

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 149 610**

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

②1 N° d'enregistrement national : **23 05792**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 G 77/08 (2023.01), C 08 L 83/04, B 01 J 27/24**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 08.06.23.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 13.12.24 Bulletin 24/50.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : ELKEM SILICONES FRANCE SAS  
SAS — FR, CENTRE NATIONALE DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (EPST) — FR, INSTI-  
TUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE  
LYON (EPSCP) — FR, UNIVERSITE CLAUDE BER-  
NARD LYON 1 (EPSCP) — FR et Université Jean Mon-  
net (EPSCP) — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BOULEGUE-MONDIERE Aurélie,  
BLANC Delphine, PARISOT Hervé, FLEURY Etienne,  
PORTINHA DE ALMEIDA Daniel et RAYNAUD Winnie.

⑦3 Titulaire(s) : ELKEM SILICONES FRANCE SAS,  
CENTRE NATIONALE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
(EPST), INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES  
DE LYON (EPSCP), UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON  
1 (EPSCP), Université Jean Monnet (EPSCP).

⑦4 Mandataire(s) : ELKEM SILICONES FRANCE SAS.

⑤4 Procédé de polymérisation par ouverture de cycle.

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation d'or-  
ganopolysiloxanes linéaires OL par une réaction de polymé-  
risation par ouverture de cycle à partir  
d'organopolysiloxanes cycliques OC, et à l'aide d'un cataly-  
seur basique B. Plus précisément le procédé de la présente  
invention permet d'obtenir des organopolysiloxanes li-  
néaires OL de masse molaire contrôlée avec un taux de cy-  
clique très faible. L'invention concerne également la  
composition S1 mise en œuvre dans le cadre du procédé de  
la présente invention.

FR 3 149 610 - A1



## Description

### Titre de l'invention : Procédé de polymérisation par ouverture de cycle

#### Domaine technique

[0001] L'invention concerne un procédé de préparation d'organopolysiloxanes linéaires **OL** par une réaction de polymérisation par ouverture de cycle en présence d'organopolysiloxanes cycliques **OC**, d'un catalyseur basique **B** et d'un bloqueur de chaîne **C**. Plus précisément le procédé de la présente invention permet d'obtenir des organopolysiloxanes linéaires **OL** de masse molaire contrôlée avec un taux d'organopolysiloxane cycliques résiduels très faible.

#### Technique antérieure

[0002] Un défi majeur de l'industrie du silicone des années à venir est de synthétiser industriellement des organopolysiloxanes avec un taux de cyclique résiduel très faible voire nul.

[0003] A ce jour, la synthèse industrielle d'organopolysiloxanes par polycondensation ou par polymérisation par ouverture de cycle voit la formation d'organopolysiloxanes cycliques comme l'octaméthyltetrasiloxane ( $D_4$ ) et le décaméthylcyclopentasiloxane ( $D_5$ ) ou d'autres organopolysiloxanes cycliques non désirés. Dans des procédés industriels classiques cette teneur en produits non-désirés peut s'élever à une teneur comprise entre 10 et 15% par rapport à la masse totale d'organopolysiloxane linéaire obtenu lors de la synthèse, ce qui correspond à l'équilibre thermodynamique. Classiquement, cette teneur en produits cycliques élevée nécessite d'effectuer des étapes de procédé énergivores comme une étape de dévolatilisation à haute température et/ou à pression réduite pour séparer ces sous-produits de l'organopolysiloxane linéaire obtenu.

[0004] Ainsi, dans un souci de rentabilité économique et énergétique il existe un besoin de développer de nouvelles solutions pour s'affranchir ou au moins limiter ces étapes de séparations longues et coûteuses.

[0005] Par ailleurs, les silicones ou organopolysiloxanes, cycliques tels que l'octaméthylcyclotetrasiloxane ( $D_4$ ) et le décaméthylcyclopentasiloxane ( $D_5$ ) sont et seront soumis à des restrictions pour leur utilisation. Outre le fait que ces composés cycliques présentent des risques environnementaux par leur non-biodégradabilité, ils sont également suspectés d'être des perturbateurs endocriniens et potentiellement cancérogènes.

[0006] Dans ce sens, en 2018 la réglementation européenne a limité la teneur en  $D_4$  et  $D_5$  à une teneur de 0,1% massique dans les produits cosmétiques à rincer. Prochainement,

cette réglementation sera adoptée pour d'autres produits cosmétiques mais également dans d'autres domaines d'applications des silicones. Par exemple dans le domaine de l'électronique, les restrictions tendent à limiter la teneur en organopolysiloxane cycliques à une valeur inférieure à 100ppm.

[0007] De ce fait, il existe un besoin de développer des procédés permettant de fournir des produits siliconés exempts ou du moins ayant une faible teneur en silicones cycliques. Il y a notamment un intérêt à fournir une composition polymérisable par ouverture de cycle **S** permettant de mettre en œuvre un tel procédé. Il existe également un intérêt de pouvoir contrôler de manière fiable la masse molaire des produits formés. Cette possibilité permet d'accroître les perspectives d'utilisation et d'applications de tels polymères obtenus.

[0008] Dans l'art antérieur, la demande de brevet US2012142956A1 enseigne un procédé de préparation d'organopolysiloxanes linéaires **OL** en présence d'amine quaternaire comme l'hydroxyde de tétraméthylammonium ou la choline. D'une part, les exemples de la demande de brevet US2012142956 divulguent que les essais en présence de la choline et ses dérivés ne permettent pas d'obtenir des rendements en organopolysiloxanes linéaires **OL** satisfaisants. D'autre part, concernant les essais avec l'hydroxyde de tétraméthylammonium il existe un besoin de trouver une alternative à ce catalyseur et ses dérivés qui sont toxiques pour l'Homme et l'environnement.

[0009] Plus récemment une demande de brevet comme WO2018051792 divulgue un procédé de préparation d'organopolysiloxanes linéaires **OL** en présence de dérivés de guanidine comme catalyseur basique. Cependant, contrairement aux catalyseurs de la présente invention, la plupart des dérivés de la guanidine nécessitent d'être synthétisés contrairement à la choline disponible commercialement. Par ailleurs, le procédé divulgué dans la demande de brevet WO2018051792 nécessite la présence de chlorosilane connus pour être des composés hautement toxiques.

[0010] Par ailleurs, la présente invention permet de résoudre les multiples objectifs listés ci-dessous et ceux qui apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

### **Résumé de l'invention**

[0011] Un objectif de la présente demande est donc de proposer un procédé de préparation d'organopolysiloxanes linéaire **OL** par une réaction de polymérisation par ouverture de cycle d'organopolysiloxanes cycliques **OC** permettant de contrôler la masse molaire du produit final avec un rendement en organopolysiloxanes linéaires supérieur à 95%, de préférence supérieur à 98%.

[0012] Un autre objectif de la présente demande est de pouvoir contrôler la nature des fonctions chimiques de l'organopolysiloxane linéaire **OL** obtenu.

[0013] Un autre objectif de la présente demande est de fournir une composition poly-

mérisable par ouverture de cycle **S** permettant la mise en œuvre de ce procédé.

[0014] Un autre objectif de la présente demande est de proposer une composition polymérisable par ouverture de cycle **S** faiblement toxique et compatible avec une industrialisation du procédé.

[0015] Un autre objectif de la présente demande est de proposer un procédé satisfaisant d'un point de vue industriel et qui s'inscrit dans une chimie dite respectueuse de l'environnement.

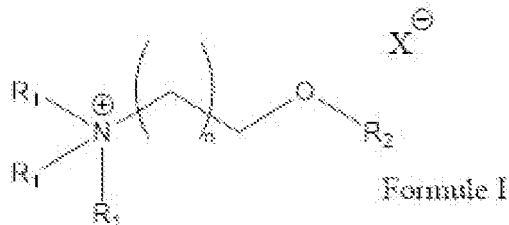
[0016] D'autres objectifs encore apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

[0017] De manière surprenante, la Demanderesse a développé une composition polymérisable par ouverture de cycle **S** qui répond à ces attentes. Ainsi, la présente invention concerne un procédé de préparation d'organopolysiloxanes linéaires **OL** par une réaction de polymérisation par ouverture de cycle, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) Mettre en œuvre une composition polymérisable par ouverture de cycle **S** comprenant :

- i) au moins un organopolysiloxane cyclique **OC** ayant trois motifs siloxanes,
- ii) au moins un catalyseur basique **B** de formule (I) :

[Chem 1]



dans laquelle :

-R<sub>1</sub> identique ou différent représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones,

-R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical -C(=O)-R<sub>3</sub> avec R<sub>3</sub> qui représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones ;

- X représente un anion choisi dans le groupe comprenant : les carboxylates et leurs dérivés, les carbonates et leurs dérivés, l'hydroxyle, les siloxanolates, les silanolates,

-n est un entier naturel compris entre 1 et 6, et

iii) au moins un bloqueur de chaîne **C**.

b) Eventuellement, ajouter ultérieurement un bloqueur de chaîne **C** identique ou différent à celui de l'étape a) ou un acide **A** à la composition polymérisable par ouverture de cycle **S** mentionnée à l'étape précédente,

c) Obtenir l'organopolysiloxane linéaire **OL**.

[0018] En l'espèce le catalyseur basique **B** et le bloqueur de chaîne **C** permettent lors du procédé de la présente invention de contrôler la masse molaire du produit final tout en permettant de varier la nature des fonctions chimiques terminales.

### Description des modes de réalisation

[0019] Les silicones, autrement connus sous le nom d'organopolysiloxanes, sont des matériaux polymères comprenant des atomes de silicium et d'oxygène alternés avec divers radicaux organiques liés au silicium.

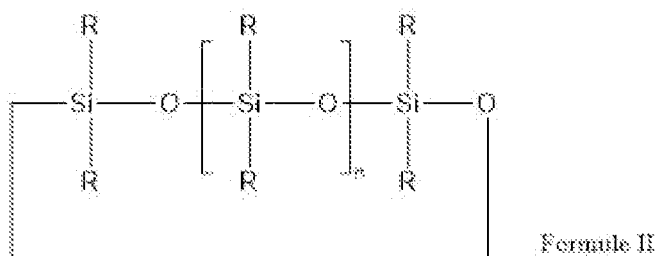
[0020] Dans le cadre de la présente invention, on entend par silicone ou produit en silicone ou polymère silicone ou organopolysiloxane, des polymères comprenant un squelette siloxane (Si-O-Si) ayant des atomes de silicium et d'oxygène alternés avec divers radicaux organiques liés au silicium. Ces polymères silicones peuvent être liquides ou solides, selon la masse molaire et le degré de polymérisation.

[0021] Au sens de la présente invention on entend par mélange réactionnel, l'ensemble des espèces chimiques réactives présentes dans la composition polymérisable par ouverture de cycle **S** mentionnée précédemment. A titre d'exemple, on peut mentionner le ou les catalyseurs **B**, le ou les organopolysiloxanes cycliques **OC**, le ou les bloqueurs de chaînes **C**.

