60%	70
40%	55
20%	15
0%	0

REVENDICATIONS

1. Composé de formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

– R_1 représente H ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

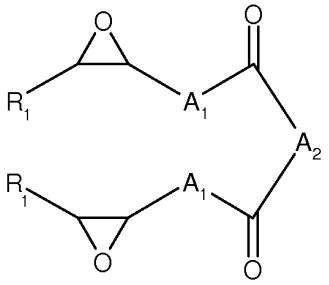
– A_1 représente un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone, et

– A_2 représente un radical -O-A_4-O-, A_4 représentant un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, le cas échéant comprenant un ou plusieurs substituants, notamment choisis dans le groupe constitué du radical phénylène et du radical de formule -$(CH_2OCH_2)_n$-, n représentant un nombre entier compris de 1 à 100, de préférence de 6 à 50, et préférentiellement égal à 6, 13 ou 45, ou A_2 représente un radical de formule -$(OCH_2CH_2)_n$-O-, n étant tel que défini ci-dessus,

2. Composé selon la revendication 1, dans lequel R_1 est H.

3. Composé selon la revendication 1, dans lequel R_1 est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 1 à 12 atomes de carbone.

4. Procédé de préparation du composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant une étape de carbonatation d'un composé de formule (II) suivante :

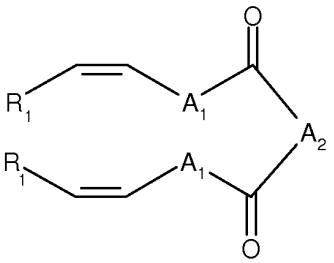


(II)

A_1, A_2 et R_1 étant tels que définis dans la revendication 1.

5. Procédé de préparation du composé de formule (I) selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'étape de carbonatation est effectuée en présence de CO_2 supercritique, de préférence à une pression comprise de 100 bar à 200 bar, et de bromure de tétrabutylammonium, cette étape étant préférentiellement effectuée à une température comprise de 80°C à 150°C.

6. Procédé de préparation du composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le composé de formule (II) est préparé par époxydation du composé de formule (III) suivante :

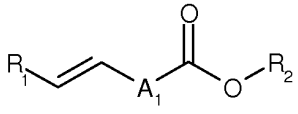


(III)

A_1, A_2 et R_1 étant tels que définis dans la revendication 1,
cette étape étant de préférence effectuée en présence d'un peracide, notamment choisi dans le groupe constitué de l'acide métachloroperbenzoïque (m-CPBA) et du peracide magnésium monoperoxyphthalate hexahydrate (MMPP).

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le composé de formule (III) est préparé par transestérification d'un composé de formule (IV) suivante :

(IV)



avec un diol de formule (V) suivante : $H\text{-}A_2\text{-}H$ (V)

R_1, A_1 et A_2 étant tels que définis dans la revendication 1, et

R_2 représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10, de préférence de 1 à 6, atomes de carbone,

cette étape de transestérification étant de préférence effectuée en présence d'un catalyseur choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de magnésium, de l'acétate de zinc et du méthanolate de sodium, et de préférence à une température comprise de 150 à 200°C sous flux d'azote, et plus particulièrement sans solvant.

8. Utilisation du composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, pour la préparation de polyuréthane.

9. Polymères obtenus par la réaction d'un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 avec un composé donneur d'hydrogène choisi notamment parmi les amines.

10. Polymères obtenus par la réaction d'un composé de formule (II) selon la revendication 4 dans laquelle R_1 est H, avec un composé donneur d'hydrogène choisi notamment parmi les amines.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement national

