

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.08.10.

30 Priorité :

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

72 Inventeur(s) :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 02.03.12 Bulletin 12/09.

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

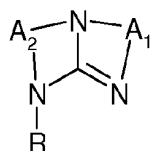
60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

73 Titulaire(s) : UNIVERSITE DE BORDEAUX I Etablissement public, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) Etablissement public.

74 Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

54 NOUVEAUX CATALYSEURS POUR LA SYNTHÈSE DE POLYURETHANES.

57 La présente invention concerne l'utilisation d'un composé de formule générale (I) suivante:



(I)

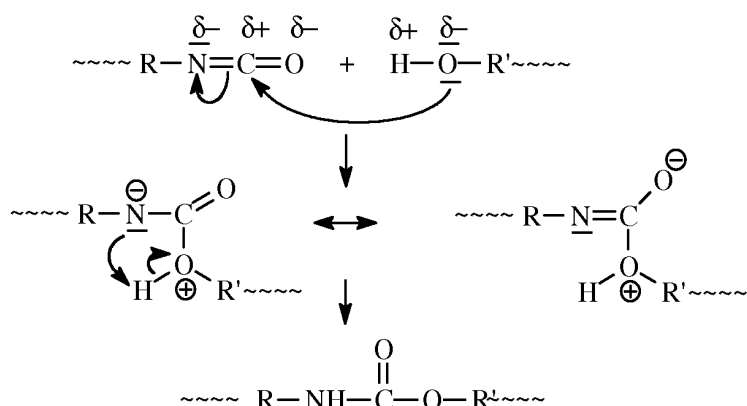
dans laquelle:
- A₁ et A₂ représentent notamment une chaîne hydrocarbonée,
- R est notamment H, un groupe alkyle ou un groupe (hétéro)aryle, à titre de catalyseur de la formation de fonctions uréthanes.



NOUVEAUX CATALYSEURS POUR LA SYNTHÈSE DE POLYURÉTHANES

La présente invention a pour objet de nouveaux catalyseurs pour la synthèse de polyuréthanes.

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



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

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

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

un autre groupe isocyanate, pour former une urée, qui, à son tour, peut s'additionner sur un autre groupe isocyanate pour former un biuret.

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

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

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

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

La présente invention a également pour but de fournir de nouveaux catalyseurs de la réaction de formation des fonctions uréthanes, non toxiques.

30 La présente invention a donc également pour but de fournir des catalyseurs purement organiques, stables, recyclables et ne posant pas de problèmes de retraitement.

Ainsi, la présente invention concerne l'utilisation d'un composé de formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- A_1 et A_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne hydrocarbonée, notamment alkylène, éventuellement substituée, comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, ladite chaîne comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturations, et ladite chaîne pouvant le cas échéant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, notamment N ou O,

- R est choisi dans le groupe constitué de :

. H,

. un groupe alkyle, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

. un groupe (hétéro)aryle, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone,

. un groupe choisi parmi les groupes de formules OR_1 , SR_1 , NR_1R_2 , PR_1R_2 et $SiR_1R_2R_3$, où R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, H, un groupe alkyle, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe (hétéro)aryle, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone ;

. un groupe de formule suivante :

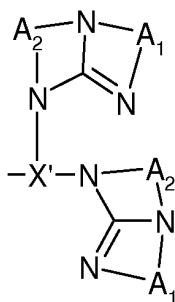


dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X est un radical alkylène, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe (hétéro)arylène, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, ou est représenté par la formule $-(CH_2)_p-X_1-(CH_2)_{p'}$, dans laquelle p et p', indépendamment l'un de l'autre, sont 0 ou représentent un nombre entier compris de 1 à 5, et X_1 est choisi parmi O, S, NR_1 , PR_1 et SiR_1R_2 , R_1 et R_2 étant tels que définis ci-dessus ;

. un groupe de formule suivante :



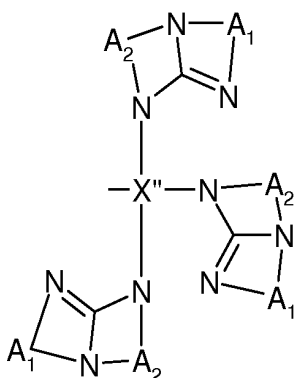
(III)

dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X' est un radical hydrocarboné trivalent, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un radical (hétéro)aromatique trivalent, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, ou est représenté par la formule $-(CH_2)_p-X'_1((CH_2)_{p'}H)-(CH_2)_{p''}$, dans laquelle p , p' et p'' , indépendamment l'un de l'autre, sont 0 ou représentent un nombre entier compris de 1 à 5, et X'_1 est choisi parmi N, P et SiR_1 , R_1 étant tel que défini ci-dessus ; et

. un groupe de formule suivante :



(IV)

dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X'' est choisi parmi

- . un groupe radical hydrocarboné tétravalent, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- un radical (hétéro)aromatique tétravalent, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, et
- Si,

à titre de catalyseur de la formation de fonctions uréthanes.

La présente invention concerne donc de nouveaux catalyseurs de type guanidine dans le cadre de la formation de fonctions uréthanes, et plus particulièrement pour la préparation de polyuréthanes.

Selon la présente invention, les radicaux "alkylène" représentent des radicaux (également nommés alkylidènes) dérivés des alcanes dont les deux atomes d'hydrogène terminaux ont été supprimés. Lorsque lesdits radicaux alkylènes sont linéaires, ils peuvent être représentés par la formule $-(CH_2)_m-$, m correspondant au nombre d'atomes de carbone de l'alcane dont est issu le radical alkylène.

Ainsi, dans les composés de formule (I), A_1 et A_2 représentent par exemple un radical méthylène $-(CH_2)-$, éthylène $-(CH_2)_2-$, propylène $-(CH_2)_3-$, butylène $-(CH_2)_4-$ ou pentylène $-(CH_2)_5-$.

A_1 et A_2 peuvent également représenter une chaîne hydrocarbonée comprenant une ou plusieurs insaturations. Par exemple, A_1 et A_2 peuvent représenter des groupes comme $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, $-CH=CH-CH_2-$, ou encore $-CH_2-C\equiv C-CH_2-$.

A_1 et A_2 peuvent également représenter une chaîne hydrocarbonée interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes. Ainsi, par exemple, A_1 et A_2 peuvent représenter une chaîne $-CH_2-O-CH_2-$, ou $-O-CH_2-CH_2-$ ou encore $-O-CH_2-CH_2-O-$.

Selon la présente invention, les radicaux "alkyle" représentent des radicaux hydrocarbonés saturés, en chaîne droite ou ramifiée, comprenant de 1 à 20 atomes, notamment de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, et encore de préférence de 1 à 5 atomes de carbone (ils peuvent typiquement être représentés par la formule C_nH_{2n+1} , n représentant le nombre d'atomes de carbone). On peut notamment citer, lorsqu'ils sont linéaires, les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, nonyle et décyle. On peut notamment citer, lorsqu'ils sont ramifiés ou substitués par un ou plusieurs radicaux alkyles, les radicaux isopropyle, tert-butyle, 2-éthylhexyle, 2-méthylbutyle, 2-méthylpentyle, 1-méthylpentyle et 3-méthylheptyle. Le terme "alkyle" désigne également les radicaux cycloalkyles qui sont des radicaux hydrocarbonés mono-, bi- ou tri- cycliques saturés ou partiellement insaturés, non aromatiques, comprenant de 3 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 3 à 10 atomes de carbone, tels que notamment le cyclopropyle, cyclopentyle, cyclohexyle ou adamantyle, ainsi que les cycles correspondants contenant une ou plusieurs insaturations.

Les radicaux "alkyle" selon la présente invention peuvent également être des chaînes alkyles, linéaires ou ramifiées, interrompues par un ou plusieurs hétéroatomes ou Si.

Les radicaux "alkyle" susmentionnés peuvent être substitués par un ou plusieurs substituants. Parmi ces substituants, on peut citer les groupes suivants : CF_3 , $(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$, amino, hydroxy, thio, halogène, carboxyle, alkyle, alcoxy, alkylthio, alkylcarbonyle, alkylcarboxyle, alkylamino, aryloxy, arylalkoxy, cyano, trifluorométhyle, alkylsulfonyle, carboxy ou carboxyalkyle.

Les radicaux "alcoxy" selon la présente invention sont des radicaux de formule -O-alkyle, le groupe alkyle étant tel que défini précédemment.

Le terme "alkylthio" désigne un groupe -S-alkyle, le groupe alkyle étant tel que défini ci-dessus.

Le terme "alkylamino" désigne un groupe -NH-alkyle, le groupe alkyle étant tel que défini ci-dessus.

Le terme "alkylcarbonyle" désigne un groupe -CO-alkyle, le groupe alkyle étant tel que défini ci-dessus.

Le terme "alkylcarboxyle" désigne un groupe -COO-alkyle, le groupe alkyle étant tel que défini ci-dessus.

Le terme "alkylsulfonyle" désigne un groupe -SO₂-alkyle, le groupe alkyle étant tel que défini ci-dessus.

Parmi les atomes d'halogène, on cite plus particulièrement les atomes de fluor, de chlore, de brome et d'iode.

Le terme "aryloxy" désigne un groupe -O-aryle, le groupe aryle étant tel que défini ci-après.

Le terme "arylalkoxy" désigne un groupe aryl-alkoxy-, les groupes aryles et alkoxy étant tels que définis ci-dessus.

Le terme "carboxyalkyle" désigne un groupe HOOC-alkyl-, le groupe alkyle étant tel que défini ci-dessus. Comme exemple de groupes carboxyalkyles, on peut citer notamment le carboxyméthyle ou le carboxyéthyle.

Lorsqu'un radical alkyle est substitué par un groupe aryle, on parle de radical "arylalkyle" ou "aralkyle". Les radicaux « arylalkyles » ou « aralkyles » sont des radicaux aryl-alkyl-, les groupes aryles et alkyles étant tels que définis ci-dessus. Parmi les radicaux arylalkyles, on peut notamment citer le radical benzyle ou phénéthyle. Ces groupes arylalkyles peuvent être substitués par un ou plusieurs substituants. Parmi ces substituants, on peut citer les groupes suivants : amino, hydroxy, thio, halogène, carboxyle, alkyle, alcoxy, alkylthio, alkylcarbonyle, alkylcarboxyle, alkylamino, aryloxy, arylalkoxy, cyano, trifluorométhyle, alkylsulfonyle, carboxy ou carboxyalkyle.

Le terme "aryle" désigne un système aromatique hydrocarboné, mono ou bicyclique comprenant de 5 à 30, de préférence de 5 ou 6 à 10, atomes de carbone. Parmi les radicaux ayles, on peut notamment citer le radical phényle ou naphthyle, plus particulièrement substitué par au moins un atome d'halogène.

Lorsque le radical aryle comprend au moins un hétéroatome, on parle de radical "hétéroaryle". Ainsi, le terme "hétéroaryle" désigne un système aromatique comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène ou le soufre, mono ou bicyclique, comprenant de 5 à 30, et de préférence de 5 à 10, atomes de carbone. Parmi les radicaux hétéroaryles, on pourra citer le pyrazinyle, le thiényl, l'oxazolyle, le furazanyl, le pyrrolyl, le 1,2,4-thiadiazolyle, le naphthyridinyle, le pyridazinyle, le quinoxaliny, le phthalazinyle, l'imidazo[1,2-a]pyridine, l'imidazo[2,1-b]thiazolyle, le cinnolinyle, le triazinyle, le benzofurazanyl, l'azaindoly, le benzimidazolyle, le benzothiényl, le thiénopyridyle, le thiénopyrimidinyle, le pyrrolopyridyle, l'imidazopyridyle, le benzoazaindole, le 1,2,4-triazinyle, le benzothiazolyle, le furanyl, l'imidazolyle, l'indolyle, le triazolyle, le tétrazolyle, l'indoliziny, l'isoxazolyle, l'isoquinolinyle, l'isothiazolyle, l'oxadiazolyle, le pyrazinyle, le pyridazinyle, le pyrazolyle, le pyridyle, le pyrimidinyle, le purinyle, le quinazolinyle, le quinolinyle, l'isoquinolyle, le 1,3,4-thiadiazolyle, le thiazolyle, le triazinyle, l'isothiazolyle, le carbazolyle, ainsi que les groupes correspondants issus de leur fusion ou de la fusion avec le noyau phényle.

Les radicaux "aryle" susmentionnés peuvent être substitués par un ou plusieurs substituants. Parmi ces substituants, on peut citer les groupes suivants : amino, hydroxy, thio, halogène, alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylamino, aryloxy, arylalkoxy, cyano, trifluorométhyle, carboxy ou carboxyalkyle.

Dans le cadre de la présente invention, il a été mis en évidence que les composés de formule (I) telle que définie ci-dessus assurent une catalyse efficace de la réaction d'un groupe isocyanate avec un groupement hydroxyle.

Outre le fait qu'ils ne présentent pas la toxicité des catalyseurs organométalliques à base d'étain, les catalyseurs selon l'invention ont l'avantage de permettre une catalyse à basse température, par exemple à température ambiante, ces catalyseurs ne nécessitant pas, en général, une activation thermique.