[0022] Toutes les viscosités dont il est question dans le présent exposé correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C dite "Newtonienne", c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, avec un viscosimètre Brookfield à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

[0023] Au sens de la présente invention, l'organopolysiloxane cyclique **OC** est représenté par la formule suivante (II) :

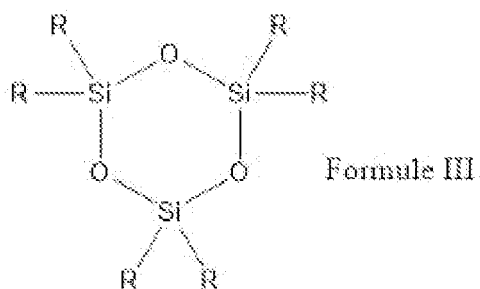
[Chem 2]



dans laquelle, R identique ou différent est un radical représentant un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, un groupe alcényle de 2 à 6 atomes de carbones, ou un groupe aryle de 6 à 18 atomes de carbones ; et n représente un entier naturel compris entre 1 et 2.

[0024] De manière préférentielle, l'organopolysiloxane cyclique **OC** est représenté par la formule (III) :

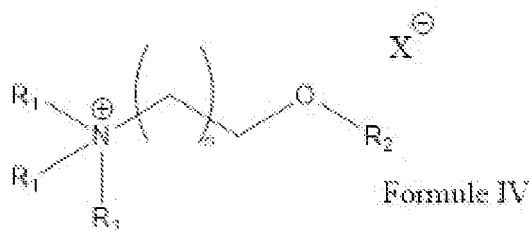
[Chem 3]



dans laquelle, R identique ou différent est un radical représentant un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, un groupe alcényle de 2 à 6 atomes de carbones, ou un groupe aryle de 6 à 18 atomes de carbones.

- [0025] On peut notamment citer les organopolysiloxanes cycliques **OC** disponibles commercialement comme l'hexaméthylcyclotrisiloxane (CAS 541-05-9), le 2-éthényl-2',4,4',6,6'-pentaméthylcyclotrisiloxane (CAS 18395-32-9), le 2,4,6-triéthényl-2,4,6-triméthylcyclotrisiloxane (CAS 3901-77-7), l'hexaphénylcyclotrisiloxane (CAS 512-63-0), le 1,3,5-Triméthyl-1,3,5-tris(3,3,3-trifluoropropyl)cyclotrisiloxane (CAS 2374-14-3), le 2,2,4-Triméthyl-4,6,6-triphenyl-1,3,5,2,4,6-trioxatrisilane (CAS 546-45-2), le 1,3,5-Triméthyl-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane (CAS 546-45-2); le 2,4,6-triméthylcyclotrisiloxane (CAS 13269-39-1), le 3,5-trivinyl-1,3,5-triméthylcyclotrisiloxane (CAS 3901-77-7), le 2-Éthényl-2,4,4,6,6-pentaméthylcyclotrisiloxane (CAS 18395-32-9), le 2,4,6,8-Tétraméthylcyclotétrasiloxane (CAS 2370-88-9), le 2,4,6,8-Tétraméthyl-2,4,6,8-tétravinylcyclotétrasiloxane (CAS 2554-06-5), le 2,4,6,8-Tétraméthyl-2,4,6,8-tétraphénylcyclotétrasiloxane (CAS 77-63-4), l'octaphénylcyclotétrasiloxane (CAS 546-56-5).
- [0026] Avantagusement, l'organopolysiloxane cyclique **OC** est l'hexaméthylcyclotrisiloxane (CAS 541-05-9).
- [0027] Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé de la présente invention met en œuvre au moins deux organopolysiloxanes cycliques **OC** ayant 3 motifs siloxanes comme par exemple l'association de l'hexaméthylcyclotrisiloxane (CAS 541-05-9) et du 2,4,6-triéthényl-2,4,6-triméthylcyclotrisiloxane (CAS 3901-77-7).
- [0028] L'introduction de ces réactifs dans le mélange réactionnel est mise en œuvre simultanément ou successivement. Par exemple, on peut ajouter dans un premier temps l'hexaméthylcyclotrisiloxane puis le 2,4,6-triéthényl-2,4,6-triméthylcyclotrisiloxane, ou inversement. Cette mise en œuvre est adaptée aux différents organopolysiloxanes cycliques **OC** ayant 3 motifs siloxanes.
- [0029] Dans le cadre de la présente demande, le catalyseur basique **B** est représenté par la formule (IV) :

[Chem 4]



dans laquelle :

$R_1$  identique ou différent représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones,

$R_2$  représente un atome d'hydrogène ou un radical  $-C(=O)-R_3$  avec  $R_3$  qui représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones ;

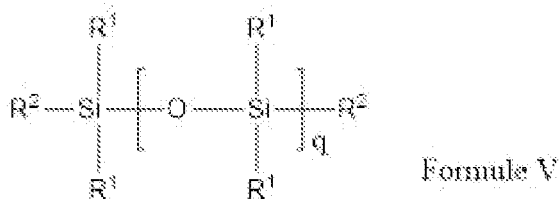
$X$  représente un anion choisi dans le groupe comprenant : les carboxylates et leurs dérivés, les carbonates et leurs dérivés, l'hydroxyle, les siloxanolates, les silanolates et  $n$  est un entier naturel compris entre 1 et 6.

[0030] On pourra notamment citer comme exemples d'anion carboxylate, le salicylate, l'oxalate, le malonate, le glyconate, le maléate ou le citrate.

[0031] Concernant l'anion carbonate on peut citer le bicarbonate ou le carbonate.

[0032] Au sens de la présente invention, on entend par siloxanolate les composés anioniques des siloxanols de formule (V) suivants :

[Chem 5]



dans laquelle,

$R^1$ , identique ou différent, représente :

-un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbones,

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,

-un groupe aryle en  $C_6-C_{18}$ ,

-un groupe hydroxyle, ou

$R^2$  identique ou différent, représente :

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,

-un groupe hydroxyle (OH),

-un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone,

$q$  est un entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, plus préféren-

tiellement entre 1 et 5, et avec la condition qu'au moins un radical R<sup>2</sup> est un groupe hydroxyle (OH).

[0033] De préférence, on entend par siloxanolate les composés anioniques de formule (V) dans laquelle :

R<sup>1</sup>, identique ou différent, représente :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbones,
- un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un hétéroatome O, N, S ou un halogénure,

- un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>,
- un groupe hydroxyle, ou

R<sup>2</sup> identiques représentent :

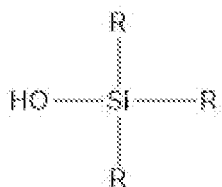
- un groupe hydroxyle (OH),

q est un entier compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10, plus préférentiellement entre 1 et 5.

[0034] On entend par silanolate dans le cadre de la présente invention, l'anion associé aux composés du triméthylsilanol (CAS 1066-40-6) ou du triéthylsilanol (CAS 597-52-4).

[0035] On peut notamment également citer les anions associés aux silanols représentés par la formule (VI) :

[Chem 6]



Formule VI

dans laquelle :

R est identique ou différent et représente :

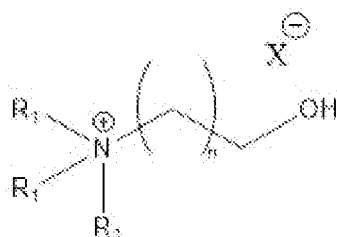
- un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones,
- un groupe alcényle de 2 à 12 atomes de carbone,
- un groupe benzyle ou un phényle,

ledit radical R est éventuellement substitué par une chaîne alkyle, alcényle de 2 à 6 atomes de carbones, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle ou un hétéroatome comme l'oxygène, le soufre ou l'azote.

[0036] De préférence, l'Homme du métier pourra utiliser les composés le triméthylsilanol (CAS 1066-40-6) ou le triéthylsilanol (CAS 597-52-4).

[0037] De préférence, le catalyseur basique **B** est représenté par la formule (VII) :

[Chem 7]



Formule VII

dans laquelle :

$R_1$  identique ou différent représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones ;

X représente un anion choisi dans le groupe comprenant : les carboxylates et leurs dérivés, les carbonates et leurs dérivés, l'hydroxyle, les siloxanolates, les silanolates, et n est un entier naturel compris entre 1 et 6.

[0038] Préférentiellement, le catalyseur basique **B** est représenté par la formule (VII) ci-dessus

dans laquelle :

$R_1$  représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones ;

X représente un anion choisi dans le groupe comprenant : l'hydroxyle ou le silanolate et n est un entier naturel compris entre 1 et 6.

[0039] Selon un mode spécifique de l'invention, les catalyseurs basiques **B** sont représentés ci-avant par la formule (VII) dans laquelle :

$R_1$  représente une chaîne alkyle de 1 ou 2 atomes de carbones ;

X représente un anion triméthylsilanolate ou triéthylsilanolate et n est égal à 1.

[0040] On peut notamment citer les catalyseurs basiques **B** choisis parmi : la choline hydroxyde (CAS 123-41-1), la choline silanolate, la choline lactate (CAS 99150-55-7), triethylcholine hydroxide (CAS 3651-90-9), (2-hydroxyethyl)tripropylammonium hydroxide (CAS 96311-53-4), (2-hydroxyethyl)tributylammonium hydroxide, triethylcholine silanolate, choline bicarbonate (CAS 78-73-9), ou la choline salicylate (CAS 2016-36-6).

[0041] La quantité molaire de catalyseur basique **B** mise en œuvre dans le procédé de l'invention est de 150 ppm à 4000 ppm par rapport à celle du mélange réactionnel, de préférence de 250 à 2500ppm, plus préférentiellement comprise de 250ppm à 1500ppm par rapport à celle du mélange réactionnel.

[0042] Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur **B** est solubilisé dans un solvant choisi parmi les alcools ou de l'eau.

[0043] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'alcool est choisi parmi : le méthanol

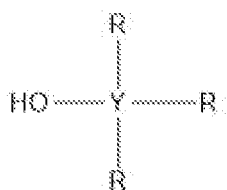
(CAS 67-56-1), l'éthanol (CAS 64-17-5), le propanol (CAS 71-23-8), l'isopropanol (CAS 67-63-0), le butanol (CAS 71-36-3), l'alcool allylique (CAS 107-18-6), l'alcool benzylique (CAS 100-51-6), le 3-buten-1-ol (627-27-0), les alcools à longue chaîne alkyle comme l'undécanol (CAS 112-42-5) ou le dodécanol (CAS 27342-88-7).

[0044] De préférence, le catalyseur **B** est solubilisé dans du méthanol ou de l'eau.

[0045] Au sens de la présente invention, le bloqueur de chaîne **C** est choisi parmi H<sub>2</sub>O, les alcools et leurs dérivés, ou les silanols et leurs dérivés.