FA 729735
FR 0958219

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2007/055929 A1 (SUN CHEMICAL CORP [US]; HERLIHY SHAUN LAWRENCE [GB]; ROWATT BRIAN [GB]) 18 mai 2007 (2007-05-18) * revendications 2-4,10; exemples 6,12,22 *	1-10	C07D317/36 C08G18/32 C08G59/22
Y	WEBSTER ET AL: "CYCLIC CARBONATE FUNCTIONAL POLYMERS. SYNTHESIS AND APPLICATIONS" POLYMER NEWS, GORDON AND BREACH, NEW YORK, NY, US, vol. 23, no. 6, 1 janvier 1998 (1998-01-01), pages 187-192, XP009078653 ISSN: 0032-3918 * le document en entier *	1-10	
X	BUERGEL, THOMAS ET AL: "Reaction of cyclic carbonates with amines: linear telechelic oligomers" POLYMER BULLETIN, vol. 30, no. 2, 1993, pages 155-162, XP002599513	9,10	
Y	* le document en entier *	1-8	
X	KIHARA, NOBUHIRO ET AL: "Synthesis and properties of poly(hydroxyurethanes)" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY, vol. 31, no. 11, 1993, pages 2765-2773, XP002599514	9,10	
Y	* le document en entier *	1-8	
X	US 4 542 173 A (SCHUPP EBERHARD [DE] ET AL) 17 septembre 1985 (1985-09-17)	9,10	
Y	* le document en entier *	1-8	

-/--

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

C07D
C08G

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
7 septembre 2010	Frelon, Didier

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement national

FA 729735
FR 0958219

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 4 808 658 A (WALZ GERD [DE] ET AL) 28 février 1989 (1989-02-28)	9,10	
Y	* le document en entier *	1-8	
X	EP 0 001 088 A1 (BASF AG [DE]) 21 mars 1979 (1979-03-21)	9,10	
Y	* le document en entier *	1-8	
X	EP 0 212 409 A2 (HOECHST AG [DE]) 4 mars 1987 (1987-03-04)	9,10	
Y	* revendication 14 *	1-8	
X	EP 0 229 622 A2 (HOECHST AG [DE]) 22 juillet 1987 (1987-07-22)	9,10	
Y	* revendication 10 *	1-8	
X	EP 0 661 354 A1 (BASF CORP [US]) 5 juillet 1995 (1995-07-05)	9,10	
Y	* le document en entier *	1-8	
A	ONDRUSCHKA B ET AL: "Incorporation of CO2 into various terminal and internal Epoxides" COLLECTION OF CZECHOSLOVAK CHEMICAL COMMUNICATIONS, INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY & BIOCHEMISTRY, PRAGUE; CZ LNKD-DOI:10.1135/CCCC20080088, vol. 73, no. 1, 1 janvier 2008 (2008-01-01), pages 88-96, XP002581705 ISSN: 0010-0765	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

-/--

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
7 septembre 2010	Frelon, Didier

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement national

FA 729735
FR 0958219

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	BOBYLEVA L I ET AL: "Condensation of olefin oxides with carbon dioxide in the presence of metal chloride-dimethylformamide catalyst" NEFTEHIMIA/NEFTECHIMIJA, AKADEMIA NAUK SSSR, MOSCOW, RU, vol. 36, no. 3, 1 janvier 1996 (1996-01-01), pages 209-213, XP009132962 ISSN: 0028-2421	1-10	

A	GABRIEL ROKICKI ET AL: "Studies on the synthesis of poly(hydroxyurethanes)s from diepoxides carbon dioxide and diamines" POLIMERY, INSTYTUT CHEMII PRZEMYSOWEJ, WARSAW, PL, vol. 34, no. 4, 1 janvier 1989 (1989-01-01), pages 140/141-147, XP009132957 ISSN: 0032-2725	1-10	
	-----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
7 septembre 2010	Frelon, Didier