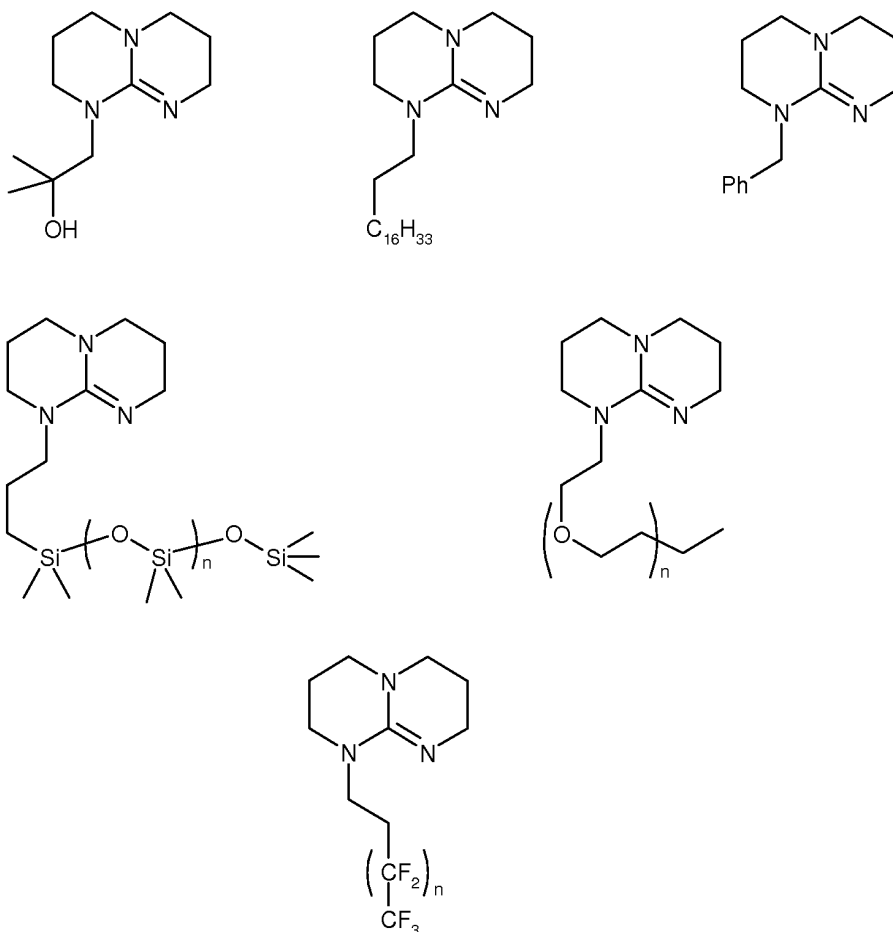
De préférence, dans la formule (I) susmentionnée, A_1 et A_2 représentent un radical alkylène comprenant 3 atomes de carbone. Les catalyseurs de l'invention sont donc des composés de la famille des guanidines.

Les catalyseurs de l'invention de formule (I) peuvent être classés parmi quatre familles, à savoir les catalyseurs de la famille des monoguanidines, des bisguanidines, des trisguanidines et des tétraganidines.

La famille des monoguanidines est constituée des composés de formule (I) dans laquelle R est H, alkyle (substitué ou non), aryle (substitué ou non) ou un groupe OR_1 , SR_1 , NR_1R_2 , PR_1R_2 et $SiR_1R_2R_3$, R_1 , R_2 et R_3 étant tels que définis ci-dessus.

Plus particulièrement, dans cette famille de catalyseurs, R peut représenter un groupe alkyle, notamment substitué par un groupe OH ou phényle. De préférence, R représente un groupe méthyle, éventuellement substitué.

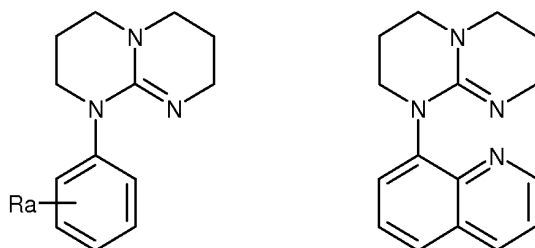
On peut donc mentionner par exemple les catalyseurs monoguanidines de formule suivante :



Dans la famille des monoguanidines, R peut également représenter un groupe aryle ou hétéroaryle, substitué ou non.

De préférence, R représente un groupe phényle, substitué ou non, ou un groupe naphthyle ou quinolinyle.

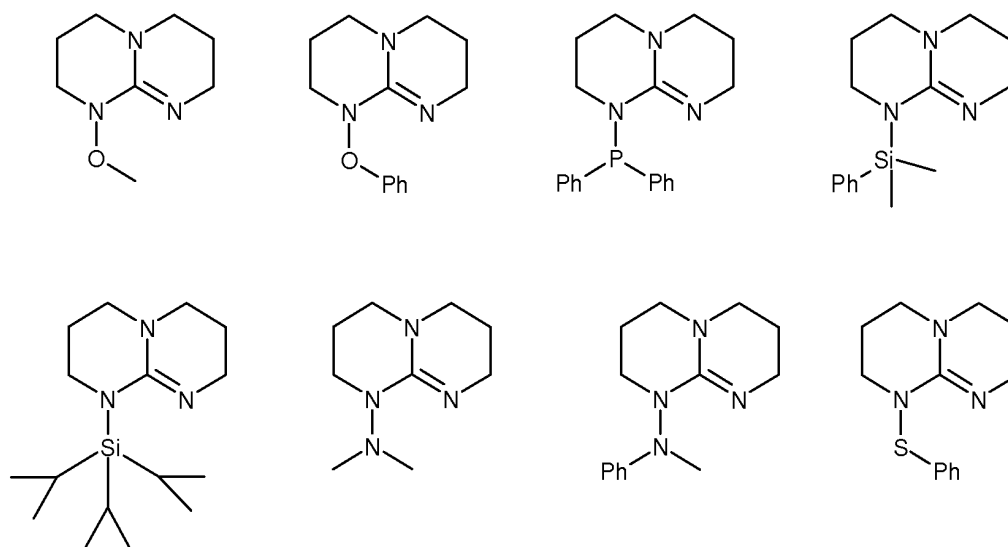
On peut donc mentionner par exemple les catalyseurs monoguanidines de formule suivante :



Ra représentant un substituant des groupes aryles, choisi dans la liste susmentionnée de substituants, notamment hydroxy, alcoxy, halogène, amino...

Dans la famille des monoguanidines, R peut également représenter un groupe OR_1 , SR_1 , NR_1R_2 , PR_1R_2 et $SiR_1R_2R_3$, R_1 , R_2 et R_3 étant tels que définis ci-dessus, et plus particulièrement représentant un groupe alkyle, notamment méthyle, ou un groupe aryle, notamment phényle.

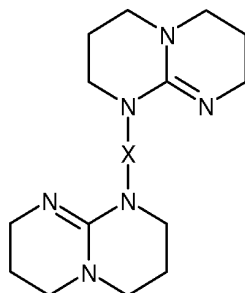
On peut donc mentionner par exemple les catalyseurs monoguanidines de formule suivante :



La famille des bisguanidines est constituée des composés de formule (I) dans laquelle R est un groupe de formule (II) telle que définie ci-dessus.

Dans cette famille, A_1 et A_2 représentent de préférence un radical propylène.

Les catalyseurs de type bisguanidines préférés sont représentés par la formule suivante :



(II-1)

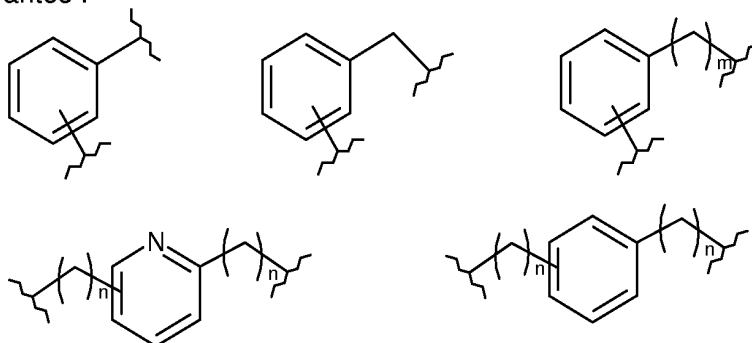
X étant tel que défini ci-dessus dans la formule (II).

De préférence, X représente un radical arylène ou hétéroarylène.

L'expression "arylène" désigne un radical (également nommés arènediyle) dérivé des arènes dont deux atomes d'hydrogène du cycle ont été supprimés. Parmi les radicaux arylènes, on peut par exemple citer les radicaux *o*-phénylène ou benzène-1,2-diyle.

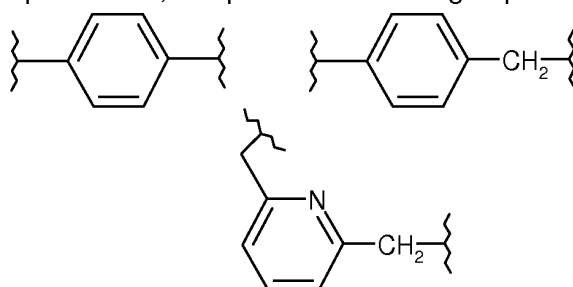
L'expression "hétéroarylène" désigne un radical dérivé des hétéroarènes dont deux atomes d'hydrogène du cycle ont été supprimés.

Les radicaux (hétéro)arylènes préférés sont représentés par exemple par les formules suivantes :



n étant égal à 0 ou représentant un nombre entier compris de 1 à 5 ; et m représentant un nombre entier compris de 2 à 5.

De préférence, X représente l'un des groupes suivants :



X peut également représenter un groupe $-(CH_2)_p-X_1-(CH_2)_{p'}$, dans laquelle p et p' sont 0, 1 ou 2. Ainsi, X peut être l'un des groupes suivants : $-X_1-$, $-CH_2-X_1-CH_2-$, ou $-(CH_2)_2-X_1-(CH_2)_2-$.

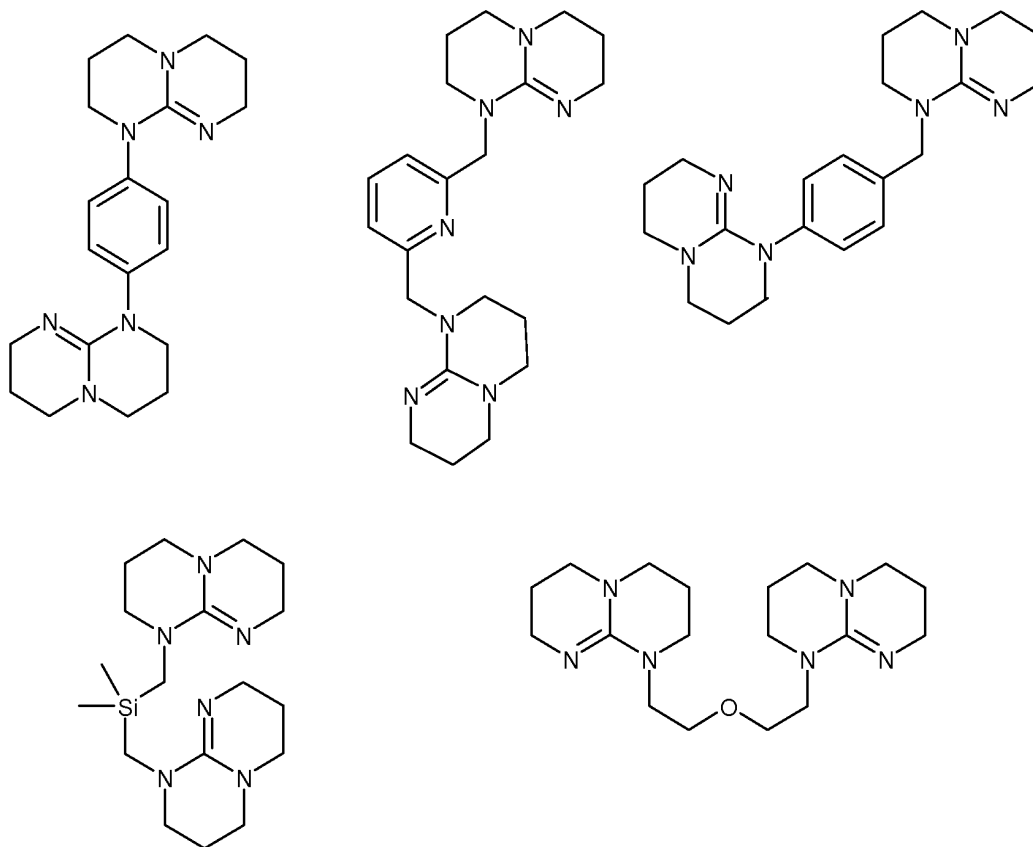
Selon un mode de réalisation, X peut représenter un radical alkylène, et plus particulièrement un radical alkylène linéaire tel que défini ci-dessus.

Selon un autre mode de réalisation, X représente un groupe $-\text{CH}_2\text{-X}_1\text{-CH}_2-$, X_1 étant tel que défini ci-dessus et représentant de préférence O ou SiR_1R_2 , R_1 et R_2 étant tels que définis ci-dessus dans la formule (II).

Selon un autre mode de réalisation, X représente un groupe $-(\text{CH}_2)_2\text{-X}_1\text{-(CH}_2)_2-$, X_1 étant tel que défini ci-dessus et représentant de préférence O ou SiR_1R_2 , R_1 et R_2 étant tels que définis ci-dessus dans la formule (II).

X est choisi préférentiellement parmi les groupes $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2-$ et $-\text{CH}_2\text{-Si(Me)}_2\text{-CH}_2-$.

Plus particulièrement, comme catalyseurs de la famille des bisguanidines, on peut citer les composés suivants :

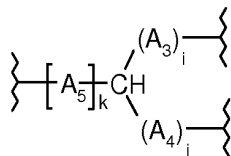


La famille des trisguanidines est constituée des composés de formule (I) dans laquelle R est un groupe de formule (III) telle que définie ci-dessus.

Dans cette famille, A_1 et A_2 représentent de préférence un radical propylène.

Dans la formule (III), X' peut représenter un radical hydrocarboné trivalent, c'est-à-dire un radical dérivé des alcanes dont trois atomes d'hydrogène terminaux

ont été supprimés. De tels radicaux trivalents peuvent être représentés par exemple par la formule suivante :



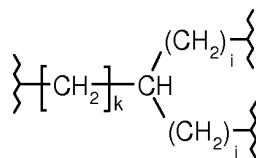
5

i, j et k, indépendamment les uns des autres, représentant 0 ou des nombres entiers compris de 1 à 5, et

A_3 , A_4 et A_5 représentant des radicaux divalents, notamment des radicaux alkylènes tels que définis ci-dessus, éventuellement substitués et/ou interrompus par des hétéroatomes.