[0046] Dans le cadre de la présente demande, le bloqueur de chaîne **C** est choisi parmi H<sub>2</sub>O ou les composés de formule (VIII):

[Chem 8]



Formule VIII

dans laquelle :

Y représente un atome de carbone ou un atome de silicium ;

R est identique ou différent et représente :

- un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones,
- un groupe alcényle de 2 à 12 atomes de carbones comportant 1 à 6 liaisons carbonés-carbonés insaturés

-un groupe aryle de 6 à 18 atomes de carbones, de préférence phényle,

-un groupe benzyle

-un groupe siloxyle ayant au moins 5 motifs, de préférence au moins 10 motifs de formule R<sup>1</sup><sub>c</sub>SiO<sub>(4-c)/2</sub>

dans laquelle

R<sup>1</sup> identique ou différent, représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle ; un groupe aryle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, de préférence phényle; et c = 0, 1 ou 2 et ;

ledit radical R peut être substitué ou non par une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, alcényle de 2 à 6 atomes de carbones, un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones, un groupe aryle de 6 à 18 atomes de carbones ou un hétéroatome comme l'oxygène, le soufre ou l'azote.

[0047] Dans le cadre de la présente demande, le bloqueur de chaîne **C** est choisi parmi H<sub>2</sub>O ou les composés de formule (VIII):

[Y représente un atome de carbone ou un atome de silicium ;

R est identique ou différent et représente :

- un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones,
- un groupe alcényle de 2 à 12 atomes de carbones,
- un groupe aryle de 6 à 18 atomes de carbones, de préférence phényle,
- un groupe benzyle
- un groupe siloxyle ayant au moins 5 motifs, de préférence au moins 10 motifs de formule  $R^1_cSiO_{(4-c)/2}$

dans laquelle

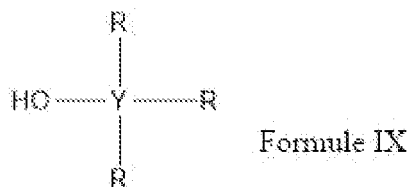
R<sup>1</sup> identique ou différent, représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle ; un groupe aryle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, de préférence phényle; et c = 0, 1 ou 2.

[0048] Dans un mode de réalisation de la présente invention, le bloqueur de chaîne C est un alcool ou un silanol ayant un pKa de 10 à 16, de préférence un pKa de 12 à 16, préférentiellement un pKa de 14 à 16.

[0049] Selon un mode de réalisation de l'invention, le bloqueur de chaîne C est H<sub>2</sub>O.

[0050] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le bloqueur de chaîne C est un composé de formule (IX) :

[Chem 9]



dans laquelle :

Y représente un atome de carbone,

R est identique ou différent et représente :

- un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones,
- un groupe alcényle de 2 à 12 atomes de carbones,
- un groupe benzyle ou phényle,

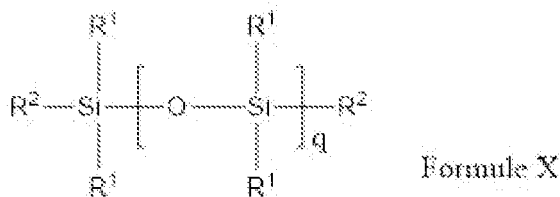
ledit radical R peut être substitué ou non par une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, alcényle de 2 à 6 atomes de carbones, un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones, un groupe aryle de 6 à 18 atomes de carbones ou un hétéroatome comme l'oxygène, le soufre ou l'azote.

[0051] Selon un mode de réalisation, le bloqueur de chaîne C est un alcool choisi parmi les

alcools primaires ou les alcools secondaires. De préférence, le bloqueur de chaîne **C** est un alcool choisi parmi les alcools primaires.

- [0052] Selon un mode de réalisation, le bloqueur de chaîne **C** est un alcool choisi parmi les polyols saturés ou insaturés ayant 2 à 6 groupes hydroxyles. A titre d'exemple, on peut citer les polyols suivants comme le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol ou le 1,4 butanediol.
- [0053] Selon un mode de réalisation, le bloqueur de chaîne **C** est un alcool ayant un pKa de 10 à 16, de préférence un pKa de 12 à 16, préférentiellement un pKa de 14 à 16.
- [0054] Selon un mode de réalisation, le bloqueur de chaîne **C** est un alcool choisi parmi : le méthanol (CAS 67-56-1), l'éthanol (CAS 64-17-5), le propanol (CAS 71-23-8), l'isopropanol (CAS 67-63-0), le butanol (CAS 71-36-3), l'alcool allylique (CAS 107-18-6), l'alcool benzylique (CAS 100-51-6), le 3-buten-1-ol (627-27-0), les alcools à longue chaîne alkyle comme l'undécanol (CAS 112-42-5) ou le dodécanol (CAS 27342-88-7).
- [0055] De préférence, le bloqueur de chaîne est l'alcool benzylique (CAS 100-51-6), le butanol (CAS 71-36-3) ou le 3-buten-1-ol (627-27-0).
- [0056] Alternativement, dans le cadre de la présente demande, le bloqueur de chaîne **C** a au moins une fonction terminale silanol.
- [0057] De préférence, le bloqueur de chaîne **C** ayant une fonction terminale silanol est le triméthylsilanol (CAS 1066-40-6), le triéthylsilanol (CAS 597-52-4) ou leurs mélanges.
- [0058] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le bloqueur de chaîne **C** a au moins un motif siloxyle.
- [0059] Selon un autre mode de réalisation, le bloqueur de chaîne **C** ayant une fonction chimique terminale silanol a au moins deux motifs siloxyles. Alternativement, le bloqueur de chaîne **C** ayant une fonction terminale silanol a au moins trois motifs siloxyles.
- [0060] On entend par fonction terminale silanol une fonction chimique en bout de chaîne formée par la liaison chimique entre un atome de silicium et un groupe hydroxyle.
- [0061] Selon un mode de réalisation de l'invention, le bloqueur de chaîne **C** est représenté par la formule (X) :

[Chem 10]



dans laquelle,

R<sup>1</sup>, identique ou différent, représente :

-un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbones, éventuellement substitué par un hétéroatome O, N, S ou un halogénure,

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,

-un groupe cycloalkyle de 5 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un hétéroatome O, N, S ou un halogénure,

-un groupe aryle en  $C_6-C_{18}$ , ou

-un groupe hydroxyle,

$R^2$  identique ou différent, représente :

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,

-un groupe hydroxyle (OH), ou

-un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome O, N, S ou un halogénure comme un atome de fluor, par exemple 1 à 10 atomes de fluor, par exemple  $(C_1-C_5)$ alkyle- $CF_3$ , l'alkyle étant linéaire ou ramifié ; q est un entier compris entre 0 et 20, de préférence entre 0 et 10, plus préférentiellement entre 0 et 5, et avec la condition qu'au moins un radical  $R^2$  est un groupe hydroxyle (OH).

[0062] Selon un mode de réalisation de l'invention, le bloqueur de chaîne **C** est représenté par la formule (X) ci-dessus :

dans laquelle,

$R^1$ , identique ou différent, représente :

-un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbones, éventuellement substitué par un hétéroatome O, N, S ou un halogénure,

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone,

-un groupe cycloalkyle de 5 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un hétéroatome O, N, S ou un halogénure,

-un groupe aryle en  $C_6-C_{18}$ , ou

-un groupe hydroxyle,

$R^2$  identiques représentent :

-un groupe hydroxyle (OH),

q est un entier compris entre 0 et 20, de préférence entre 0 et 10, plus préférentiellement entre 0 et 5.

[0063] Dans un autre mode de réalisation, le bloqueur de chaîne **C** est représenté par la formule (X) ci-avant, dans laquelle :

$R^1$ , identique, représente  $CH_3$ ,

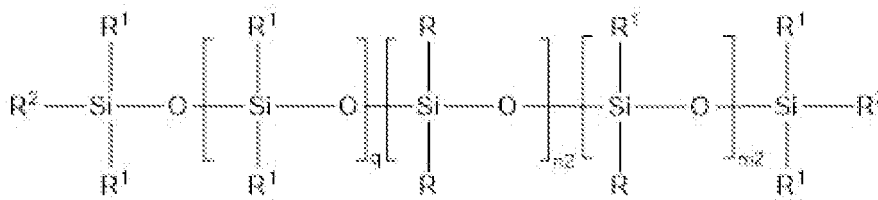
$R^2$  identique ou différent, représente :

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,  
 -un groupe hydroxyle (OH),  
 -un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, ou  
 -un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement substitué;  
 q est un entier compris entre 0 et 20, de préférence entre 0 et 10, plus préférentiellement entre 0 et 5, et avec la condition qu'au moins un radical R<sup>2</sup> est un groupe hydroxyle (OH).

- [0064] Dans un autre mode de réalisation, le bloqueur de chaîne **C** est représenté par la formule (X) ci-avant, dans laquelle :
- R<sup>1</sup>, identiques, représente CH<sub>3</sub>,  
 R<sup>2</sup> identiques, représentent :
- un groupe hydroxyle (OH),  
 et q est un entier compris entre 0 et 20, de préférence entre 0 et 10, plus préférentiellement entre 0 et 5.
- [0065] Le bloqueur de chaîne **C** peut être dans un solvant. Cela est particulièrement avantageux afin de le solubiliser dans le mélange réactionnel. Le solvant peut notamment être un solvant apolaire comme un solvant organique de type alcane, ou hydrocarbure aromatique. De préférence, le solvant est choisi parmi le pentane, le n-hexane, le n-heptane, le n-décane, le n-dodécane, l'isododécane, l'EXXSOL D60, le xylène, le toluène et leurs mélanges.
- [0066] Alternativement, le bloqueur de chaîne **C** peut être dans un solvant polaire comme le THF, le Me-THF ou le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.
- [0067] Ces bloqueurs de chaîne permettent la fonctionnalisation de l'organopolysiloxane linéaire **OL** lors de la réaction de polymérisation. Ainsi, il est possible d'obtenir des organopolysiloxanes linéaires **OL** ayant par exemple des fonctions chimiques terminales identiques ou différentes.
- [0068] Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention est caractérisé en ce qu'à l'étape a) dudit procédé le ratio molaire de bloqueur de chaînes **C** par rapport au catalyseur basique **B** engagé est compris de 0,01 à 600, de préférence de 0,8 à 300, préférentiellement de 1,5 à 300, préférentiellement de 4 à 200 et encore plus préférentiellement de 8 à 100.
- [0069] Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention est caractérisé en ce que lors de l'étape a) le ratio molaire d'organopolysiloxane cyclique **OC** par rapport au bloqueur de chaînes **C** engagé est compris de 1 à 20 000, de préférence de 2 à 5 000, préférentiellement de 2 à 1 400, préférentiellement de 4 à 700, encore plus préférentiellement de 4 à 300 et encore plus préférentiellement de 10 à 150.
- [0070] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** est un

composé de formule (XI) :