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0958219 FA 729735

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 07-09-2010
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 2007055929 A1	18-05-2007	EP 1948711 A1	30-07-2008
		GB 2432160 A	16-05-2007
		US 2008286486 A1	20-11-2008
US 4542173 A	17-09-1985	DE 3311517 A1	04-10-1984
		EP 0121837 A1	17-10-1984
US 4808658 A	28-02-1989	AT 139553 T	15-07-1996
		AU 598231 B2	21-06-1990
		AU 6872787 A	20-08-1987
		BR 8700663 A	15-12-1987
		CA 1335735 C	30-05-1995
		CN 87100667 A	26-08-1987
		DE 3624454 A1	20-08-1987
		EP 0234395 A2	02-09-1987
		ES 2090060 T3	16-10-1996
		FI 870582 A	14-08-1987
		GR 3001467 T3	08-10-1992
		JP 2716433 B2	18-02-1998
		JP 62192348 A	22-08-1987
		JP 2872651 B2	17-03-1999
		JP 10101998 A	21-04-1998
		JP 2872652 B2	17-03-1999
		JP 10101769 A	21-04-1998
		MX 5225 A	01-06-1993
EP 0001088 A1	21-03-1979	AUCUN	
EP 0212409 A2	04-03-1987	AR 242201 A1	31-03-1993
		AU 585385 B2	15-06-1989
		AU 6150686 A	19-02-1987
		BR 8603901 A	24-03-1987
		CA 1334851 C	21-03-1995
		CN 86105205 A	11-02-1987
		DE 3529263 A1	19-02-1987
		DK 387386 A	17-02-1987
		ES 2000286 A6	01-02-1988
		FI 863298 A	17-02-1987
		JP 2565875 B2	18-12-1996
		JP 62045584 A	27-02-1987
		MX 170907 B	22-09-1993
		NO 863302 A	17-02-1987
		PT 83209 A	01-09-1986
		US 4892954 A	09-01-1990
		ZA 8606149 A	29-04-1987

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0958219 FA 729735

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 07-09-2010
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
EP 0229622 A2	22-07-1987	AR 243878 A1	30-09-1993
		AU 589732 B2	19-10-1989
		AU 6744887 A	16-07-1987
		BR 8700097 A	01-12-1987
		CA 1335736 C	30-05-1995
		CN 87100052 A	05-08-1987
		DE 3600602 A1	16-07-1987
		DK 10287 A	12-07-1987
		FI 870068 A	12-07-1987
		JP 2561654 B2	11-12-1996
		JP 62175477 A	01-08-1987
		MX 168442 B	25-05-1993
		NO 870076 A	13-07-1987
		PT 84087 A	01-02-1987
		US 4835289 A	30-05-1989
		ZA 8700138 A	30-09-1987
EP 0661354 A1	05-07-1995	AT 169657 T	15-08-1998
		AU 695378 B2	13-08-1998
		AU 8166094 A	29-06-1995
		BR 9405179 A	08-08-1995
		CA 2138636 A1	22-06-1995
		CN 1127285 A	24-07-1996
		DE 69412448 D1	17-09-1998
		DE 69412448 T2	22-04-1999
		DK 0661354 T3	17-05-1999
		ES 2122138 T3	16-12-1998
		JP 3494724 B2	09-02-2004
		JP 7252442 A	03-10-1995
		KR 100290971 B1	17-09-2001
		MX 193717 B	15-10-1999
		US 5431791 A	11-07-1995

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 729735
FR 0958219

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-9(complètement); 10(en partie)

composés de formule (I), préparation et polymères dérivés

---

2. revendication: 10(en partie)

polymères non dérivés des composés de formule (I)

La première invention a été recherchée.

L'objet des revendications 1 à 3 est fondé sur des précurseurs biscarbonates (synthons) de formule (I) utiles pour la préparation de polyuréthanes. Les revendications de composés se rapportent à des dérivés biscarbonates. Les revendications 4 à 7 se rapportent aux différentes étapes (V --> IV --> III --> II --> I) du procédé de synthèse des composés (I) par le biais de leurs dépendances respectives. Les revendications 8 et 9 se rapportent aux polymères obtenus à partir du composé (I). La revendication 9 se présente sous la forme d'une revendication de produit caractérisé par son procédé d'obtention (product-by-process).
La revendication 10 également sous la forme d'une revendication de produit caractérisé par son procédé d'obtention concerne des polymères obtenus à partir des composés époxyde de formule (II). La dépendance à la revendication 4 se réfère au composé (II) mais n'implique pas automatiquement une synthèse via le composé (I). La revendication se rapporte donc en partie à d'autres procédés possibles et donc d'autres inventions indépendantes du composé (I). Le critère d'unité de la demande n'est donc pas respecté. On peut donc distinguer au moins deux inventions:

- invention A relative aux composés de formule (I), leur préparation et leur utilisation: revendications 1 à 9 et 10 en partie.
- invention B (susceptible de recouvrir d'autres inventions selon une caractéristique particulière à chacune): revendication 10 en partie.

La présente opinion ne concerne donc que l'objet de la demande qui implique l'intervention du composé (I).