10

Un exemple particulier de radical X' peut être représenté par la formule suivante :

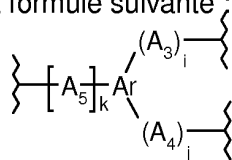


15

i, j et k étant tels que définis ci-dessus.

Dans la formule (III), X' peut représenter un radical (hétéro)aromatique trivalent, c'est-à-dire un radical dérivé des (hétéro)arènes dont trois atomes d'hydrogène du cycle ont été supprimés. De tels radicaux trivalents peuvent être représentés par exemple par la formule suivante :

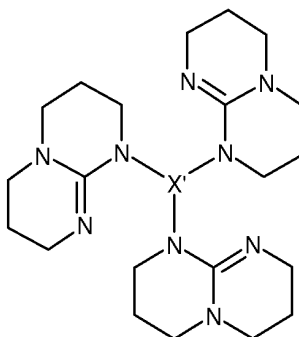
20



i, j, k, A_3 , A_4 et A_5 étant tels que définis ci-dessus, et Ar représentant un groupe (hétéro)atomique.

25

Les catalyseurs de type trisguanidines préférés sont représentés par la formule suivante :



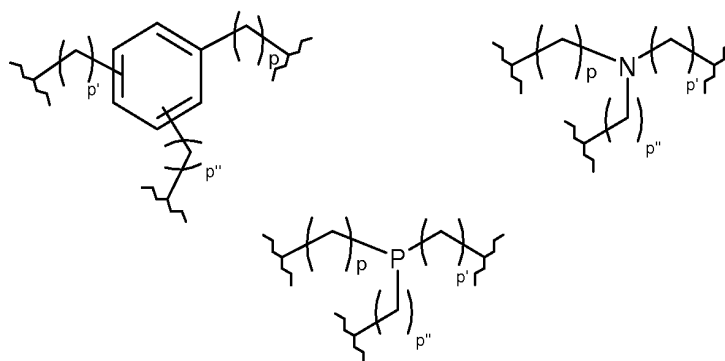
(III-1)

30

X' étant tel que défini ci-dessus dans la formule (III).

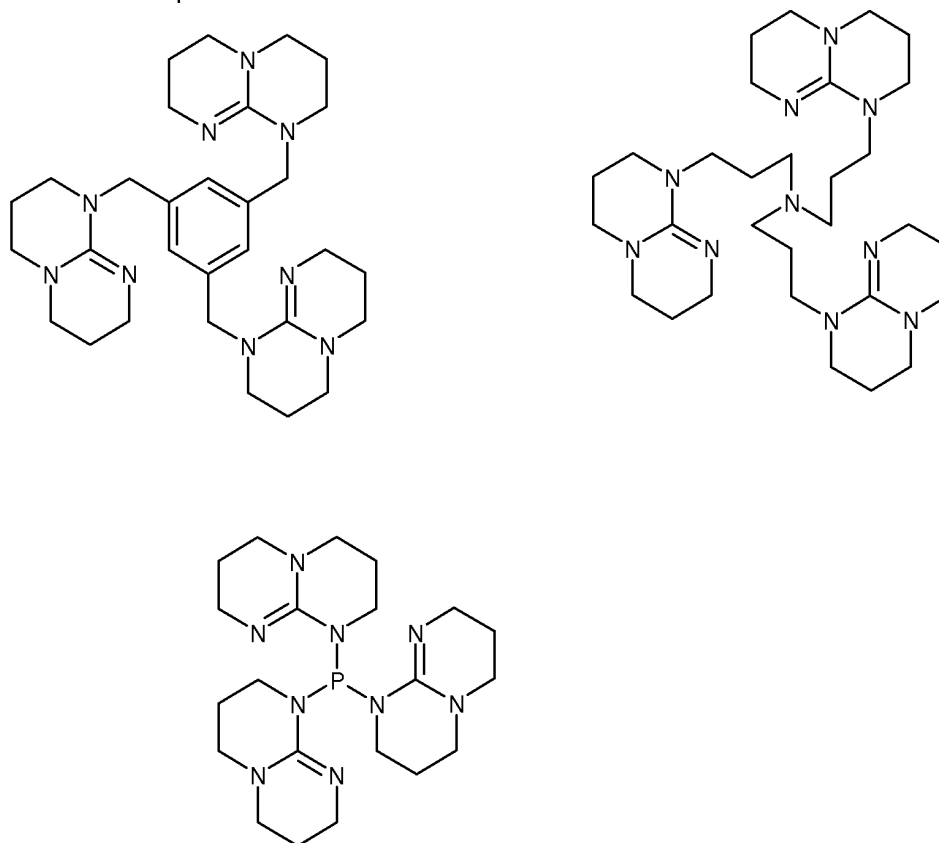
35

De préférence, X' peut représenter un groupe de formule suivante :



p, p' et p'', indépendamment l'un de l'autre, sont 0 ou représentent un nombre entier compris de 1 à 5.

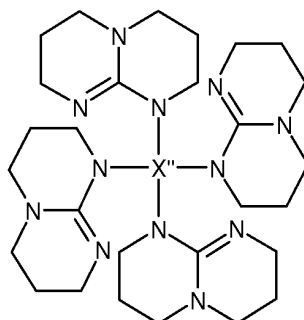
Plus particulièrement, comme catalyseurs de la famille des trisguanidines, on peut citer les composés suivants :



La famille des tétraguandines est constituée des composés de formule (I) dans laquelle R est un groupe de formule (IV) telle que définie ci-dessus.

Dans cette famille, A₁ et A₂ représentent de préférence un radical propylène.

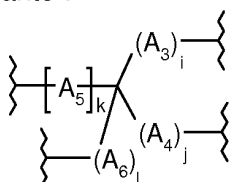
Les catalyseurs de type tétraguandines préférés sont représentés par la formule suivante :



(IV-1)

X'' étant tel que défini ci-dessus dans la formule (IV).

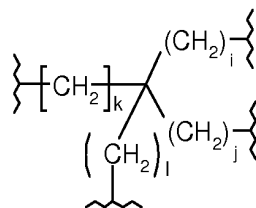
Dans la formule (IV), X'' peut représenter un radical hydrocarboné tétravalent, c'est-à-dire un radical dérivé des alcanes dont quatre atomes d'hydrogène terminaux ont été supprimés. De tels radicaux tétravalents peuvent être représentés par exemple par la formule suivante :



i , j , k et l , indépendamment les uns des autres, représentant 0 ou des nombres entiers compris de 1 à 5, et

A_3 , A_4 , A_5 et A_6 représentant des radicaux divalents, notamment des radicaux alkylènes tels que définis ci-dessus, éventuellement substitués et/ou interrompus par des hétéroatomes.

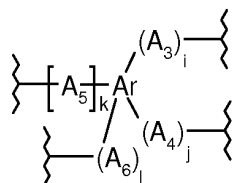
Un exemple particulier de radical X'' peut être représenté par la formule suivante :



i , j , k et l étant tels que définis ci-dessus.

Dans la formule (IV), X'' peut représenter un radical (hétéro)aromatique tétravalent, c'est-à-dire un radical dérivé des (hétéro)arènes dont quatre atomes d'hydrogène du cycle ont été supprimés.

De tels radicaux tétravalents peuvent être représentés par exemple par la formule suivante :

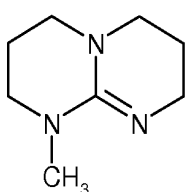


i, j, k, A_3 , A_4 et A_5 étant tels que définis ci-dessus, et Ar représentant un groupe (hétéro)atomique.

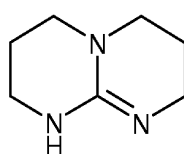
Une famille préférée de catalyseurs selon la présente invention est constituée des catalyseurs de formule (I) telle que définie ci-dessus, dans laquelle R représente H ou CH_3 .

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la présente invention concerne l'utilisation telle que définie ci-dessus, de composés de formule (I) dans laquelle A_1 et A_2 représentent un radical alkylène comprenant 3 atomes de carbone.

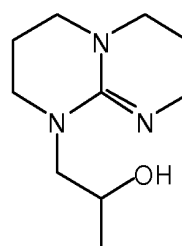
Les catalyseurs préférés selon la présente invention sont choisis parmi les catalyseurs répondant à l'une des formules suivantes :



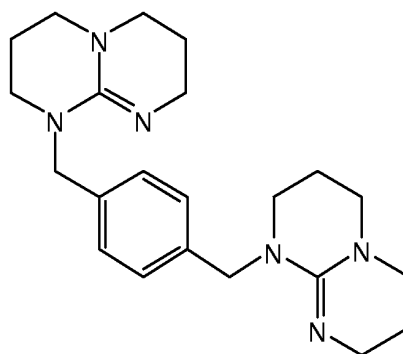
(I-1)



(I-2)



(I-3)



(I-4)

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un composé (1) comprenant au moins une fonction uréthane, ledit procédé comprenant

une étape (a) de réaction d'un composé (2) comprenant au moins une fonction isocyanate avec un composé (3) comprenant au moins une fonction hydroxyle, en présence d'un catalyseur répondant à la formule (I) suivante :

5



dans laquelle :

10

- A_1 et A_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne hydrocarbonée, notamment alkylène, éventuellement substituée, comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, ladite chaîne comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturations, et ladite chaîne pouvant le cas échéant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, notamment N ou O,

- R est choisi dans le groupe constitué de :

15

. H,

. un groupe alkyle, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

. un groupe (hétéro)aryle, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone,

20

. un groupe choisi parmi les groupes de formules OR_1 , SR_1 , NR_1R_2 , PR_1R_2 et $\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, où R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, H, un groupe alkyle, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe (hétéro)aryle, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone ;

25

. un groupe de formule suivante :



dans laquelle :

30

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X est un radical alkylène, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe (hétéro)arylène, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, ou est représenté par la formule $-(\text{CH}_2)_p\text{---X}_1\text{---}(\text{CH}_2)_{p'}$, dans laquelle p et p', indépendamment l'un de l'autre, sont

35

0 ou représentent un nombre entier compris de 1 à 5, et X_1 est choisi parmi O, S, NR_1 , PR_1 et SiR_1R_2 , R_1 et R_2 étant tels que définis ci-dessus ;

. un groupe de formule suivante :

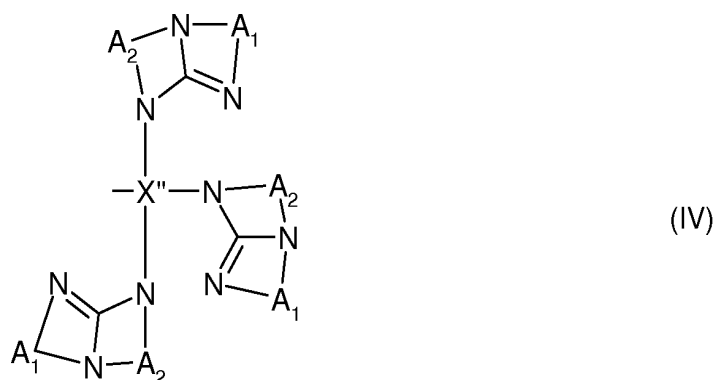


dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X' est un radical hydrocarboné trivalent, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un radical (hétéro)aromatique trivalent, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, ou est représenté par la formule $-(CH_2)_p-X'_1((CH_2)_{p'}H)-(CH_2)_{p''}$, dans laquelle p , p' et p'' , indépendamment l'un de l'autre, sont 0 ou représentent un nombre entier compris de 1 à 5, et X'_1 est choisi parmi N, P et SiR_1 , R_1 étant tel que défini ci-dessus ; et

. un groupe de formule suivante :



dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X'' est choisi parmi

- . un groupe radical hydrocarboné tétravalent, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- un radical (hétéro)aromatique tétravalent, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, et
- Si.

De préférence, dans le cadre du procédé selon la présente invention, le composé (2) comprend n fonctions isocyanates et m fonctions hydroxyles et le composé (3) comprend n' fonctions isocyanates et m' fonctions hydroxyles, n et m' représentant un nombre entier compris de 1 à 4, et n' et m représentant un nombre entier compris de 0 à 4.

Selon un mode de réalisation préféré, les sommes $n+m$ (total des fonctions isocyanates et fonctions hydroxyles du composé (2)) et $n'+m'$ (total des fonctions isocyanates et fonctions hydroxyles du composé (3)) sont inférieures ou égales à 2.

Ainsi, la présente invention concerne notamment la réaction d'un composé (2) diisocyanate (comprenant deux fonctions isocyanates ($n=2$) mais aucune fonction hydroxyle ($m=0$)), avec un composé (3) diol (comprenant aucune fonction isocyanate ($n'=0$) et deux fonctions hydroxyles ($m'=2$)). La présente invention concerne donc la réaction d'un diol avec un diisocyanate en présence d'un catalyseur de formule (I).

La présente invention concerne également la réaction d'un composé (2) et d'un composé (3) porteur chacun d'une seule fonction isocyanate et d'une seule fonction hydroxyle ($n=m=n'=m'=1$).

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

Par "*polyuréthane solubilisable*", on entend ici un polymère capable de conduire à une solution monophasique (généralement transparente), lorsqu'il est introduit dans un solvant approprié, la viscosité de cette solution étant ajustable en fonction de la quantité de solvant employée. Un polymère solubilisable de ce type a en général une structure de type linéaire, à savoir une structure essentiellement monodimensionnelle, essentiellement constituée par un enchaînement linéaire d'unités monomères divalentes liées entre elles par des fonctions uréthanes. Néanmoins, certains polymères solubles peuvent présenter un faible degré de ramification, la ramification ne nuisant pas nécessairement au caractère soluble du polymère.