[Chem 11]



Formule XI

dans laquelle,

R, identique ou différent représente :

-un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle,

-un groupe aryle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, de préférence phényle,

R<sup>1</sup>, identique ou différent, représente :

-un groupe alkyle comprenant de 1 à 5 atomes de carbone

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,

-un groupe hydroxyle (OH), ou

-un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, de préférence phényle,

R<sup>2</sup> identique ou différent, représente :

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,

-un groupe hydroxyle (OH),

-un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un hétéroatome O, N, S ou un halogénure comme un atome de fluor, par exemple 1 à 10 atomes de fluor, par exemple (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)alkyle-CF<sub>3</sub>, l'alkyle étant linéaire ou ramifié,

-un groupe cycloalkyle C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement substitué,

-un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> éventuellement substitué,

ou un groupe (O-R<sup>3</sup>) avec R<sup>3</sup> représentant :

un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence OCH<sub>3</sub> ou OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, un groupe alcényle comprenant de 2 à 15 atomes de carbone, de préférence de 2 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> ou alkylaryle comme un groupe benzyle

q est un entier compris entre 0 et 50, de préférence entre 0 et 20, plus préférentiellement entre 0 et 10 ; de préférence q = 0

n<sub>2</sub> représente un entier compris entre 10 et 25 000, de préférence entre 10 et 5 000, de préférence 10 et 1 500, de préférence entre 50 et 1 000, plus préférentiellement entre

100 et 500 ;

$m_2$  représente un entier compris entre 0 et 100, de préférence entre 0 et 50, plus préférentiellement entre 0 et 30, de préférence  $m_2=0$ .

[0071] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** est un composé de formule (XI) :

dans laquelle,

R identique ou différent, représente  $\text{CH}_3$  ou phényle, de préférence  $\text{CH}_3$  ;

$\text{R}^1$  identique ou différent, représente :

-un groupe alkyle comprenant de 1 à 5 atomes de carbone

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,

-un groupe aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , de préférence phényle,

$\text{R}^2$  identique ou différent, représente :

-un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,

-un groupe hydroxyle (OH),

-un groupe aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ ,

-un groupe (O- $\text{R}^3$ ) avec  $\text{R}^3$  représentant :

un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe alcényle comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, ou un groupe benzyle

q est un entier compris entre 0 et 50, de préférence entre 0 et 20, plus préférentiellement entre 0 et 10, de préférence  $q = 0$  ;

$n_2$  représente un entier compris entre 10 et 1 500, de préférence entre 10 et 1 000, de préférence entre 50 et 1 000, plus préférentiellement entre 100 et 500 ;

$m_2$  représente un entier compris entre 0 et 500, de préférence entre 0 et 100, plus préférentiellement entre 0 et 50.

[0072] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention est un composé de formule (XI) dans laquelle,

R, identique ou différent, représente  $\text{CH}_3$  ou phényle, de préférence  $\text{CH}_3$ ,

$\text{R}^1$ , identique ou différent, représente  $\text{CH}_3$ , phényle ou vinyle ;

$\text{R}^2$  identique ou différent, représente :

-un groupe alcényle comprenant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence vinyle,

-un groupe hydroxyle (OH),

-un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone,

-un groupe aryle en  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , éventuellement substitué, ou

-un groupe (O- $\text{R}^3$ ) avec  $\text{R}^3$  représentant :

un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe alcényle

comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, ou un groupe benzyle

q est égal à 0 ;

$n_2$  représente un entier compris entre 10 et 1 500, de préférence entre 10 et 1 000, de préférence entre 50 et 1 000, plus préférentiellement entre 100 et 500 ;  $m_2$  représente un entier compris entre 0 et 500, de préférence entre 0 et 100, plus préférentiellement entre 0 et 50

[0073] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention tel que représenté ci-dessus par la formule (XI) est un composé pour lequel  $R^2$  est identique. Autrement dit, l'organopolysiloxane linéaire **OL** est homotéléchélique.

[0074] Pour rappel, on entend par organopolysiloxane linéaire **OL** homotéléchélique, un organopolysiloxane linéaire ayant des fonctions chimiques terminales identiques.

[0075] De même, selon un mode de réalisation de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention tel que représenté ci-dessus par la formule (XI) est un composé pour lequel  $R^2$  est différent. Autrement dit, l'organopolysiloxane linéaire **OL** est hétérotéléchélique.

[0076] Pour rappel, on entend par organopolysiloxane linéaire **OL** hétérotéléchélique, un organopolysiloxane linéaire ayant des fonctions chimiques terminales différentes.

[0077] Au sens de la présente invention, la masse molaire moyenne en masse et la masse molaire moyenne en nombre notées respectivement  $M_w$  et  $M_n$  des différents organopolysiloxanes linéaires **OL** peuvent être déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en présence d'étalons polystyrènes dans un solvant comme le toluène à 35 °C.

[0078] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention est caractérisé en ce que son degré de polymérisation est compris entre 5 et 28 000, de préférence entre 5 et 7 000, de préférence entre 5 et 4 000, préférentiellement entre 15 et 2000, plus préférentiellement entre 20 et 1000 et encore plus préférentiellement entre 20 et 400.

[0079] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention est caractérisé en ce que sa masse molaire moyenne en masse  $M_w$  peut être comprise entre 500 et 2 000 000 g/mol, de préférence entre 500 et 500 000 g/mol, de préférence entre 500 et 300 000 g/mol, préférentiellement entre 1 000 et 150 000 g/mol, plus préférentiellement entre 1 000 et 100 000 g/mol, encore plus préférentiellement entre 5 000 et 40 000 g/mol.

[0080] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention est caractérisé en ce que sa masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  est comprise entre 500 et 2 000 000 g/mol, de préférence entre 500 et 500 000 g/mol, de préférence entre 500 et 300 000 g/mol, préférentiellement entre 1

000 et 150 000 g/mol, plus préférentiellement entre 1 000 et 100 000 g/mol, encore plus préférentiellement entre 5 000 et 40 000 g/mol.

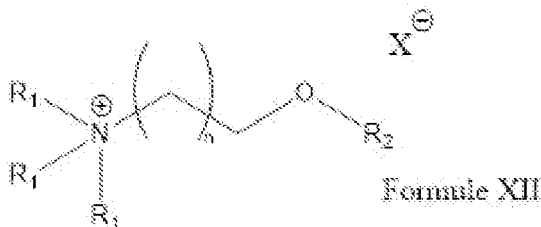
- [0081] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'organopolysiloxane linéaire **OL** de l'invention est caractérisé en ce que sa viscosité dynamique est comprise entre 100 et 1 000 000 mPa.s à 25°C, de préférence entre 1 000 et 500 000 mPa.s à 25°C, préférentiellement entre 1 000 et 100 000 encore plus préférentiellement entre 10 000 et 80 000 mPa.s à 25°C.
- [0082] Dans le cadre de la présente demande, le pourcentage massique ou le pourcentage en poids de D<sub>4</sub> des produits obtenus selon le procédé de la présente invention peut être mesuré via les spectres quantitatifs de RMN-<sup>29</sup>Si. Alternativement, le pourcentage massique ou le pourcentage en poids de D<sub>4</sub> des produits obtenus selon le procédé de la présente invention pourrait être mesuré via les chromatogrammes issues d'une analyse de chromatographie par exclusion stérique (SEC).
- [0083] Ci-après on appelle produit issu de la réaction, la somme de l'organopolysiloxane linéaire **OL** et de l'organopolysiloxane cyclique **OC** à l'issue du procédé de la présente invention.
- [0084] Dans un mode de réalisation, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que la teneur en organopolysiloxanes cycliques **OC** est inférieure à 2%, de préférence inférieure ou égale à 1 %, préférentiellement inférieure ou égale à 0,5% par rapport à la masse totale de produit issu de la réaction.
- [0085] Dans un mode de réalisation, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que la teneur en octaméthylcyclotetrasiloxane (D<sub>4</sub>) est inférieure à 2%, de préférence inférieure ou égale à 1 %, préférentiellement inférieure ou égale à 0,5% par rapport à la masse totale de produit issu de la réaction.
- [0086] De préférence, le procédé de l'invention est mis en œuvre sans autre solvant que la quantité nécessaire pour solubiliser et/ou dissoudre le catalyseur **B** dans le milieu réactionnel.
- [0087] Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux car il permet de s'affranchir de l'utilisation de solvant, de son traitement ou recyclage une fois usagé tout en obtenant des résultats satisfaisants lors de l'exécution du procédé de la présente invention.
- [0088] Cependant, dans un mode de réalisation alternatif, le procédé de l'invention est mis en œuvre dans un solvant apolaire. Le solvant peut notamment être un solvant organique de type alcane, hydrocarbure aromatique.
- [0089] De préférence, le solvant est choisi parmi le n-hexane, n-heptane, le n-décane, le n-dodécane, l'isododécane, l'EXXSOL D60, le xylène, le toluène et leurs mélanges.
- [0090] Alternativement, le procédé de l'invention est mis en œuvre dans un solvant polaire. Le solvant peut notamment être un solvant organique comme le THF ou le Me-THF.

- [0091] Dans un mode de réalisation, le procédé de l'invention est caractérisé en ce que le ratio massique, masse en organopolysiloxane cyclique **OC** par rapport à la masse de solvant engagée est compris de 0,5 à 50, de préférence de 1,5 à 15, préférentiellement de 3 à 10 par rapport à la masse de solvant engagée.
- [0092] De façon avantageuse, et préférée, la réaction est mise en œuvre à une température comprise entre 25°C et 150°C, de préférence entre 35°C et 100°C, plus préférentiellement entre 35°C et 80°C.
- [0093] Selon le procédé de l'invention, la durée de la réaction est comprise entre 1 minute et 48h, de préférence entre 1 minute et 18h, plus préférentiellement entre 1 minute et 8h, encore plus préférentiellement entre 1 minute et 2h, et encore plus préférentiellement entre 1 minute et 1h.
- [0094] L'homme du métier saura adapter ces paramètres selon la nature des réacteurs et des espèces mises en œuvre.
- [0095] Le procédé défini selon la présente invention peut comprendre en outre une étape b), par l'ajout ultérieur, d'un bloqueur de chaînes **C** identique ou différent à celui de l'étape a) ou d'un acide **A** à la composition polymérisable par ouverture de cycle **S**.
- [0096] L'étape b) du procédé de la présente invention permet d'avoir une flexibilité sur le contrôle de la nature des fonctions chimiques terminales ainsi que sur le contrôle des masses molaires du produit **OL**.
- [0097] En effet, il est possible d'obtenir un organopolysiloxane linéaire **OL** homotéléchélique ou hétérotéléchélique selon la nature de l'étape b) dudit procédé.
- [0098] Pour rappel, on entend par organopolysiloxane linéaire **OL** homotéléchélique, un organopolysiloxane linéaire ayant des fonctions chimiques terminales identiques.
- [0099] On entend par organopolysiloxane linéaire **OL** hétérotéléchélique, un organopolysiloxane linéaire ayant des fonctions chimiques terminales différentes.
- [0100] Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend en outre une étape b) définie par l'ajout ultérieur d'un bloqueur de chaînes **C** identique à celui introduit lors de l'étape a) dudit procédé.
- [0101] Ce mode de réalisation permet d'obtenir un organopolysiloxane linéaire **OL** homotéléchélique tout en contrôlant la masse molaire du produit ainsi obtenu.
- [0102] Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend en outre une étape b) définie par l'ajout ultérieur d'un bloqueur de chaînes **C** différent de celui introduit lors de l'étape a) dudit procédé.
- [0103] Ce mode de réalisation permet de contrôler à la fois la masse molaire et la nature des fonctions chimiques terminales du produit **OL**. On obtient ainsi un organopolysiloxane linéaire **OL** hétérotéléchélique.
- [0104] Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé de l'invention est caractérisé en ce que le ratio molaire de bloqueur de chaînes **C** par rapport au catalyseur basique **B**

engagé lors de l'étape b) est compris de 1 à 200, de préférence de 1 à 100, préférentiellement de 20 à 100.

- [0105] Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé de l'invention est caractérisé en ce que le ratio molaire d'organopolysiloxane cyclique **OC** par rapport au bloqueur de chaînes **C** engagé lors de l'étape b) est compris de de 1 à 100, de préférence de 5 à 80, préférentiellement de 10 à 50.
- [0106] Alternativement, l'étape b) du procédé de la présente invention comprend une étape d'ajout ultérieur d'acide **A** à la composition polymérisable par ouverture de cycle **S**.
- [0107] Cette étape b) permet de neutraliser le catalyseur basique **B** et de stopper la réaction de polymérisation mise en œuvre selon le procédé de la présente invention.
- [0108] Ce mode de réalisation permet également de contrôler la nature des fonctions chimiques terminales du produit **OL**. On obtient ainsi un organopolysiloxane linéaire **OL** hétérotélchélique.
- [0109] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'acide **A** introduit lors de l'étape b) dudit procédé est choisi parmi les acides comme les acides organiques, les acides de Lewis, les organohalosilanes fonctionnalisés, les résines échangeuses d'ions ou les acides minéraux
- [0110] Concernant les acides organiques on peut notamment citer les dérivés de l'acide carboxylique comme l'acide propionique, l'acide glycolique, l'acide valérique, l'acide butyrique, l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide caprique, l'acide octanoïque, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide palmitique, l'acide oléique, l'acide undécylénique, ou d'autres dérivés d'acide carboxyliques.
- [0111] De préférence, l'acide **A** est choisi dans le groupe des dérivés de l'acide carboxylique ou des polyacides minéraux.
- [0112] Au sens de la présente invention, on appelle « polyacide minéraux » un composé formé d'hydrogène et d'un ou plusieurs autres éléments (à l'exception du carbone), qui a la possibilité de libérer en solution aqueuse plusieurs protons contrairement aux monoacides qui ne peuvent en libérer qu'un. A titre d'exemple on peut citer, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique ou l'ion oxonium.
- [0113] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'acide **A** est l'acide phosphorique.
- [0114] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'acide **A** a un pKa compris de 1 à 13, de préférence de 1,5 à 10, préférentiellement de 2 à 8.
- [0115] Il apparaît évident que l'Homme du Métier saura adapter la nature et la quantité de l'acide **A** introduit pour satisfaire aux exigences du procédé de la présente invention.
- [0116] Selon un mode de réalisation particulier, l'étape b) du procédé de la présente invention comprend une étape d'ajout d'un bloqueur de chaînes **C** identique ou différent à celui de l'étape a) et d'un acide **A** à la composition polymérisable par ouverture de cycle **S**.

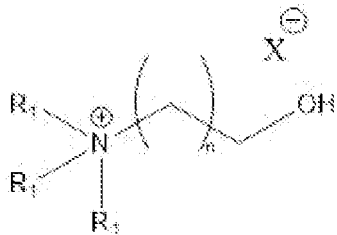
- [0117] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'étape b) est effectuée de 2 à 45mn après l'étape a) dudit procédé, de préférence de 2 à 30mn, préférentiellement de 2 à 15mn après l'étape a) dudit procédé.
- [0118] Lors de l'étape c) du procédé de la présente invention l'organopolysiloxane linéaire **OL** est obtenu.
- [0119] Cette étape c) peut comprendre en outre une ou des étapes de filtration, d'évaporation, de distillation permettant l'obtention de l'organopolysiloxane linéaire **OL**.
- [0120] L'Homme du Métier saura adapter la mise en œuvre ces étapes de traitements ainsi que leurs conditions opératoires pour satisfaire aux exigences du procédé de la présente invention.
- [0121] La présente demande concerne également l'organopolysiloxane linéaire **OL** obtenu selon les différents modes de réalisation du procédé de la présente invention décrits ci-avant. Elle concerne également une composition silicone comprenant l'organopolysiloxane **OL** obtenu selon les différents modes de réalisation du procédé de la présente invention décrits ci-avant.
- [0122] La présente demande concerne également une composition **S1** comprenant :
- i) au moins un organopolysiloxane cyclique **OC** ayant trois motifs siloxanes,
  - ii) au moins un catalyseur basique **B** de formule (XII) :
- [Chem 12]



- dans laquelle :
- R<sub>1</sub> identique ou différent représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones,
  - R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical -C(=O)-R<sub>3</sub> avec R<sub>3</sub> qui représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones ;
  - X représente un anion choisi dans le groupe comprenant : les carboxylates et leurs dérivés, les carbonates et leurs dérivés, l'hydroxyle, les siloxanolates, les silanolates, et n est un entier naturel compris entre 1 et 6,
  - iii) au moins un bloqueur de chaîne **C**.
- [0123] Selon un mode de réalisation de l'invention, la présente demande concerne également la composition **S1** comprenant :
- i) au moins un organopolysiloxane cyclique **OC** ayant trois motifs siloxanes,

ii) au moins un catalyseur basique **B** de formule (XIII) :

[Chem 13]



Formule XIII

dans laquelle :

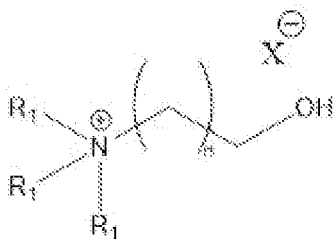
-R<sub>1</sub> identique ou différent représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones ;

-X représente un anion choisi dans le groupe comprenant : les carboxylates et leurs dérivés, les carbonates et leurs dérivés, l'hydroxyle, les siloxanolates, les silanolates, et n est un entier naturel compris entre 1 et 6.

[0124] La présente demande concerne également l'utilisation des organopolysiloxanes **OL** obtenus selon le procédé de la présente invention comme ingrédient pouvant être directement utilisée dans des formulations silicones variées utiles dans des domaines comme la cosmétique, les produits d'entretiens ménagers, l'automobile, l'énergie.

[0125] Enfin, la présente demande concerne les catalyseurs basiques **B** représentés par la formule (XIV) :

[Chem 14]



Formule XIV

dans laquelle :

-R<sub>1</sub> identique ou différent représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones ;

-X représente un anion siloxanolate ou silanolate

et n est un entier naturel compris entre 1 et 6.

[0126] De préférence, les catalyseurs basique **B** représentés par la formule (XIV) ci-dessus : dans laquelle :

-R<sub>1</sub> identique ou différent représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones ;

-X représente un anion silanolate

et n est un entier naturel compris entre 1 et 6.

[0127] Les catalyseurs basique **B** représentés par la formule (XIV) ci-dessus :

dans laquelle :

-R<sub>1</sub> identique ou différent représente une chaîne alkyle de 1 ou 2 atomes de carbones ;

-X représente un anion triméthylsilanolate ou triéthylsilanolate

et n est égal à 1.

### Exemples

[0128] Organopolysiloxanes cycliques mis en œuvre dans les exemples :

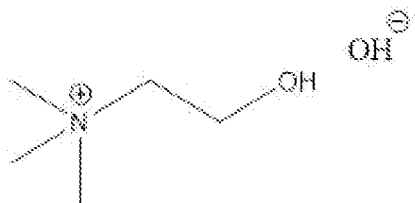
[0129] Organopolysiloxane cyclique **OC<sub>1</sub>**: hexamethylcyclotrisiloxane (CAS 541-05-9)

[0130] Organopolysiloxane cyclique **OC<sub>2</sub>**: 2,4,6-triethenyl-2,4,6-trimethylcyclotrisiloxane (CAS 3901-77-7)

[0131] Catalyseurs basiques **B** mis en œuvre dans les exemples :

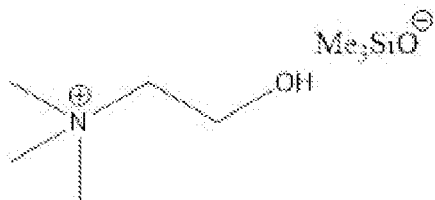
[0132] **Catalyseur B<sub>1</sub>**: choline hydroxyde (CAS 123-41-1) commerciale diluée dans de l'eau ou du méthanol

[Chem 15]



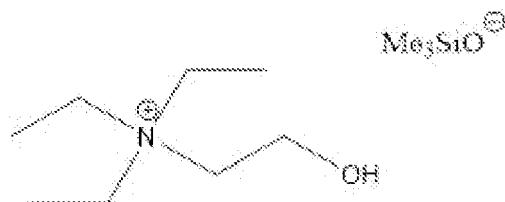
**Catalyseur B<sub>2</sub>**: choline triméthylsilanolate (13%) diluée dans le 1-3-buten-1-ol (CAS 627-27-0), synthétisée dans le cadre de l'invention.

[Chem 16]



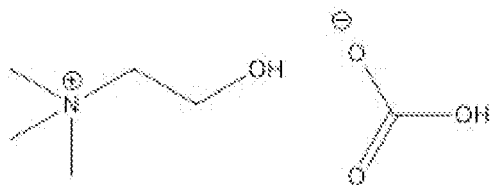
**Catalyseur B<sub>3</sub>**: triethylcholine triméthylsilanolate (13%) diluée dans le 1-3-buten-1-ol (CAS 627-27-0), synthétisée dans le cadre de l'invention.