A l'inverse, un "*polyuréthane insolubilisable*" désigne un polymère insoluble dans tout solvant, comprenant généralement un enchaînement d'unités monomères au moins en partie trivalentes, liées entre elles par des fonctions uréthanes et se

présentant le plus souvent sous la forme de compositions de structures complexes, typiquement gélifiées et/ou réticulées, ce qui leur confère leur caractère insoluble.

L'accès à des polyuréthanes linéaires ou, au contraire, à structure tridimensionnelle peut être contrôlé selon l'invention par un choix adapté de paramètres de mise en œuvre de l'étape (a) du procédé, incluant en particulier le degré de fonctionnalisation des monomères, l'ordre d'addition du catalyseur (I) et des composés (2) et (3) dans le milieu réactionnel, et, dans certains cas, la quantité de catalyseur introduite et éventuellement la température.

Plus précisément, en fonction de la nature du polymère dont la synthèse est recherchée, on met préférentiellement en œuvre le procédé de l'invention dans les conditions décrites ci-après.

Pour la préparation de polyuréthanes solubilisables, le procédé selon la présente invention est caractérisé en ce qu'il comprend, avant l'étape (a) de réaction entre le composé (2) et le composé (3), une étape d'addition (a1) du composé (2) à un mélange comprenant le composé (3) et le catalyseur, dans lequel le composé (2) est un diisocyanate aromatique ou aliphatique.

Bien que cela ne soit pas systématiquement requis, il est préconisé dans ce cadre d'employer dans l'étape (a) du procédé des composés difonctionnels à titre de composés (2) et (3), éventuellement en association avec des composés monofonctionnels, mais à l'exclusion de composés porteurs de plus de deux fonctions -OH et/ou -NCO au sein d'une même molécule. En d'autres termes, au sein du milieu de l'étape (a), dans chacun des composés présents, la somme du nombre de fonctions -NCO et du nombre de fonctions -OH est de préférence au plus égal à 2. A cet effet, on utilise le plus souvent des composés (2) porteurs d'exactly 2 groupes isocyanates qu'on fait réagir avec des composés porteurs d'exactly 2 groupes hydroxyles. On peut alternativement employer, selon un mode plus particulier, un seul type de monomères à titre de composés (2) et (3), à savoir des composés porteurs à la fois d'une seule fonction -NCO et d'une seule fonction -OH.

Selon un mode de réalisation avantageux pour synthétiser des polyuréthanes solubilisables, on emploie des composés difonctionnels à titre de composés (2) et (3), éventuellement en association avec des composés monofonctionnels, et l'étape (a) comprend l'addition des composés (2) dans un pied de cuve, ce pied de cuve contenant :

- les composés (3) porteurs de groupes hydroxyles -OH ; et
- le catalyseur de formule (I).

Dans le cadre plus spécifique de l'utilisation de composés (2) aromatiques (comme dans le toluène diisocyanate, par exemple), notamment pour éviter des phénomènes de réticulation et/ou de gélification, il est en outre préférable de conduire le procédé dans des conditions spécifiques, parmi lesquelles on peut citer les deux variantes préférentielles, non limitatives, décrites ci-dessous :

- première variante pour des composés (2) aromatiques

(ordre d'addition des composés de type (3) et du catalyseur, puis des composés (2)) avec contrôle de la quantité de catalyseur introduite

Selon cette première variante permettant l'accès à des polyuréthanes solubilisables à partir de composés (2) aromatiques, l'étape (a) du procédé comprend l'addition d'un composé (2) aromatique comportant exactement deux groupes isocyanates -NCO, dans un pied de cuve où on a préalablement mélangé un composé (3) comportant exactement deux groupes hydroxyles -OH avec un catalyseur de formule (I), le ratio molaire catalyseur/NCO de la quantité totale de catalyseur introduite rapporté à la quantité totale de fonctions isocyanates -NCO introduite étant inférieur à 0,002, avantageusement inférieur à 0,0015, plus préférentiellement inférieur ou égal à 0,001 (par exemple entre 0,0001 et 0,001).

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le rapport entre le nombre de moles de catalyseur et le nombre de moles de fonctions isocyanate est compris de 0,0015 à 2, et de préférence compris de 0,05 à 2 ou encore de 0,2 à 2.

Dans le cadre de cette première variante, il s'avère nécessaire d'utiliser une quantité limitée de catalyseur. Il a en effet été constaté que, selon cette variante du procédé, une quantité trop importante de catalyseur induit une gélification du milieu réactionnel, qui est vraisemblablement due à une réticulation des fonctions isocyanates, cette gélification s'avérant en outre d'autant plus rapide que le ratio catalyseur/NCO précité augmente. Le ratio catalyseur/NCO limite pour lequel on commence à observer une gélification dépend bien entendu de la nature exacte des composés (2) et (3) employés. Néanmoins, dans la plupart des cas, on évite la gélification en se plaçant dans les gammes préférentielles de ratio molaire catalyseur/NCO indiquées ci-dessus, et ce tout particulièrement lorsque ce ratio est inférieur à 0,0015.

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

De préférence, le procédé selon la présente invention est caractérisé en ce que l'étape de réaction (a) est effectuée à une température comprise de 10°C à 80°C. Ainsi, l'étape (a) du procédé de l'invention peut, de façon générale, être conduite à une température allant de 10 à 80°C, cette température étant, en règle générale, inférieure ou égale à 70°C, et le plus souvent inférieure ou égale à 60°C. Typiquement, l'étape (a) est conduite à une température allant de 15°C à 60°C, par exemple aux alentours de 40°C à 50°C.

Selon cette première variante, les composés (2) aromatiques comportant exactement deux groupes isocyanates et les composés (3) comportant exactement deux groupes hydroxyles peuvent éventuellement être utilisés en association avec des composés monofonctionnels (en particulier des monoalcools), mais il est exclu selon cette variante d'employer des composés porteurs de plus de deux fonctions -OH et/ou -NCO au sein d'une même molécule. Selon un mode de réalisation particulier de la première variante, on emploie uniquement des composés (2) aromatiques comportant exactement deux groupes isocyanates et des composés (3) comportant exactement deux groupe hydroxyles, à l'exclusion d'autres composés porteurs de fonctions hydroxyle et/ou isocyanate.

- deuxième variante pour des composés (2) aromatiques:

(ordre d'addition des composés (2) et (3) puis du catalyseur (I))

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, comprenant, avant l'étape (a) telle que définie ci-dessus, une étape de réaction (a2) du composé (2) avec le composé (3) en l'absence du catalyseur, dans lequel le composé (2) est un diisocyanate aromatique ou aliphatique, suivie d'une étape d'addition (a3) du catalyseur, et le cas échéant de composé (2') comprenant au moins une fonction isocyanate et/ou de composé (3') comprenant au moins une fonction hydroxyle, les composés (2) et (2') étant identiques ou différents et les composés (3) et (3') étant identiques ou différents.

Selon cette deuxième variante permettant l'accès à des polyuréthanes solubilisables à partir de composés (2) aromatiques, le procédé de l'invention comprend une étape (a2) préalable à l'étape (a), dans laquelle on fait réagir des composés (2) aromatiques ayant exactement deux groupes isocyanates -NCO et des composés (3) ayant exactement deux groupes hydroxyles -OH, en l'absence de catalyseur (I) (et, le plus souvent sinon systématiquement, en l'absence de tout catalyseur), l'étape (a) étant ensuite conduite en ajoutant au milieu obtenu à l'issue de l'étape (a2) le catalyseur (I), avec éventuellement une addition conjointe de

composés (2') et/ou (3') additionnels, identiques ou différents de ceux mis en œuvre dans l'étape (a).

Dans l'étape (a) de cette deuxième variante spécifique, on forme généralement des prépolymères (pNCO) porteurs de deux groupes isocyanates terminaux et/ou des prépolymères (pOH) porteurs de deux groupes hydroxyles terminaux. Les prépolymères pNCO sont à même de jouer le rôle de composés diisocyanates dans l'étape (a), au même titre que les composés (2). De même, les prépolymères pOH sont à même de jouer le rôle de composés dihydroxyles dans l'étape (a) au même titre que les composés (3).

Il a été mis en évidence qu'en employant les conditions particulières de la deuxième variante, on arrive à inhiber le phénomène de gélification.

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

De préférence, dans le cadre de la deuxième variante, le rapport entre le nombre de moles de catalyseur et le nombre de moles de fonctions isocyanates est inférieur à 0,05.

Par ailleurs, il se révèle souvent avantageux de conduire les étapes (a2) et (a3) de cette deuxième variante à une température comprise de 10°C à 80°C, notamment à une température inférieure ou égale à 60°C, de préférence à moins de 50°C, plus préférentiellement encore à moins de 30°C, par exemple entre 15°C et 30°C.

Là encore, les composés (2) aromatiques comportant exactement deux groupes isocyanates et (3) comportant exactement deux groupes hydroxyles peuvent éventuellement être utilisés en association avec des composés monofonctionnels (en particulier des monoalcools), mais il est exclu selon cette variante d'employer des composés porteurs de plus de deux fonctions -OH et/ou -NCO au sein d'une même molécule. Selon un mode de réalisation particulier de la deuxième variante, on emploie uniquement des composés (2) aromatiques comportant exactement deux groupes isocyanates et des composés (3) comportant exactement deux groupes hydroxyles, à l'exclusion d'autres composés porteurs de fonctions hydroxyles et/ou isocyanates.

La synthèse de polyuréthanes solubilisables selon l'invention, notamment au moyen des variantes préférentielles décrites ci-dessus, peut avantageusement être

employée pour la préparation de polyuréthanes thermoplastiques, par exemple des polyuréthanes thermoplastiques comprenant des alternances d'unités monomères rigides et d'unités monomères souples.

Plus spécifiquement, la variante précitée, mettant en œuvre la succession d'étapes (a2) et (a) peut avantageusement être mise en œuvre pour synthétiser des polyuréthanes linéaires ayant une structure séquencée (copolymère de type "à blocs"). A cet effet, dans l'étape (a2), on met typiquement en œuvre les composés (2) et (3) avec un ratio molaire NCO/OH, correspondant au nombre de groupes isocyanates introduits rapporté au nombre de groupes hydroxyles introduits, supérieur à 1 (par exemple avec un ratio molaire NCO/OH entre 0,8 et 1,2), et, dans l'étape (a) on ajoute des composés dihydroxylés (3) distincts de ceux de l'étape (a2). Dans ces conditions, on crée schématiquement, dans l'étape (a2), des "cœurs" polymères sur lesquels on greffe dans l'étape (a) des chaînes polymères ("bras terminaux" ou "liens inter-cœurs") de nature chimique différente de celle des cœurs.

La présente invention concerne également le procédé tel que défini ci-dessus, dans lequel n est supérieur ou égal à 3 et m' est supérieur ou égal à 3, pour la préparation de polyuréthanes insolubilisables.

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

- des composés (2) incluant des composés polyfonctionnels comprenant au moins 3 groupements isocyanates -NCO (éventuellement en association avec des composés ne présentant qu'un ou deux groupements -NCO) ; et/ou
- des composés (3) incluant des composés polyfonctionnels comprenant au moins 3 groupements -OH (éventuellement en association avec des composés ne présentant qu'un ou deux groupements -OH).

Dans le cas spécifique de l'emploi de composés (2) aromatiques, une autre solution pour obtenir des polyuréthanes insolubilisables consiste à employer la première variante telle que décrite plus haut dans la présente description pour la synthèse de polymères solubilisables, mais en employant *a contrario* une quantité plus élevée de catalyseur, de façon à se placer dans des conditions où le ratio molaire catalyseur/NCO est supérieur à la valeur limite à partir de laquelle on commence à observer la réticulation. En général, on obtient le résultat escompté lorsqu'on utilise un ratio supérieur à 0,003, ce ratio étant avantageusement supérieur ou égal à 0,005.

De préférence, selon le procédé de la présente invention, le rapport entre le nombre de moles de catalyseur et le nombre de moles de fonctions isocyanates est supérieur à 0,003.

La préparation de polyuréthanes insolubilisables (gélifiés ou réticulés) selon le procédé de l'invention peut notamment être employé pour la synthèse de mousses souples ou rigides. A cet effet, selon des techniques bien connues du domaine (décrites notamment dans "*Waterborne & Solvent Based Surface Coatings and their Applications*", ISBN 0471 078868, Volume III: *Polyurethanes*, P.Ardaud, E.Charrière-Perroud, C.Varron, édité par P.Thomas, et publié en 1998 par SITA Technology Ltd., ou bien encore dans "Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications" *Progress in Polymer Science*, Volume 32, Issue 3, pages 352-418 D.K. Chattopadhyay and K.V.S.N. Raju (mars 2007)), on peut typiquement employer des agents porogènes, générer de l'anhydride carbonique *in situ* par addition contrôlée d'eau sur un excès de diisocyanate ou bien encore employer un solvant volatil tel que le trichlorofluorométhane, ou CH_2Cl_2 et le vaporiser par chauffage.

Catalyseurs selon la présente invention

Les composés de formule (I) utilisés dans l'étape (a) du procédé de l'invention sont spécifiquement mis en oeuvre à titre de catalyseurs de la réaction d'un groupe isocyanate porté par un composé (2) avec un groupe hydroxyle porté par un composé (3).

Le plus souvent, le milieu réactionnel de l'étape (a) ne contient pas d'autre catalyseur que le composé (I) de type guanidine. En particulier, le plus souvent, ce milieu réactionnel ne contient pas de catalyseurs organométalliques.

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

Les catalyseurs préférés selon la présente invention sont décrits ci-dessus.

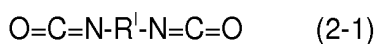
Les composés (2) porteurs de groupements isocyanates

De nombreux composés porteurs de groupements isocyanates peuvent être utilisés à titre de composés (2) dans le cadre de la présente invention.

On préfère en général utiliser des composés (2) solubilisables, ayant une masse moléculaire faible. Selon certains modes de réalisation particuliers, il est

néanmoins également envisageable d'employer des molécules de tailles plus importantes à titre de composés (2), par exemple des oligomères ou même des polymères.

Avantageusement, les composés (2) mis en œuvre dans l'étape (a) du procédé de l'invention sont des composés de type diisocyanates, répondant de préférence à la formule (2-1) suivante :

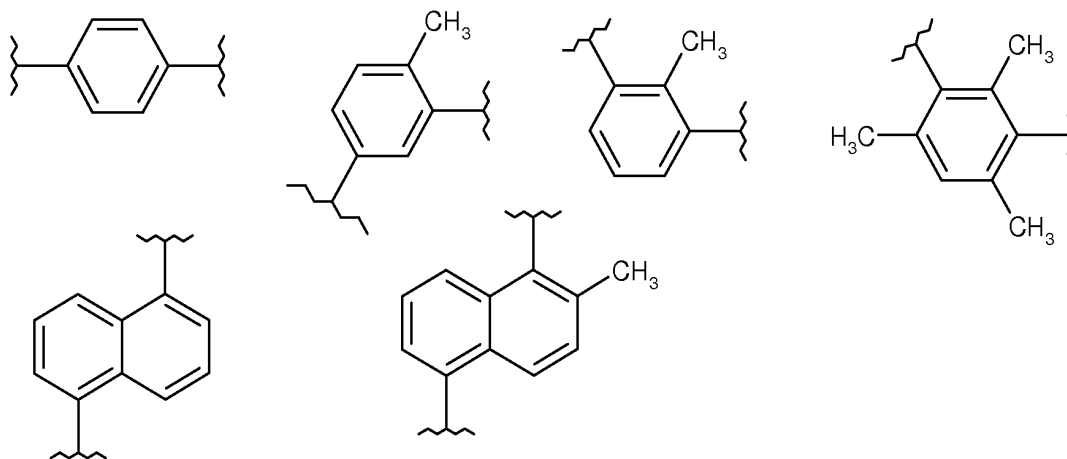


dans laquelle R^1 est un groupe alkylène, cycloalkylène ou arylène, ou un groupement divalent contenant un enchaînement de tels groupes.

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

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

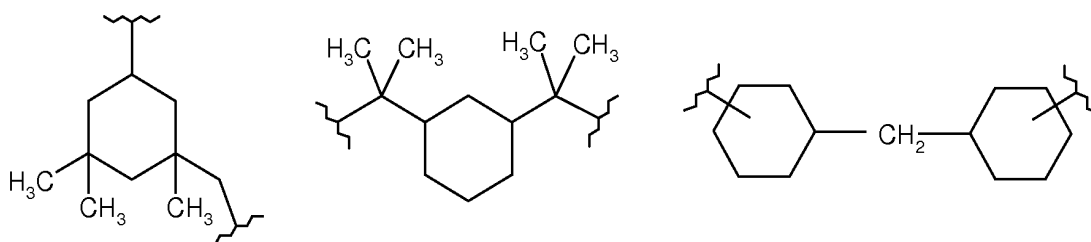
Lorsque R^1 est un groupe arylène, il s'agit de préférence d'un phénylène ou naphthylène, éventuellement substitué. Comme exemples de groupes arylènes préférés, on peut citer le groupe phénylène, tolylène ou xylène, et plus particulièrement les groupes aromatiques divalents suivants :



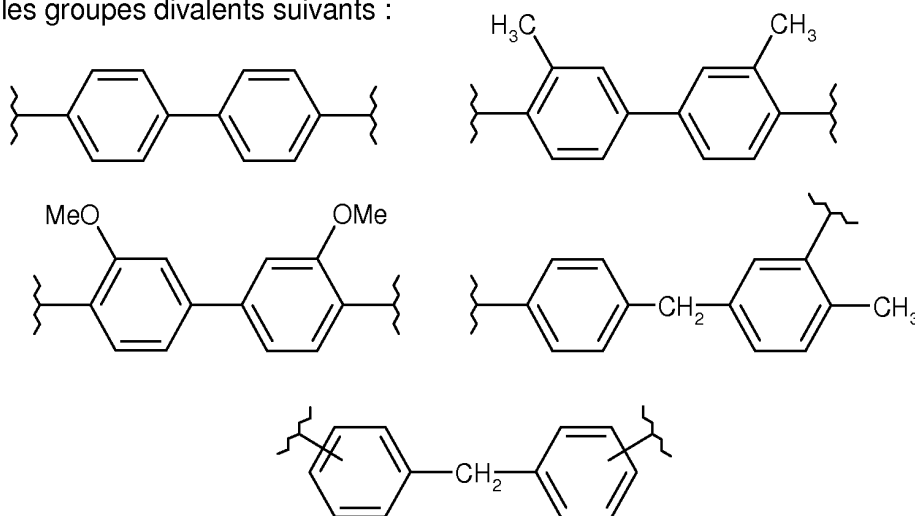
Lorsqu'un substituant est présent sur les groupes cycloalkylène et arylène précité, ce substituant peut être choisi indépendamment des autres substituants éventuellement présents, dans la mesure où il ne gêne pas la réaction. Le cas échéant, chacun des substituants présents est de préférence avantageusement

choisi parmi un groupe alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone (de préférence un groupe méthyle, éthyle ou méthoxy), un atome d'halogène (fluor, chlore, brome, iode, de préférence fluor), et un groupe perfluoroalkyle, de préférence en C₁ à C₂ (avantageusement un groupe trifluorométhyle).

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



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



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

A titre de composé (2) bien adapté dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer :

- le toluène diisocyanate (TDI)
- l'isophoronediiisocyanate (IPDI)
- l'hexaméthylènediiisocyanate (HDI)
- le diphenylméthanediiisocyanate (MDI)

- le dicyclohexylméthanediiisocyanate (DCI)
- Le naphthalène 1,5-diisocyanate (NDI)
- le p-phénylène diisocyanate (PPDI)
- le 3,3'-diméthylidiphenyl-4, 4'-diisocyanate (DDDI) et
- le 4,4'-dibenzyl diisocyanate (DBDI).

Bien que cela ne s'avère généralement pas nécessaire dans le cadre de l'invention, il est possible, selon certains modes de réalisation particuliers de l'invention, que tout ou partie des fonctions isocyanates portées par les composés (2) soient introduites dans le milieu réactionnel sous une forme masquée, qui est ensuite convertie *in situ* en isocyanate, généralement par chauffage à des températures de l'ordre de 50 °C à 170 °C. La mise en œuvre de l'isocyanate sous forme masquée permet un meilleur contrôle de la réactivité.

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

Les composés organiques hydroxylés (3)

On utilise de préférence des composés (3) solubilisables, ayant une masse moléculaire faible. Selon certains modes de réalisation particuliers, il est néanmoins également envisageable d'employer des molécules de tailles plus importantes à titre de composés (3), par exemple des oligomères ou même des polymères, par exemple des polymères polyols acryliques, des polyesters polyols, des polyéthers polyols ou des polyols d'origine végétale, étant entendu que ces polymères ne doivent de préférence pas comporter de fonctions chimiques susceptibles de réagir désavantageusement sur les composés (1) employés à titre de catalyseurs.

Le plus souvent, les composés (3) mis en œuvre dans l'étape (a) du procédé de l'invention sont porteurs de fonctions alcool primaire, alcool secondaire, alcool tertiaire et/ou phénol. On préfère en général que les composés (3) soient porteurs d'au moins un groupement alcool primaire ou secondaire, avantageusement primaire.

Dans le cadre de la préparation de polyuréthanes, les composés (3) utilisés selon l'invention sont le plus souvent porteurs d'au moins deux fonctions OH. Dans ce cadre, on utilise avantageusement des diols à titre de composé (3), de préférence choisis parmi le glycol, le propanediol, le butanediol ou bien encore un polyéthylèneglycol non ramifié.

Concernant la préparation spécifique de polyuréthanes insolubilisables à structure tridimensionnelle, on peut avantageusement utiliser des triols ou des polyols à titre de composés (3), notamment le glycérol, un PEG ramifié (ayant une structure en étoile à au moins trois branches), le triméthylolpropane, ou le pentaérythritol.

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

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

Par ailleurs, de façon générale, le ratio molaire catalyseur/NCO, qui correspond à la quantité de catalyseur introduit rapporté à la quantité de fonctions isocyanate introduites, est le plus souvent entre 0,001 et 0,010.

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

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

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

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

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

10 Ces compositions se distinguent en particulier des compositions obtenues à partir des catalyseurs organométalliques employés dans l'état de la technique par le fait qu'elles sont sensiblement exemptes d'espèces métalliques, les compositions obtenues selon l'invention ne contenant d'ailleurs le plus souvent aucune espèce métallique, même à l'état de traces, ce qui se révèle souvent avantageux notamment dans des applications telles que les vernis et les peintures industrielles.

15 Les compositions polymères à base de polyuréthanes telles qu'obtenues dans le cadre de la présente invention ont typiquement une masse molaire moyenne en nombre supérieure à 500 g/mol, et le plus souvent supérieure à 1 000 g/mol, par exemple supérieures à 5 000 g/mol.

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

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

25 Enfin, la présente invention concerne également de nouveaux composés en tant que tels répondant à la formule (I) telle que définie ci-dessus, dans laquelle R représente un groupe de formule (II), (III) ou (IV). Elle concerne également le procédé de préparation de ces composés.

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

EXEMPLES

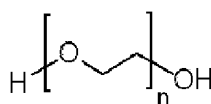
Des polyuréthanes ont été synthétisés à partir des monomères IPDI et PEG 600 en présence de différents catalyseurs (I).

1. Matériels

1.1. Structure des monomères

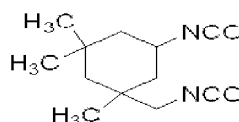
- composé (2)

Polyéthylène glycol 600 (PEG 600)



- composé (3)

Isophorone diisocyanate (IPDI)



A titre de monomères on utilisé les composés spécifiques suivants :

Isophorone diisocyanate - IPDI - 98% cis/trans - Gemi (Aldrich)

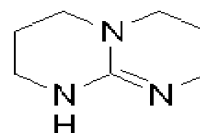
Poly(éthylène glycol) PEG Mw 600 (Aldrich)

1.1. Structure des catalyseurs

1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (TBD)

(composé (I) avec $A_1=A_2$ =propylène et R=H)

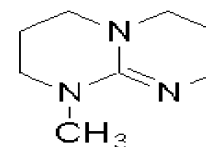
(Aldrich)



7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène (MTBD)

(composé (I) avec $A_1=A_2$ =propylène et R=Me)

(Aldrich)

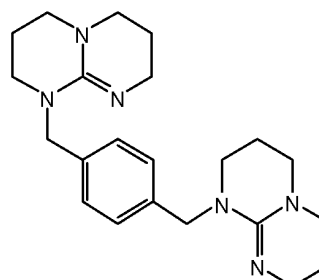


1,4-bis((2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-1-yl)methyl)

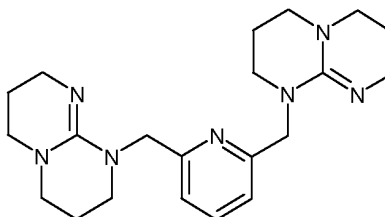
benzène (composé (I-4))

(cf. protocole de préparation

ci-après)



2,6-bis((2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-1-yl)methyl)
pyridine
(cf. protocole de préparation
ci-après)



Tous les produits chimiques sont utilisés dès la réception sans purification supplémentaire.

2. Méthodes

2.1 Préparation des polyuréthanes

Les polyuréthanes ont été synthétisés par polymérisation en masse selon le mode opératoire suivant : dans un ballon bicol de 100ml sec, muni d'un barreau aimanté, on introduit sous un flux d'argon dans l'ordre l'IPDI, le PEG 600 en proportions équimolaires $[NCO]/[OH] = 1$, puis on ajoute le catalyseur à une concentration $[cat] = 1\%$ molaire par rapport aux monomères, le tout chauffé à 60°C dans un bain d'huile thermostaté sous agitation magnétique .

2.2 La formation des polyuréthanes

La cinétique de polymérisation été suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en mode de réflexion totale atténuée (ATR), les échantillons étant déposés sur un cristal ATR pour former un film et ces spectres enregistrés sur spectromètre Brucker-tensor 27.

2.3 Les masses molaires des polymères synthétisés

Les masses molaires des polyuréthanes ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le DMF à 60°C (débit $0,8\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), détecteur RI : Jascow RI :1530, éluant DMF (HPLC) + LiBr (1g/l)

3. Résultats et discussions

3.1 Préparation des polyuréthanes : à partir de (1,5g ; 6,57mmol ; 1,43ml) d'IPDI avec (3,94g ; 6,57mmol ; 3,49 ml) de PEG600 sans et en présence des différents catalyseurs à 1% molaires par rapport aux monomères :

TBD (0,0182g ; 0,13mmol) ;

MTBD (0,0201g ; 0,13mmol ; 18,87 μl) ;

3.2 Le comportement des différents catalyseurs au cours de la réaction de polymérisation a été suivi par spectroscopie infrarouge FTIR en mode ATR. Les figures 1 et 2 représentent les spectres FTIR du PEG 600 et de l'IPDI respectivement.

L'étude des spectres (figures 3 à 5) met en évidence l'avancement de la réaction de polymérisation. Les Figures 3 à 5 représentent le suivi FT-IR de l'avancement de la réaction de polymérisation IPDI-PEG600 catalysée respectivement par MTBD, TBD et DBTDL (1% mol).

La formation du polyuréthane en présence des différents catalyseurs est caractérisée par :

- la disparition de la bande NCO de l'isocyanate vers 2258 à 2260 cm^{-1} ainsi que de la bande OH vers 3480 à 3485 cm^{-1} ;

- l'apparition de bande C=O vers 1711 à 1719 cm^{-1} et de la bande C-N vers 1545 à 1550 cm^{-1} caractérisant la formation du polyuréthane (les bandes comprises entre 1100 à 1310 cm^{-1} sont attribuées au PEG 600 (Figure 1, **).