[Chem 17]



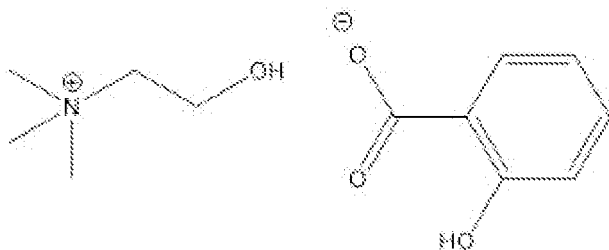
**Catalyseur B<sub>4</sub>**: choline bicarbonate (CAS 78-73-9)

[Chem 18]



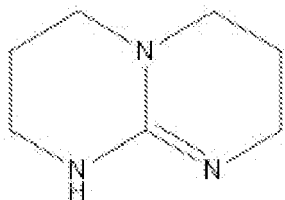
**Catalyseur B<sub>5</sub>**: choline salicylate (CAS 2016-36-6)

[Chem 19]



[0133] **Catalyseur B<sub>comp1</sub>**: Triazabicyclodécène CAS (5807-14-7)

[Chem 20]

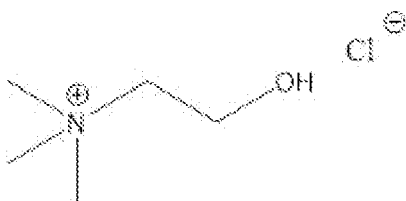


**Catalyseur B<sub>comp2</sub>**: KOSiMe<sub>3</sub> (CAS 10519-96-7) dilué dans le 1-3-buten-1-ol (CAS 627-27-0), (13% massique)

[0134] **Catalyseur B<sub>comp3</sub>**: KOSiMe<sub>3</sub> (CAS 10519-96-7)

[0135] **Catalyseur B<sub>comp4</sub>**: chlorure de choline (CAS 67-48-1)

[Chem 21]



**Catalyseur B<sub>comp5</sub>**: Tetraméthylammonium hydroxyde (CAS 75-59-2)

[0136] Bloqueurs de chaîne mis en œuvre dans les exemples :

Bloqueur de chaîne **C<sub>comp1</sub>** : divinyltétraméthylsiloxane (CAS 2627-95-4).

Bloqueur de chaîne **C<sub>1</sub>** : alcool benzylique (CAS 100-51-6)

Bloqueur de chaîne **C<sub>2</sub>** : 1-3-buten-1-ol (CAS 627-27-0)

Bloqueur de chaîne **C<sub>3</sub>** : triéthylsilanol (CAS 597-52-4)

Bloqueur de chaîne **C<sub>4</sub>** : triméthylsilanol (CAS 1066-40-6)

Bloqueur de chaîne **C<sub>5</sub>** : H<sub>2</sub>O

Bloqueur de chaîne **C<sub>6</sub>** : n-butanol (CAS 71-36-3)

[0137] Dans le cadre des exemples décrits ci-dessous, les pourcentages massiques résiduels d'organopolysiloxanes cycliques **OC** ( $D_3$  ou  $D_4$ ,  $D_5$  et  $D_6$ ) et les pourcentages massiques d'organopolysiloxane linéaire **OL** obtenus selon le procédé de la présente invention sont mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en présence d'étalons polystyrènes dans un solvant comme le toluène à 35°C.

[0138] De même, la masse molaire moyenne en nombre notée  $M_n$  des différents organopolysiloxanes linéaires **OL** selon la présente invention est déterminée par la même méthode de chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

### **Exemple 1 : Synthèse des catalyseurs B2 et B3 :**

[0139] Dans un ballon de 100mL, peser une solution de chlorure de cholinium ou chlorure d'éthyle cholinium (1.2 eq solubilisé dans l'alcool 3-buten-1-ol à 15% massique) et une solution de silanolate de potassium (1.0 eq. solubilisé dans l'alcool 3-buten-1-ol à 25% massique).

[0140] Le milieu réactionnel trouble obtenu est mélangé sous agitation magnétique pendant 2h à température ambiante. Après filtration, les catalyseurs **B**<sub>2</sub> ou **B**<sub>3</sub> est obtenu sous forme de solution limpide à 13wt% dans l'alcool 3-buten-1-ol.

[0141] Exemple 2 : Protocole général du procédé de polymérisation défini selon l'invention :

[0142] Dans un réacteur de 500mL sous atmosphère inerte (argon) un organopolysiloxane cyclique **OC**, un catalyseur basique **B** et un bloqueur de chaîne **C** sont introduits. Le mélange réactionnel est placé à 70°C sous agitation pendant une durée de 1h. Un échantillon est prélevé et analysé par RMN-<sup>1</sup>H et RMN-<sup>29</sup>Si.

[0143] Exemple 3 : Screening des différents catalyseurs basiques B pour mettre en œuvre le procédé de l'invention :

[0144] Dans cet exemple, le mélange réactionnel est constitué de l'organopolysiloxane cyclique **OC**<sub>1</sub> (10g), d'un catalyseur basique **B** (5 à 9mg) et d'un bloqueur de chaîne (avec un ratio **OC/C** = 15 ou **OC/C** = 21). Pour l'ensemble de cet exemple le bloqueur de chaînes **C** est le 1-3-buten-1-ol (CAS 627-27-0) (**C**<sub>2</sub>). Le mélange réactionnel est placé à 70°C sous agitation. Un échantillon est prélevé et analysé par RMN-<sup>1</sup>H et RMN-<sup>29</sup>Si.

[0145] La nature du catalyseur **B**, le temps de réaction, la quantité molaire du catalyseur **B** et les différents produits obtenus à l'issue de la réaction de polymérisation par ouverture de cycle sont mentionnés dans le tableau 1 ci-dessous. [Table 1]

Catalyseur <b>B</b>	Quantité molaire de catalyseur <b>B</b> (ppm)	Temps de réaction (mn)	Pourcentage massique en $D_3$ résiduels (%)	Pourcentage massique en $D_4$ , $D_5$ et $D_6$ résiduels (%)	Pourcentage massique en produit <b>OL</b> (%)	Mn du produit <b>OL</b> (g/mol)

Catalyseur <b>B<sub>comp1</sub></b>	1200 (43µmol)	30	15	0,8	84,2	3 600
Catalyseur <b>B<sub>comp2</sub></b>	980 (47µmol)	30	10	2,2	87,8	5 600
Catalyseur <b>B<sub>comp3</sub></b>	1400 (70µmol)	30	8	2,2	89,8	6 000
Catalyseur <b>B<sub>comp4</sub></b>	1400 (65µmol)	300	99,1	0,9	-	-
Catalyseur <b>B<sub>1</sub></b>	800 (38.7 µmol)	20	0,7	1,3	98	4 900
Catalyseur <b>B<sub>2</sub></b>	980 (47.4 µmol)	20	0,2	1,5	98,3	4 300

[0146] Des essais supplémentaires ont été reconduits avec un ratio molaire **OC/C** égal à 15.

[Tableaux2]

Catalyseur <b>B</b>	Quantité molaire de catalyseur <b>B</b> (ppm)	Temps de réaction (mn)	Pourcentage massique en D <sub>3</sub> résiduels (%)	Pourcentage massique en D <sub>4</sub> , D <sub>5</sub> et D <sub>6</sub> résiduels (%)	Pourcentage massique en produit <b>OL</b> (%)	Mn du produit <b>OL</b> (g/mol)
Catalyseur <b>B<sub>comp5</sub></b>	536 ppm (26µmol)	30	0,9	0,4	98,7	4 903
Catalyseur <b>B<sub>1</sub></b>	850 ppm (41,6 µmol)	10	0,3	0,7	99	4 466
Catalyseur <b>B<sub>3</sub></b>	780 ppm (38µmol)	10	1,8	0,5	97,7	3 679
Catalyseur <b>B<sub>4</sub></b>	2070 ppm (100 µmol)	30	1,5	0,5	98	4 130
Catalyseur <b>B<sub>5</sub></b>	1190ppm (57,5 µmol)	20	1,8	0,5	97,7	4303

[0147] Concernant le calcul de ppm molaire du catalyseur **B** ils ont été obtenus selon les

calculs suivants : [Math1]

$$ppm \text{ molaire de } B = \frac{n_B}{n_B + n_{OC1}} \times 10^6$$

- [0148] Les tableaux ci-dessus montrent que les catalyseurs basiques **B** du procédé de la présente invention permettent d'effectuer une polymérisation par ouverture de cycle où la conversion est maximale en 10 à 30mn avec une faible quantité de produits secondaires, en l'espèce les composés cycliques résiduels.
- [0149] Dans la suite de ces exemples, on nommera **OC** résiduels l'ensemble de ces produits secondaires. A noter que le seul catalyseur comparatif satisfaisant (**B<sub>comp5</sub>**) est un catalyseur toxique et écotoxique contrairement à ceux de la présente invention.
- [0150] Exemple 3 : Influence de la nature du bloqueur de chaîne **C** sur le procédé de l'invention :
- [0151] Le protocole de l'exemple 2 est mis en œuvre avec l'organopolysiloxane cyclique **OC<sub>1</sub>** (250g), le catalyseur basique **B<sub>1</sub>** (950 μmol) et le bloqueur de chaîne **C** (52,7 mmol). Le mélange réactionnel est placé à 70°C sous agitation pendant 1h. Le ratio molaire **OC<sub>1</sub>/C** est égal à 21.
- [0152] Le tableau ci-dessous mentionne la nature du bloqueur de chaîne, la masse molaire de l'organopolysiloxane linéaire **OL** obtenu et le pourcentage massique en organopolysiloxane cyclique **OC** résiduels issus du procédé de la présente invention.

[Tableaux3]

Numéro essai	Bloqueur de chaîne <b>C</b>	M <sub>n</sub> du produit <b>OL</b> (g/ mol)	Pourcentage massique en <b>OC</b> résiduels (D <sub>3</sub> à D <sub>6</sub> ) (%)
1	<b>C<sub>comp1</sub></b>	18 300	2,8
2	<b>C<sub>1</sub></b>	12 100	0,9
3	<b>C<sub>2</sub></b>	10 300	1,2
4	<b>C<sub>3</sub></b>	10 600	1,0
5	<b>C<sub>4</sub></b>	10 500	0,8

- [0153] L'essai 1 montre que le bloqueur de chaîne classique tel que **C<sub>comp1</sub>** ne permet pas de réguler la masse molaire du produit obtenu. Par ailleurs, on observe que le pourcentage de produits secondaires cycliques (organopolysiloxanes cycliques résiduels **OC**) est supérieur à ceux obtenus dans les conditions du procédé revendiqué.
- [0154] En effet, la présence de bloqueurs de chaînes **C** des essais 2 à 5, revendiqués selon le procédé de l'invention permettent d'obtenir un taux de produits secondaires cycliques très faible ( $\leq 1\%$ ). De plus, ces bloqueurs de chaînes permettent de réguler la masse molaire du produit obtenu **OL** et de contrôler la nature des fonctions chimiques terminales. Ainsi, les résultats exposés dans le tableau ci-dessus montrent que le

procédé de l'invention est polyvalent et peut être utilisé avec différents bloqueurs de chaînes **C** définis selon la présente invention.