L'absence des bandes à 1645 cm^{-1} caractérisant le carbonyle C=O de l'urée ainsi que les bandes 3233, 3267 et 3295 cm^{-1} caractérisent la liaison NH dans les allophanates**, ceci permettant d'avancer que la formation du polyuréthane a été réalisée sans la présence des réactions secondaires.

3.3 Le comportement des différents catalyseurs

Les analyses des spectres IR cités ci-dessus, ont permis de tracer les courbes de l'évolution de la disparition des fonctions isocyanates en fonction du temps, représentée par les figures 6 et 7. On note que la réaction de polymérisation est relativement rapide (le milieu reste homogène).

La vitesse de disparition totale de la bande NCO dépend du catalyseur utilisé.

On remarque que pour le système IPDI + PEG 600, le catalyseur MTBD présente une réactivité remarquable. En effet, la disparition des fonctions NCO est de 100% au bout de 15 minutes contre 60 minutes pour le DBTDL, catalyseur 'référence'.

Par ailleurs, les mêmes résultats (que pour MTBD à 1% mol.) sont obtenus avec le catalyseur (I-4) à 0,5% mol.

4. Préparation des catalyseurs

4.1. Préparation du 1,4-bis((2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-1-yl)méthyl)benzène (composé (I-4)) :

Dans un ballon de 250 mL séché à l'étuve muni d'un barreau aimanté et d'une entrée d'argon sont introduits le NaH (0,414 g ; 17,3 mmol), le TBD (2,00 g ; 14,4 mmol) et le THF anhydre (100 mL). Le mélange est porté à 0°C. Le 1,4-bis(bromométhyl)benzène (1,90 g ; 7,18 mmol) est ensuite additionné par portions. Le mélange est agité pendant 18 h à température ambiante (ca. 20 °C). Les sels sont ensuite filtrés sur célite et lavés avec du THF anhydre. Le filtrat est évaporé sous pression réduite pour conduire à un solide jaune pâle. Ce résidu solide est purifié par recristallisation dans l'acétonitrile anhydre (15 mL). Le produit attendu est ainsi obtenu sous forme d'aiguilles blanches (1,236 g; 42 %).

4.2. Préparation du 2,6-bis((2,3,4,6,7,8-hexahydro-1H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin-1-yl)méthyl)pyridine :

Dans un ballon de 25 mL séché à l'étuve muni d'un barreau aimanté et d'une entrée d'argon sont introduits le NaH (0,0474 g ; 1,98 mmol) et le THF anhydre (2 mL). Une solution de TBD (0,250 g ; 1,80 mmol) dans le THF anhydre (5 mL) est additionnée et le mélange est porté à 0°C. Une solution de 2,6-bis(bromométhyl)pyridine (0,238 g ; 0,898 mmol) dans le THF anhydre est ensuite additionnée goutte-à-goutte. Le mélange est agité pendant 3 jours à température ambiante (ca. 15 °C). Les sels sont ensuite filtrés sur célite et lavés avec du THF anhydre. Le filtrat est évaporé sous pression réduite pour conduire à un brut solide jaune pâle. Ce brut est dissous dans un petit volume d'acétonitrile anhydre et reconcentré sous pression réduite jusqu'à obtention d'une huile jaune pâle. Cette huile est purifiée par cristallisation dans l'éther anhydre. Le produit attendu est ainsi obtenu sous forme de cristaux blancs (0,060 g; 18 %).

REVENDECATIONS

1. Utilisation d'un composé de formule générale (I) suivante :

5



dans laquelle :

10

- A₁ et A₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne hydrocarbonée, notamment alkylène, éventuellement substituée, comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, ladite chaîne comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturations, et ladite chaîne pouvant le cas échéant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, notamment N ou O,

15

- R est choisi dans le groupe constitué de :

. H,

. un groupe alkyle, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

20

. un groupe (hétéro)aryle, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone,

. un groupe choisi parmi les groupes de formules OR₁, SR₁, NR₁R₂, PR₁R₂ et SiR₁R₂R₃, où R₁, R₂ et R₃ représentent, indépendamment l'un de l'autre, H, un groupe alkyle, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe (hétéro)aryle, éventuellement substitué, comprenant de 5 à

25

. un groupe de formule suivante :



30

dans laquelle :

A₁ et A₂ sont tels que définis ci-dessus ;

X est un radical alkylène, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe (hétéro)arylène, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, ou est représenté par la formule -

35

(CH₂)_p-X₁-(CH₂)_{p'}-, dans laquelle p et p', indépendamment l'un de l'autre, sont

0 ou représentent un nombre entier compris de 1 à 5, et X_1 est choisi parmi O, S, NR_1 , PR_1 et SiR_1R_2 , R_1 et R_2 étant tels que définis ci-dessus ;

. un groupe de formule suivante :

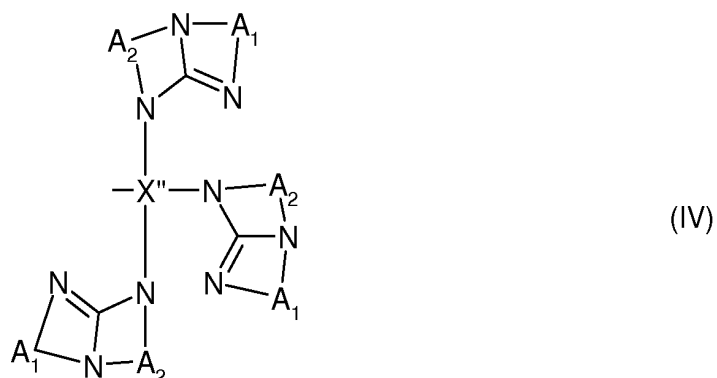


dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X' est un radical hydrocarboné trivalent, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un radical (hétéro)aromatique trivalent, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, ou est représenté par la formule $-(CH_2)_p-X'_1((CH_2)_{p'}H)-(CH_2)_p-$, dans laquelle p , p' et p'' , indépendamment l'un de l'autre, sont 0 ou représentent un nombre entier compris de 1 à 5, et X'_1 est choisi parmi N, P et SiR_1 , R_1 étant tel que défini ci-dessus ; et

. un groupe de formule suivante :



dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X'' est choisi parmi

- . un groupe radical hydrocarboné tétravalent, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- un radical (hétéro)aromatique tétravalent, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, et
- Si,

à titre de catalyseur de la formation de fonctions uréthanes.

2. Procédé de préparation d'un composé (1) comprenant au moins une fonction uréthane, ledit procédé comprenant une étape (a) de réaction d'un composé (2) comprenant au moins une fonction isocyanate avec un composé (3) comprenant au moins une fonction hydroxyle, en présence d'un catalyseur répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

- A_1 et A_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne hydrocarbonée, notamment alkylène, éventuellement substituée, comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, ladite chaîne comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturations, et ladite chaîne pouvant le cas échéant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, notamment N ou O,

- R est choisi dans le groupe constitué de :

. H,

. un groupe alkyle, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,

. un groupe (hétéro)aryle, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone,

. un groupe choisi parmi les groupes de formules OR_1 , SR_1 , NR_1R_2 , PR_1R_2 et $\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, où R_1 , R_2 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, H, un groupe alkyle, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe (hétéro)aryle, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone ;

. un groupe de formule suivante :



dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X est un radical alkylène, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe (hétéro)arylène, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, ou est représenté par la formule -

$(\text{CH}_2)_p\text{-X}_1\text{-(CH}_2)_{p'}$, dans laquelle p et p' , indépendamment l'un de l'autre, sont 0 ou représentent un nombre entier compris de 1 à 5, et X_1 est choisi parmi O, S, NR_1 , PR_1 et SiR_1R_2 , R_1 et R_2 étant tels que définis ci-dessus ;

. un groupe de formule suivante :

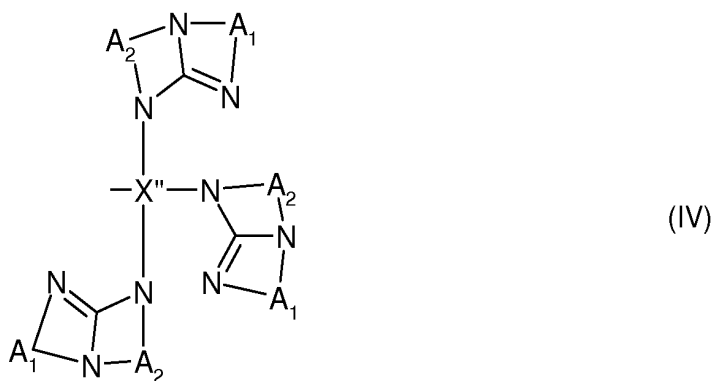


dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X' est un radical hydrocarboné trivalent, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un radical (hétéro)aromatique trivalent, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, ou est représenté par la formule $\text{-(CH}_2)_p\text{-X}'_1\text{((CH}_2)_{p'}\text{H)-(CH}_2)_{p'}$, dans laquelle p , p' et p'' , indépendamment l'un de l'autre, sont 0 ou représentent un nombre entier compris de 1 à 5, et X'_1 est choisi parmi N, P et SiR_1 , R_1 étant tel que défini ci-dessus ; et

. un groupe de formule suivante :



dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X'' est choisi parmi

- . un groupe radical hydrocarboné tétravalent, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- un radical (hétéro)aromatique tétravalent, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, et
- Si.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le composé (2) comprend n fonctions isocyanate et m fonctions hydroxyle et le composé (3) comprend n' fonctions isocyanate et m' fonctions hydroxyle, n et m' représentant un nombre entier compris de 1 à 4, et n' et m représentant un nombre entier compris de 0 à 4.

4. Procédé selon la revendication 2, dans lequel les sommes $n+m$ et $n'+m'$ sont inférieures ou égales à 2.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel $n=2$, $m=0$, $n'=0$ et $m'=2$.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lequel $n=m=n'=m'=1$.

7. Procédé selon la revendication 5, comprenant, avant l'étape (a), une étape d'addition (a1) du composé (2) à un mélange comprenant le composé (3) et le catalyseur, dans lequel le composé (2) est un diisocyanate aromatique ou aliphatique.

8. Procédé selon la revendication 5, comprenant, avant l'étape (a), une étape de réaction (a2) du composé (2) avec le composé (3) en l'absence du catalyseur, dans lequel le composé (2) est un diisocyanate aromatique ou aliphatique, suivie d'une étape d'addition (a3) du catalyseur, et le cas échéant de composé (2') comprenant au moins une fonction isocyanate et/ou de composé (3') comprenant au moins une fonction hydroxyle, les composés (2) et (2') étant identiques ou différents et les composés (3) et (3') étant identiques ou différents.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le rapport entre le nombre de moles de catalyseur et le nombre de moles de fonctions isocyanate est supérieur à 0,003.

10. Composé de formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- A_1 et A_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, une chaîne hydrocarbonée, notamment alkylène, éventuellement substituée, comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, ladite chaîne comprenant éventuellement une ou plusieurs insaturations, et ladite chaîne pouvant le cas échéant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, notamment N ou O,
- R est choisi dans le groupe constitué de :
 - . un groupe de formule suivante :



dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X est un radical alkylène, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe (hétéro)arylène, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, ou est représenté par la formule $-(CH_2)_p-X_1-(CH_2)_{p'}$, dans laquelle p et p', indépendamment l'un de l'autre, sont 0 ou représentent un nombre entier compris de 1 à 5, et X_1 est choisi parmi O, S, NR_1 , PR_1 et SiR_1R_2 , R_1 et R_2 représentant, indépendamment l'un de l'autre, H, un groupe alkyle, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un groupe (hétéro)aryle, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone ;

- . un groupe de formule suivante :



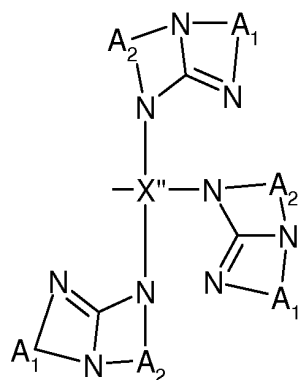
dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

X' est un radical hydrocarboné trivalent, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone ou un radical (hétéro)aromatique trivalent, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, ou est représenté par la formule $-(CH_2)_p-X'_1((CH_2)_{p'}H)-(CH_2)_{p'}$, dans laquelle p, p' et

p'' , indépendamment l'un de l'autre, sont 0 ou représentent un nombre entier compris de 1 à 5, et X'_1 est choisi parmi N, P et SiR_1 , R_1 étant tel que défini ci-dessus ; et

. un groupe de formule suivante :



(IV)