[0155] Exemple 4 : Influence de la quantité de bloqueur de chaînes **C** sur le procédé de l'invention :

[0156] Dans le cadre de cet exemple, le protocole de l'exemple 2 est mis en œuvre avec l'organopolysiloxane cyclique **OC**<sub>1</sub> (250g), le catalyseur basique **B**<sub>1</sub> (950 μmol) et le bloqueur de chaîne **C**<sub>4</sub> (quantités définies dans le tableau ci-dessous). Le mélange réactionnel est placé à 70°C sous agitation pendant 1h.

[0157] Le tableau ci-dessous mentionne le ratio molaire de **OC**<sub>1</sub> par rapport aux moles de **C** ainsi que la masse moléculaire du produit obtenu **OL** et le pourcentage massique en organopolysiloxane cyclique **OC** résiduels issus du procédé de la présente invention.

[Tableaux4]

Numéro essai	Ratio molaire <b>OC</b> <sub>1</sub> / <b>C</b>	Quantité molaire de bloqueur de chaîne <b>C</b> (mmol)	M <sub>n</sub> du produit <b>OL</b> (g/ mol)	Pourcentage massique en <b>OC</b> résiduels (D <sub>3</sub> à D <sub>6</sub> ) (%)
1	21	52,7	10 500	0,8
2	87	12,5	15 100	1,3
3	179	6,24	27 200	1,6

[0158] La quantité de bloqueur de chaînes **C** introduit dans le mélange réactionnel permet de contrôler la masse moléculaire du produit linéaire obtenu **OL**.

[0159] Exemple 5: Obtention d'organopolysiloxanes homotéléchélique ou hétérotéléchélique

[0160] Dans le cadre de cet exemple, le protocole de l'exemple 2 est mis en œuvre avec l'organopolysiloxane cyclique **OC**<sub>1</sub> (250g), le catalyseur basique **B**<sub>1</sub> (950 μmol) et le bloqueur de chaîne **C**<sub>4</sub> (52,7 mmol). Le mélange réactionnel est placé à 70°C sous agitation pendant une durée variant de quelques minutes à 1h. Puis, un échantillon est prélevé et analysé par RMN-<sup>1</sup>H et RMN-<sup>29</sup>Si. Dans cet exemple, le ratio molaire initial **OC**<sub>1</sub>/**C** est identique pour chaque essai et est égal à 21.

Numéro essai	Ajout ultérieur d'un bloqueur de chaîne <b>C</b> <sub>4</sub> lors de l'étape facultative b) du procédé	Ajout ultérieur d'acide (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) lors de l'étape facultative b) du procédé	M <sub>n</sub> du produit <b>OL</b> (g/ mol)	Pourcentage massique en <b>OC</b> résiduels (%)
1	Non	Non	10 500	0,8
2	63,5 mmol	Non	6 400	1.2

3	Non	0,77 mmol	4 800	1.2
---	-----	-----------	-------	-----

[0161] Dans les essais mentionnés dans le tableau ci-dessus des étapes différentes du procédé de la présente invention sont mises en œuvre.

[0162] Tout d'abord, l'essai 1 met en œuvre uniquement l'étape a) du procédé de la présente invention. Cet essai permet d'obtenir un organopolysiloxane linéaire **OL** homotéléchélique.

[0163] Pour rappel, on entend par organopolysiloxane linéaire **OL** homotéléchélique, un organopolysiloxane linéaire ayant des fonctions chimiques terminales identiques.

[0164] L'essai 2 met en œuvre l'étape a) du procédé de la présente invention et l'étape b) facultative dudit procédé. Dans le cadre de cet exemple, l'étape b) consiste en un ajout ultérieur du même bloqueur de chaîne **C**<sub>4</sub>. Pour l'essai 2, cet ajout ultérieur de bloqueur de chaîne **C**<sub>4</sub> intervient après quelques minutes de réaction (8 à 15mn). On obtient ainsi un organopolysiloxane linéaire **OL** homotéléchélique. Ce mode de réalisation (essai n°2) permet de contrôler la masse molaire du produit **OL**.

[0165] Enfin, l'essai 3 met en œuvre l'étape a) du procédé de l'invention suivi de l'étape b) dudit procédé. Pour cet essai, l'étape b) consiste en l'ajout d'un acide (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) qui permet d'obtenir un organopolysiloxane linéaire **OL** hétérotéléchélique.

[0166] Ainsi, ces différentes stratégies détaillées dans le tableau ci-avant permettent selon la nature de l'inhibition de la réaction (ajout d'un second bloqueur de chaîne ou ajout d'acide dans le milieu réactionnel) d'influer sur la nature des fonctions chimiques terminales de l'organopolysiloxane linéaire **OL** obtenu. Les différents spectres RMN-<sup>1</sup>H et RMN-<sup>29</sup>Si des organopolysiloxanes linéaires **OL** ainsi obtenus dans les essais 1 à 3 confirment ces résultats.

[0167] Exemple 6: Obtention de  $\alpha,\omega$ -hydroxypolydimethylsiloxane court en milieu solvant:

[0168] Dans le cadre de cet exemple, le protocole de l'exemple 2 est mis en œuvre avec l'organopolysiloxane cyclique **OC**<sub>1</sub> (250g), le catalyseur basique **B**<sub>1</sub> (950  $\mu$ mol) et le bloqueur de chaîne **C**<sub>5</sub> (52,7 mmol)

[0169] Afin d'obtenir des huiles  $\alpha,\omega$ -hydroxypolydimethylsiloxane de faible masse molaire en nombre  $M_n$ , le bloqueur de chaîne **C** est mélangé à un solvant comme le Me-THF (80mL) et le mélange réactionnel est chauffé à 45°C. Un échantillon est prélevé et analysé par RMN-<sup>1</sup>H et RMN-<sup>29</sup>Si.

[0170] Dans ces conditions opératoires on obtient alors un organopolysiloxane linéaire **OL**, ayant deux fonctions hydroxyles en bout de chaîne, avec une masse molaire en nombre  $M_n$  de 6900 g/mol et un pourcentage massique en organopolysiloxane cyclique **OC** résiduels de 1,2%.

[0171] Cet essai confirme la flexibilité du procédé de la présente invention et la possibilité d'obtenir des huiles  $\alpha,\omega$ -hydroxypolydimethylsiloxane de faible masse molaire en

nombre  $M_n$ .

**Exemple 7: Copolymères blocs:**

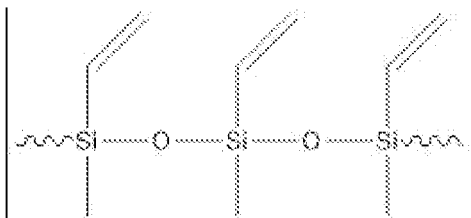
[0172] Caractérisation des triades V et D des copolymères par RMN :

[0173] La microstructure par RMN  $^{29}\text{Si}$  est un moyen d'analyse extrêmement efficace pour déterminer la structure et les microstructures des organopolysiloxanes linéaires **OL**. On distingue ainsi les unités D et les unités V respectivement issues de l'homopolymérisation des organopolysiloxanes cycliques introduits **OC<sub>1</sub>** et **OC<sub>2</sub>**.

[0174] Ainsi la répartition des unités V dans la chaîne silicone est déterminée selon la distribution des triades VVV, DVV (ou VVD) et DVD. Ces triades sont nettement attribuées par la RMN  $^{29}\text{Si}$  grâce à la présence de triplets caractéristiques des motifs VVV, DVV (ou VVD) et DVD. Pour rappel, on entend au sens de la présente demande les triades VVV, DVV (ou VVD) et DVD les motifs suivants :

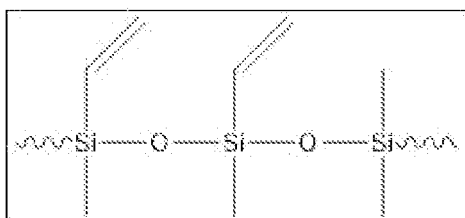
[0175] Triade VVV :

[Chem 22]



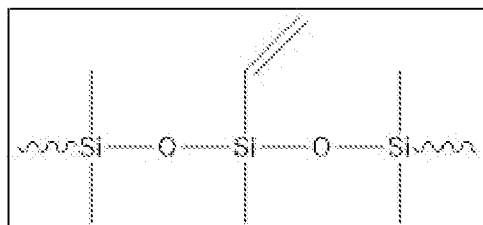
Triade DVV (ou VVD) :

[Chem 23]



Triade DVD :

[Chem 24]



Les triades DDD, DDV et VDV se déclineront de manière analogue

[0176] Dans le cadre du présent exemple on entend par produit statistique un organopolysiloxane linéaire **OL** obtenu selon le procédé de l'invention ayant une répartition des unités vinylés (V) aléatoire.

[0177] En revanche on appelle au sens de la présente invention copolymères blocs

l'organopolysiloxane linéaire **OL** obtenu selon le procédé de l'invention ayant une répartition des unités vinylés (**V**) non aléatoires.

[0178] Dans le cadre du présent exemple, le procédé de la présente invention est mis en œuvre selon six modes de réalisations différents :

[0179] Dans un pilulier sous atmosphère inerte (argon) un organopolysiloxane cyclique **OC**, un catalyseur basique **B** (800ppm) et un bloqueur de chaîne **C** sont introduits. Le mélange réactionnel est placé à 70°C sous agitation pendant une durée de 1h. Un échantillon est prélevé et analysé par RMN-<sup>1</sup>H et RMN-<sup>29</sup>Si.

[0180] Dans le cadre des différents essais A, B et C mentionnés ci-après les organopolysiloxanes cycliques introduits sont **OC<sub>1</sub>** (5g, 70% mol) et **OC<sub>2</sub>** (2,5g, 30%mol). Le catalyseur basique **B<sub>1</sub>** est en solution dans du méthanol et le bloqueur de chaîne est **C<sub>4</sub>**.

[0181] Essai A : est mis en œuvre avec les organopolysiloxanes cycliques **OC<sub>1</sub>** et **OC<sub>2</sub>** introduits simultanément.

Essai B est mis en œuvre avec l'organopolysiloxane cyclique **OC<sub>1</sub>**, puis l'organopolysiloxane cyclique **OC<sub>2</sub>** est introduit une dizaine de minutes après le départ de la réaction.

Essai C : est mis en œuvre avec l'organopolysiloxane cyclique **OC<sub>2</sub>** puis **OC<sub>1</sub>** est introduit une dizaine de minutes après le départ de la réaction.

[0182] Dans le cadre des différents essais D, E et F mentionnés ci-après les organopolysiloxanes cycliques introduits sont **OC<sub>1</sub>** (5g, 80% mol) et **OC<sub>2</sub>** (1,7g, 20%mol). Le catalyseur basique **B<sub>1</sub>** est en solution dans l'eau et le bloqueur de chaîne est **C<sub>6</sub>**.

[0183] Essai D : est mis en œuvre avec les organopolysiloxanes cycliques **OC<sub>1</sub>** et **OC<sub>2</sub>** introduits simultanément.