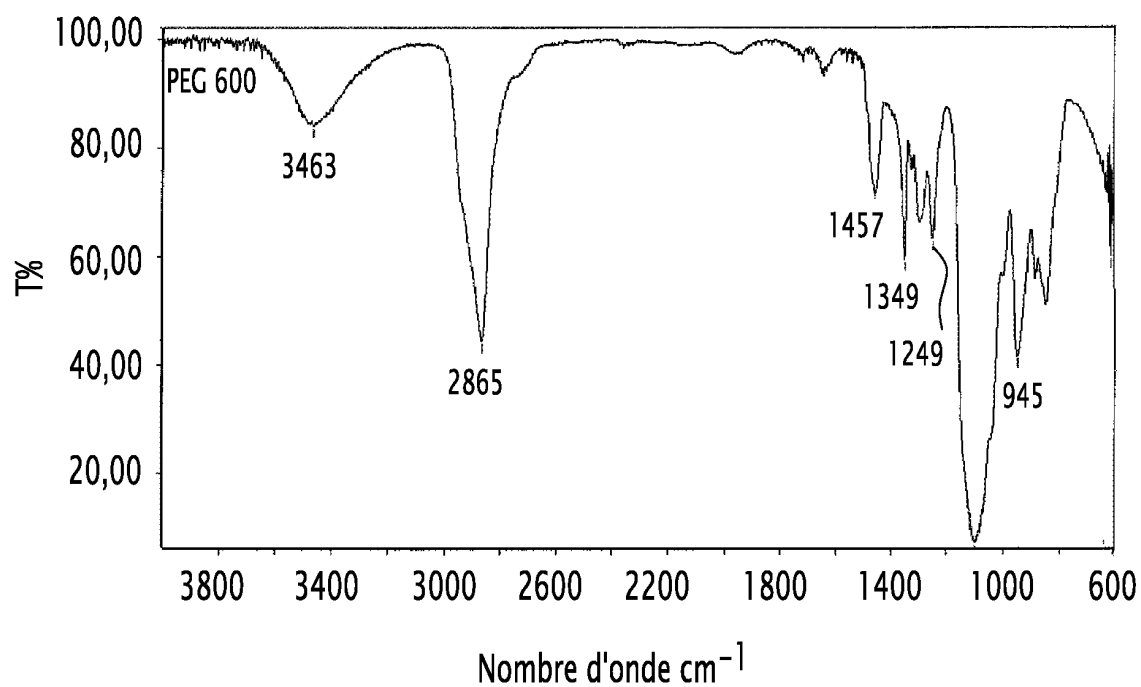
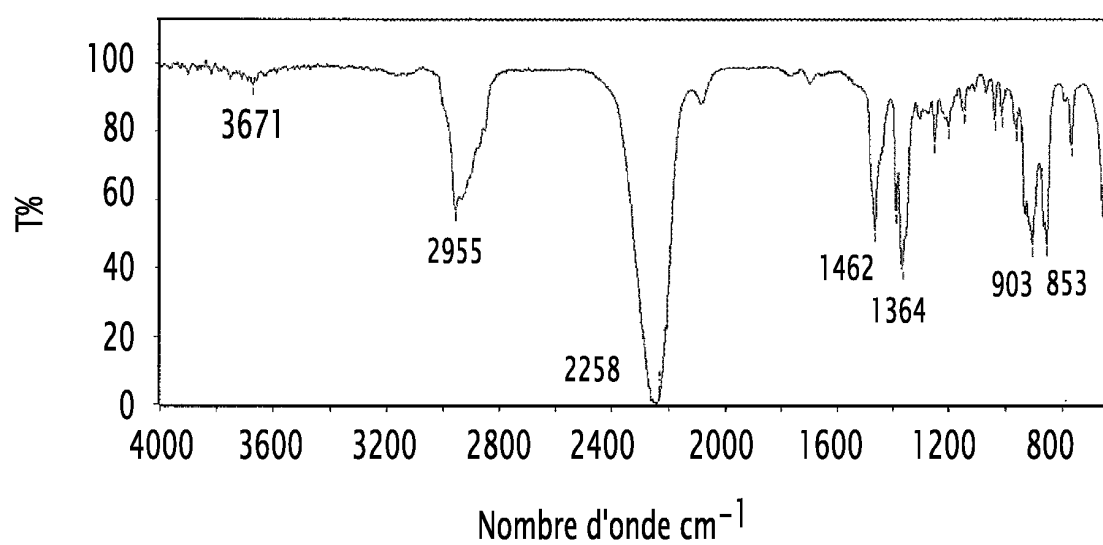
dans laquelle :

A_1 et A_2 sont tels que définis ci-dessus ;

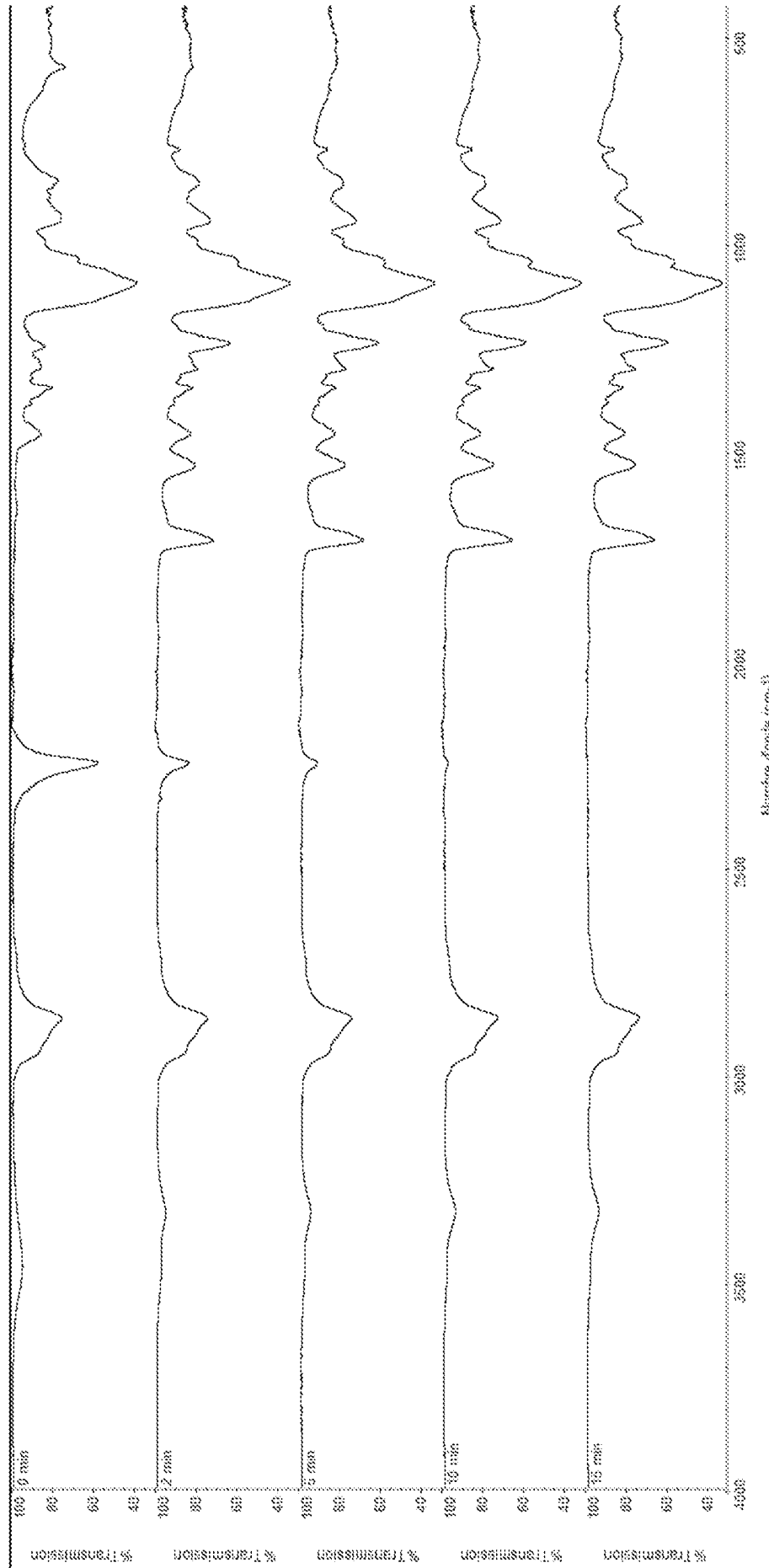
X'' est choisi parmi

- . un groupe radical hydrocarboné tétravalent, éventuellement substitué, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- un radical (hétéro)aromatique tétravalent, éventuellement substitué, comprenant de 5 à 25 atomes de carbone, et
- Si.

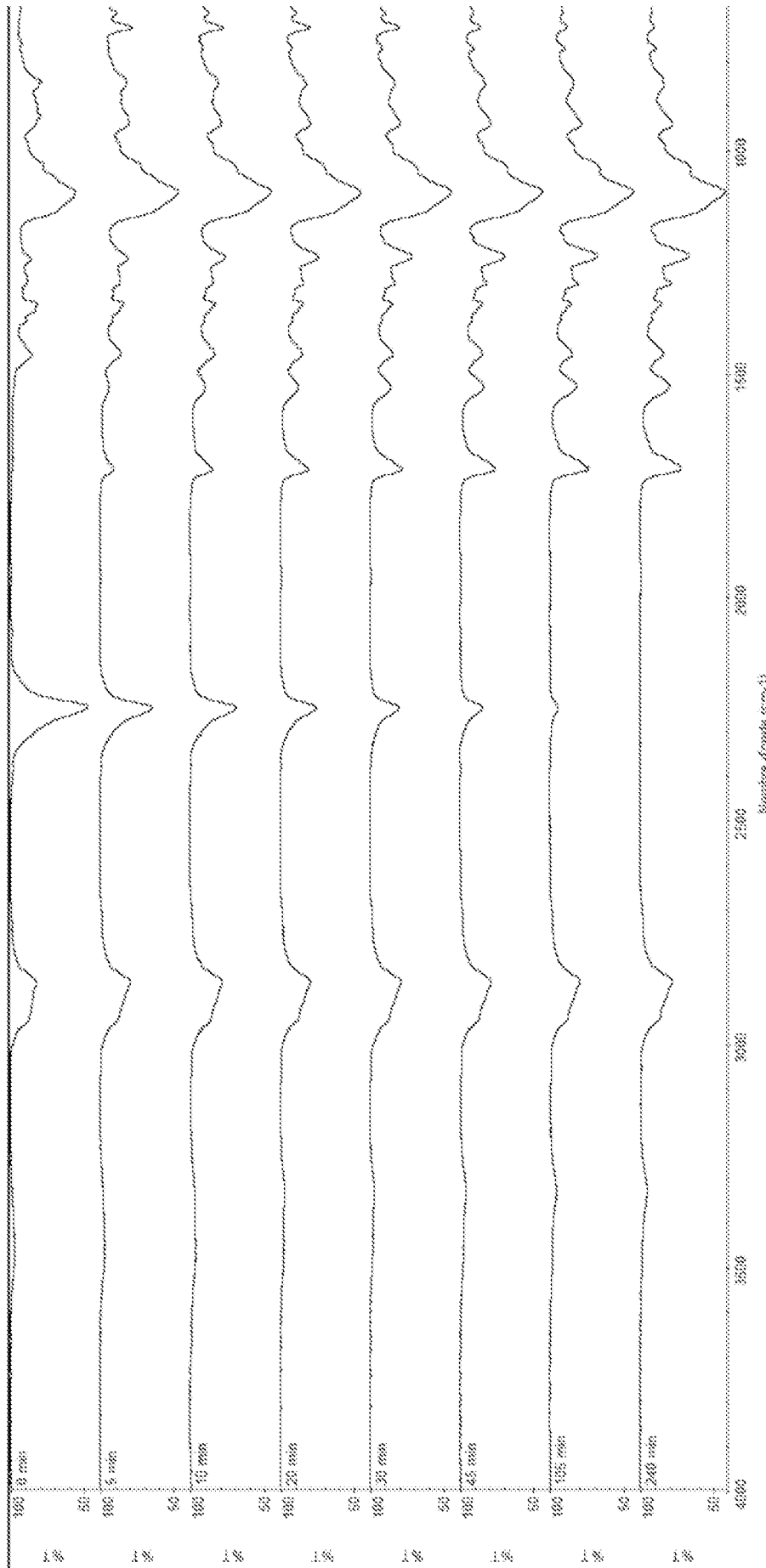
1/6

**FIG.1****FIG.2**

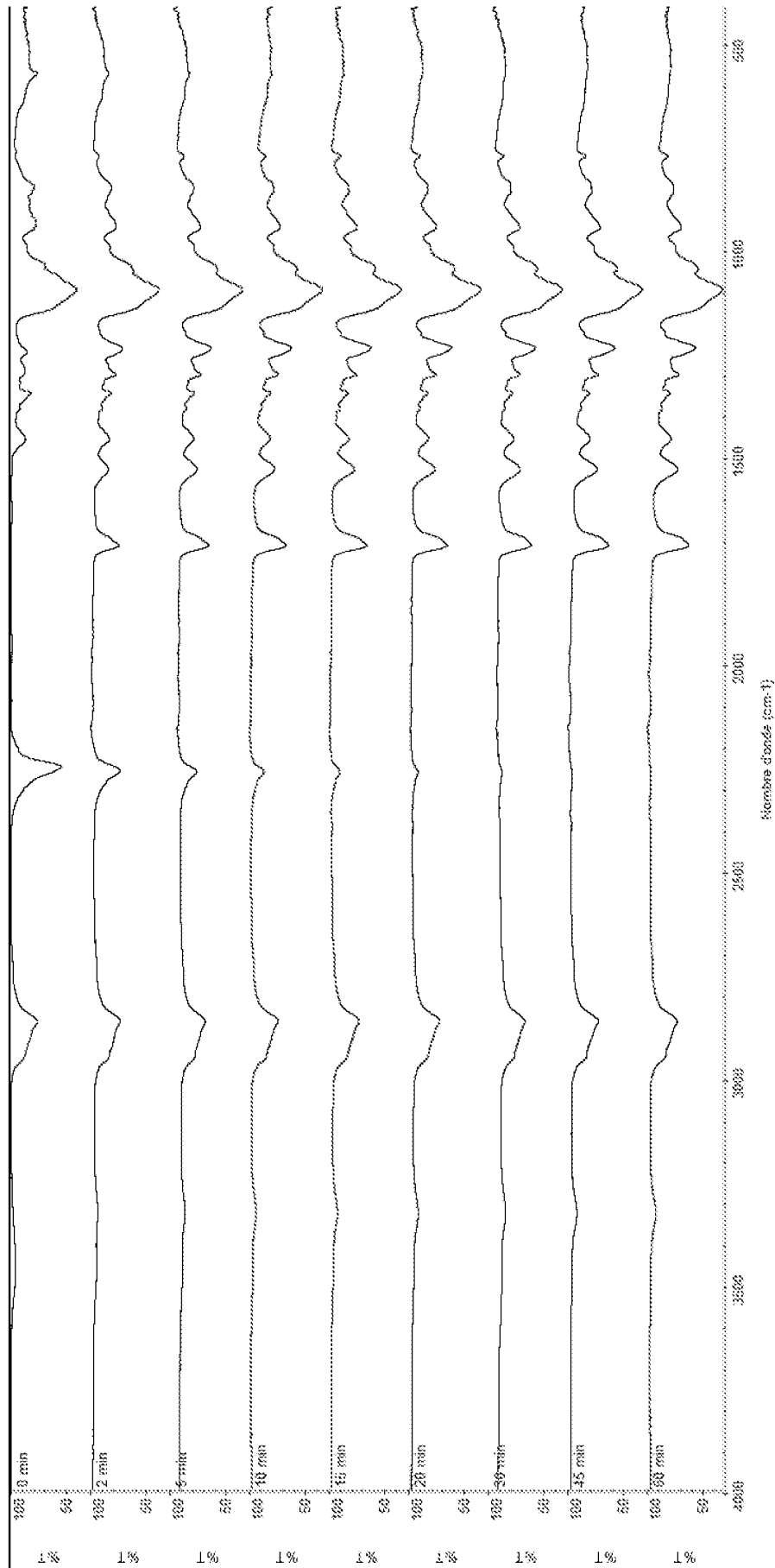
2/6

**FIG.3**

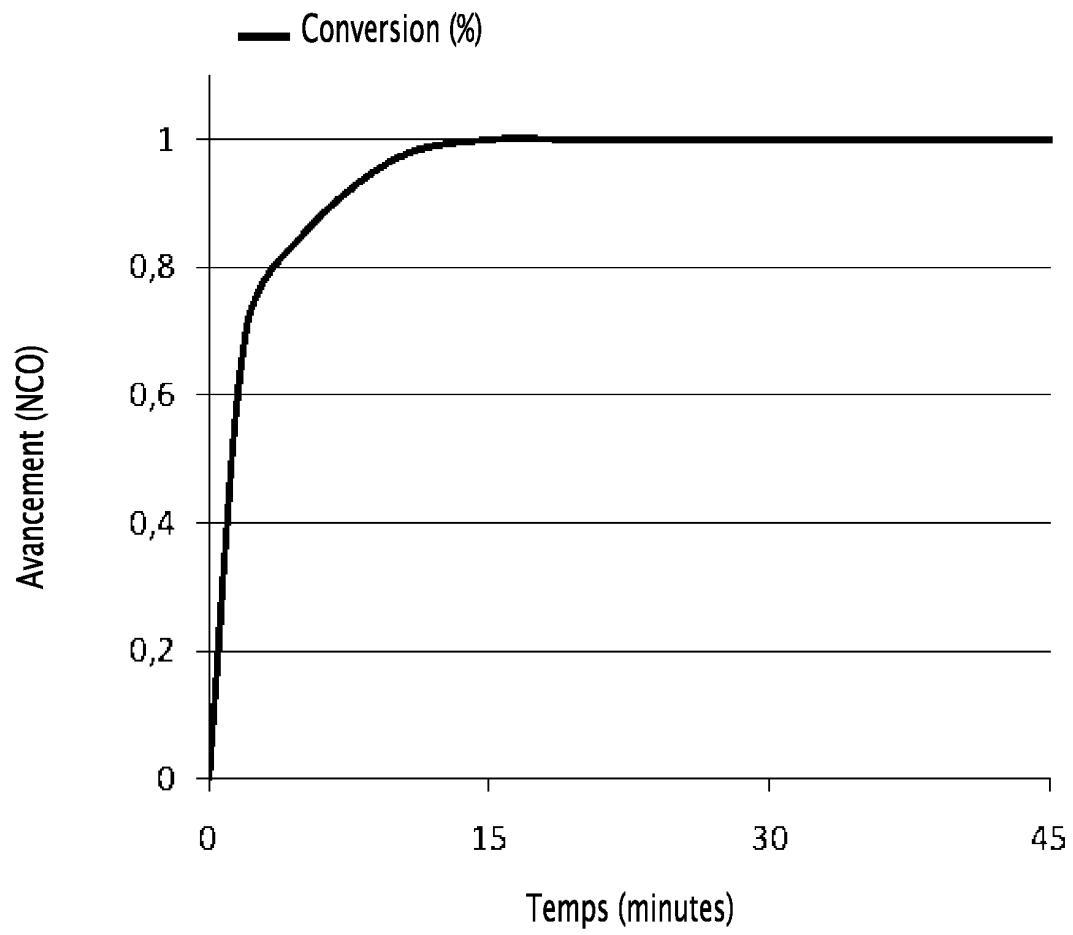
3/6

**FIG. 4**

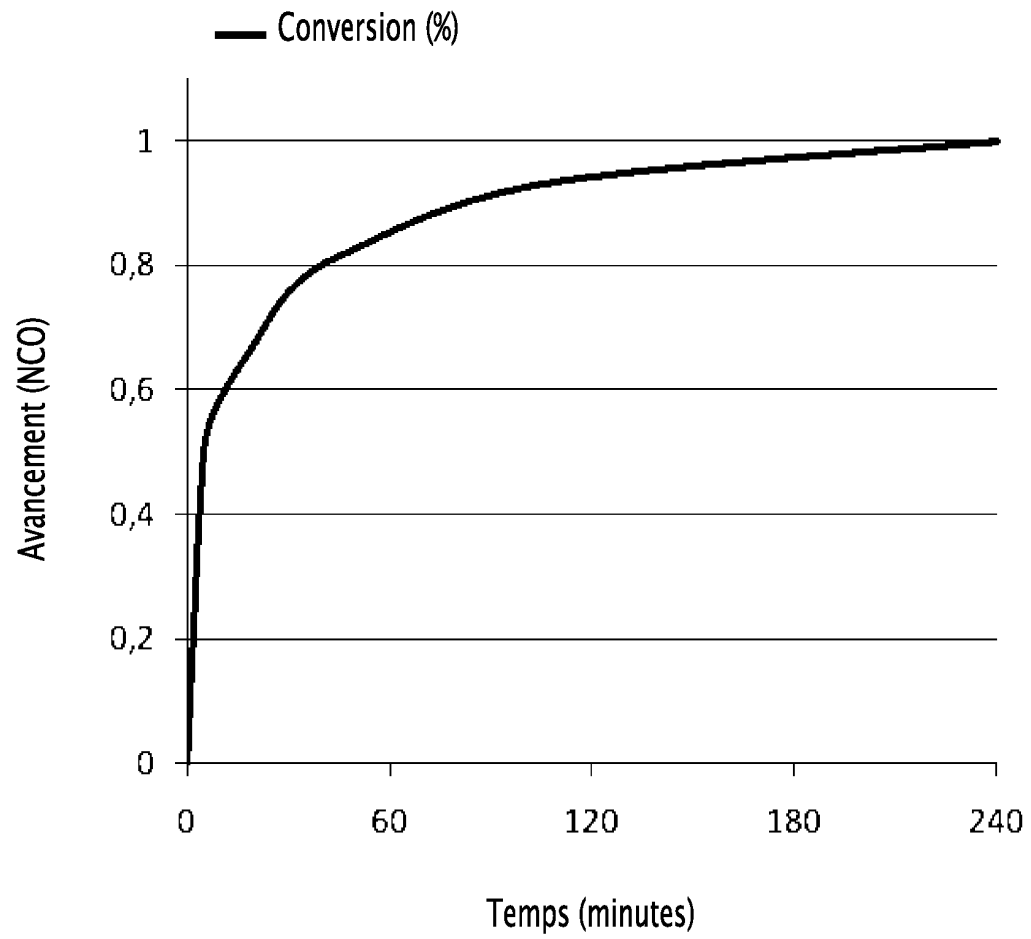
4/6

**FIG.5**

5/6

FIG.6

6/6

**FIG.7**



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

N° d'enregistrement
national

FA 740527
FR 1056806

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

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	WO 93/21415 A1 (FULLER H B LICENSING FINANC [US]) 28 octobre 1993 (1993-10-28) * page 3, ligne 22 - page 4, ligne 14 *	1-9	C08G18/20 C07D487/04
X	EP 0 301 638 A2 (ENICHEM SINTESI [IT]) 1 février 1989 (1989-02-01) * revendications 1-2 *	1-9	
X	EP 0 643 086 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 15 mars 1995 (1995-03-15) * page 4, ligne 33 - ligne 42; revendications 2,9 *	1-9	
X	EP 0 511 948 A2 (MONSANTO CO [US]) 4 novembre 1992 (1992-11-04) * page 5, ligne 36 - ligne 55 *	1	
Y	JP 2001 072738 A (INOUE MTP KK) 21 mars 2001 (2001-03-21) * abrégé *	1-9	
Y	M.K. KIESEWETTER, M.D. SCHOLTEN, N. KIRN, R.L. WEBER, J.L. HEDRICK, R.M. WAYMOUTH: "Cyclic Guanidine Organic catalysts: What is Magic about Triazabicyclodecene?" J.ORG.CHEM, vol. 74, 2009, pages 9490-9496, XP002608952 pubs.acs.org/joc * figure 1 *	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07D C08G
Y	S.H. OAKLEY, M.P. COLES, P.B. HITCHCOCK: "Poly(guanidyl)silanes as a new class of chelating, N-based ligand" DALTON TRANS., 19 mars 2004 (2004-03-19), pages 1113-1114, XP002608953 http://pubs.rsc.org * figure 1 *	1-9	
		-/-	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 novembre 2010		Scheuer, Sylvie	
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			



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 740527
FR 1056806

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	M.S. KHALAF, S.H. OAKLEY, M.P. COLES, P.B. HITCHCOCK: "Coordination of neutral, ethylene bridged bis-guanidyls at palladium" DALTON TRANS. 2010, vol. 39, 15 décembre 2009 (2009-12-15), pages 1635-1642, XP002608954 http://pubs.rsc.org * figures 1-2 *	1-9	
Y	A.F. MCKAY, M.-E. KRELING, G.Y. PARIS, R.O. BRAUN, D.J. WHITTINGHAM: "Chemistry of 2,3,5,6-Tetrahydro-1-Imidaz(1,2a)imidazole" CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 35, no. 8, 1957, pages 843-849, XP002608955 * page 843 *	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 novembre 2010		Scheuer, Sylvie	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1056806 FA 740527**

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 **10-11-2010**

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 9321415	A1	28-10-1993	US 5391436 A	21-02-1995
EP 0301638	A2	01-02-1989	BR 8804024 A	28-02-1989
			DE 3886120 D1	20-01-1994
			DE 3886120 T2	05-05-1994
			ES 2060643 T3	01-12-1994
			IT 1222428 B	05-09-1990
			JP 1050850 A	27-02-1989
EP 0643086	A1	15-03-1995	CA 2131483 A1	14-03-1995
			JP 7149859 A	13-06-1995
			US 5322914 A	21-06-1994
EP 0511948	A2	04-11-1992	AT 159932 T	15-11-1997
			AU 654542 B2	10-11-1994
			AU 1522192 A	05-11-1992
			CA 2067433 A1	30-10-1992
			DE 69222972 D1	11-12-1997
			DE 69222972 T2	04-06-1998
			JP 3273059 B2	08-04-2002
			JP 5117222 A	14-05-1993
			US 5223638 A	29-06-1993
			US 5344934 A	06-09-1994
			US 5371183 A	06-12-1994
JP 2001072738	A	21-03-2001	AUCUN	

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 740527
 FR 1056806

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

Utilisation d'un composé de formule (I) à titre de catalyseur de la formation de fonctions uréthanes. Procédé de préparation d'un composé (1) comprenant au moins une fonction uréthane, en présence d'un catalyseur de formule (I).

2. revendication: 10

Composé de formule (I)

La première invention a été recherchée.

On considère qu'il existe deux inventions couvertes par les revendications suivantes :

I. Revendications: 1-9

Utilisation d'un composé de formule (I) à titre de catalyseur de la formation de fonctions uréthanes. Procédé de préparation d'un composé (1) comprenant au moins une fonction uréthane, en présence d'un catalyseur de formule (I).

II. Revendication: 10

Composé de formule (I)

Les raisons pour lesquelles les inventions ne sont pas liées entre elles de telle sorte qu'elles ne forment qu'un seul concept inventif général sont les suivantes :

L'état de la technique, qui a été identifié comme étant D1 (W093/21415), divulgue l'utilisation d'un composé de formule (I) tel que revendiqué, 1,5,7-triazabicyclo-4,4,0-dec-5-ene, à titre de catalyseur de la formation de fonctions uréthanes (p.4 lignes 12). D1 décrit la préparation d'un polyuréthane à partir d'un polyol et d'un polyisocyanate en présence d'un catalyseur de type guanidine tel que revendiqué (p.3 ligne 22 à la page 4 ligne 14).

Par conséquent, la caractéristique technique particulière qui est un composé de formule (I) n'est pas nouvelle à l'égard de D1. Le problème résolu par cette caractéristique technique particulière peut donc être interprété comme étant de catalyser le formation de fonctions uréthanes. Ce problème est résolu dans D1 (p.3 ligne 22-p.4 ligne 14).

De même, il apparaît qu'il n'existe pas d'effets techniques correspondant aux deux inventions. Par conséquent, ni le problème objectif qui sous-tend les objets des inventions revendiquées, ni leurs solutions définies par les caractéristiques techniques particulières ne permettent d'établir un lien entre lesdites inventions qui implique un seul concept inventif général.

En conclusion, les groupes d'inventions ne sont pas liés entre eux par des caractéristiques techniques particulières communes ou correspondantes et ils définissent 2 inventions différentes qui ne sont pas liées par un seul concept inventif général.

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 740527
FR 1056806

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 :

La présente demande ne satisfait donc pas aux exigences d'unité de l'invention.