Essai E : est mis en œuvre avec l'organopolysiloxane cyclique **OC<sub>1</sub>**, puis l'organopolysiloxane cyclique **OC<sub>2</sub>** est introduit une dizaine de minutes après le départ de la réaction.

Essai F : est mis en œuvre avec l'organopolysiloxane cyclique **OC<sub>2</sub>** puis l'organopolysiloxane cyclique **OC<sub>1</sub>** est introduit une dizaine de minutes après le départ de la réaction.

[Tableaux6]

Intégration expérimentale des triades par mesure RMN		Bloqueur de chaînes C <sub>4</sub>			Bloqueur de chaînes C <sub>6</sub>		
		Essai A	Essai B	Essai C	Essai D	Essai E	Essai F
Triades V	VVV	59,30%	63,50%	79,60%	53,00%	60,50%	71,70%
	VVD	29,60%	30,50%	12,60%	31,70%	32,90%	17,10%
	DVD	11,10%	6,00%	7,80%	15,30%	6,60%	11,20%
Triades D	DDD	79,30%	78,70%	90,90%	83,10%	84,60%	91,40%
	DDV	18,10%	16,90%	7,80%	15,30%	12,00%	7,80%
	VDV	2,60%	4,40%	1,30%	1,60%	3,40%	0,9%

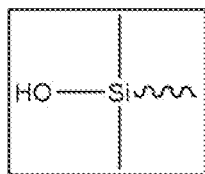
[0184] Ainsi, les données expérimentales mesurées dans les conditions mentionnées ci-dessus démontrent la tendance de former des copolymères blocs dans ces conditions expérimentales spécifiques. De ce fait, outre le contrôle de la nature des fonctions chimiques terminales discuté aux exemples précédents, le procédé de la présente invention permet de contrôler la structure de l'organopolysiloxane linéaire **OL** obtenu.

[0185] Caractérisation des unités présentes en bout de chaînes pour les essais A, B et C :

[0186] La microstructure par RMN <sup>29</sup>Si mentionnée ci-avant a également permis d'identifier les unités présentes en bout de chaînes lors des essais A, B et C. Autrement dit, cela a permis d'évaluer une éventuelle influence de l'ordre d'ajout des organopolysiloxanes cycliques **OC** sur la nature des unités présentes en bout de chaînes.

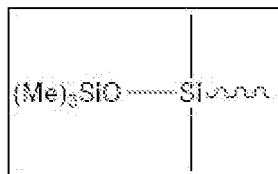
[0187] Dans le tableau ci-dessous, l'acronyme HO-D désigne l'unité suivante :

[Chem 25]



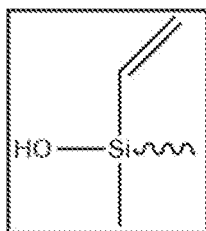
L'acronyme (Me)<sub>3</sub>SiO-D désigne l'unité suivante :

[Chem 26]



De même l'acronyme HO-V désigne l'unité suivante :

[Chem 27]



Enfin, l'acronyme  $(\text{Me})_3\text{SiO-V}$  désigne l'unité suivante :

[Chem 28]



[0188] Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau ci-dessous.

[Tableaux7]

Essais	Nature des unités présentes en bout de chaînes			
	HO-D	$(\text{Me})_3\text{SiO-D}$	HO-V	$(\text{Me})_3\text{SiO-V}$
A	0	35%	0	65%
B	0	100,00%	0	0,00%
C	0	0,00%	0	100,00%

[0189] Ainsi, avec le bloqueur de chaînes  $\text{C}_4$ , selon la mise en œuvre du procédé de l'invention (Essai A, B ou C), on observe une répartition différente de l'unité présente en bout de chaînes. En effet, le tableau ci-dessus montre que l'ordre d'ajout de l'organopolysiloxane cyclique **OC** influence fortement la nature de l'unité « terminale ». Par ailleurs, le bloqueur de chaînes  $\text{C}_4$  permet d'avoir un contrôle total sur la nature des unités présentes en bout de chaînes.

## Revendications

[Revendication 1]

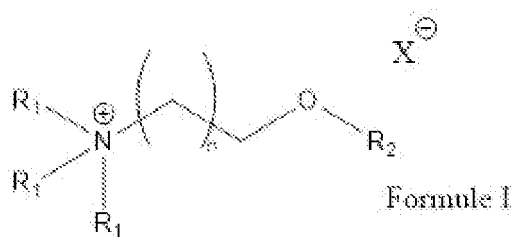
Procédé de préparation d'organopolysiloxanes linéaires **OL** par une réaction de polymérisation par ouverture de cycle, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) Mettre en œuvre une composition polymérisable par ouverture de cycle **S** comprenant :

i) au moins un organopolysiloxane cyclique **OC** ayant trois motifs siloxanes,

ii) au moins un catalyseur basique **B** de formule (I) :

[Chem 29]



dans laquelle :

-R<sub>1</sub> identique ou différent représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones,

-R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical -C(=O)-R<sub>3</sub> avec R<sub>3</sub> qui représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones ;

- X représente un anion choisi dans le groupe comprenant : les carboxylates et leurs dérivés, les carbonates et leurs dérivés, l'hydroxyle, les silanolates, les silanolates,

-n est un entier naturel compris entre 1 et 6, et

iii) au moins un bloqueur de chaîne **C** ;

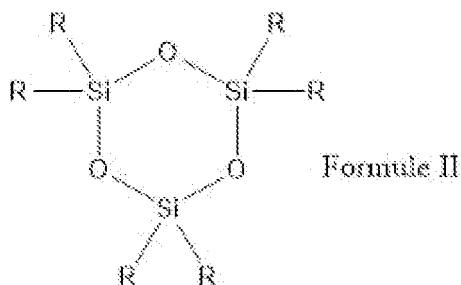
b) Eventuellement, ajouter ultérieurement un bloqueur de chaîne **C** identique ou différent à celui de l'étape a) ou un acide **A** à la composition polymérisable par ouverture de cycle **S**,

c) Obtenir l'organopolysiloxane linéaire **OL**.

[Revendication 2]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel, l'organopolysiloxane cyclique **OC** est représenté par la formule (II) :

[Chem 30]

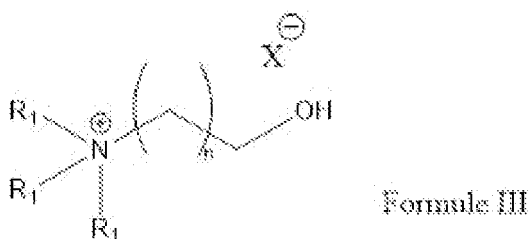


dans laquelle, R identique ou différent est un radical représentant, un groupe alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, un groupe alcényle de 2 à 6 atomes de carbones, ou un groupe aryle de 6 à 18 atomes de carbone.

[Revendication 3]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur basique **B** est représenté par la formule (III) :

[Chem 31]



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones ;
  - X représente un anion choisi dans le groupe comprenant : les carboxylates et leurs dérivés; les carbonates et leurs dérivés, l'hydroxyle, les siloxanolate, les silanolate,
- et n est un entier naturel compris entre 1 et 6.

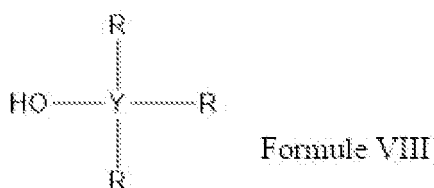
[Revendication 4]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité molaire de catalyseur basique **B** par rapport à celle du mélange réactionnel est de 150 ppm à 4000 ppm, de préférence de 250 à 2500ppm, plus préférentiellement comprise de 250ppm à 1500ppm par rapport à celle du mélange réactionnel.

[Revendication 5]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bloqueur de chaîne **C** est choisi parmi H<sub>2</sub>O ou les composés de formule (VIII):

[Chem 32]



dans laquelle :

Y représente un atome de carbone ou un atome de silicium ;

R est identique ou différent et représente :

- un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones,
- un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones,
- un groupe alcényle de 2 à 12 atomes de carbones comportant 1 à 6 liaisons carbones-carbones insaturées,
- un groupe aryle de 6 à 18 atomes de carbones, de préférence phényle,
- un groupe benzyle
- un groupe siloxyle ayant au moins 5 motifs, de préférence au moins 10 motifs de formule  $R^1_cSiO_{(4-c)/2}$

dans laquelle

$R^1$  identique ou différent, représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle ; un groupe aryle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, de préférence phényle; et  $c = 0, 1$  ou  $2$  et ; ledit radical R peut être substitué ou non par une chaîne alkyle de 1 à 12 atomes de carbones, alcényle de 2 à 6 atomes de carbones, un groupe cycloalkyle de 5 à 8 atomes de carbones, un groupe aryle de 6 à 18 atomes de carbones ou un hétéroatome comme l'oxygène, le soufre ou l'azote.

- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le bloqueur de chaîne **C** est un alcool ou un silanol ayant un pKa de 10 à 16, de préférence un pKa de 12 à 16, préférentiellement un pKa de 14 à 16.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape a), le ratio molaire de bloqueur de chaînes **C** par rapport au catalyseur basique **B** engagé est compris de 0,01 à 600, de préférence de 0,8 à 300, préférentiellement de 1,5 à 300, préférentiellement de 4 à 200 et encore plus préférentiellement de 8 à 100.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, à l'étape a), le ratio molaire d'organopolysiloxane cyclique **OC** par rapport au bloqueur de chaînes **C** engagé est compris de 1 à 20 000, de préférence de 2 à 5 000, préférentiellement de 2 à 1 400, préférentiellement de 4 à 700, encore plus préférentiellement de 4 à 300 et encore plus préférentiellement de 10 à 150.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans

lequel, lors de l'étape b) le ratio molaire d'organopolysiloxane cyclique **OC** par rapport au bloqueur de chaînes **C** engagé lors de cette étape est compris de 1 à 100, de préférence de 10 à 80, préférentiellement de 10 à 50.

[Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le degré de polymérisation de l'organopolysiloxane linéaire **OL** est compris entre 5 et 28 000, de préférence entre 5 et 7 000, de préférence entre 5 et 4 000, préférentiellement entre 15 et 2000, plus préférentiellement entre 20 et 1000 et encore plus préférentiellement entre 20 et 400.

[Revendication 11] Composition silicone comprenant l'organopolysiloxane **OL** obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

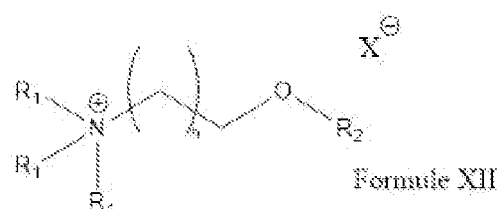
[Revendication 12] Utilisation des organopolysiloxanes linéaires **OL** obtenus selon l'une des revendications 1 à 10 comme composé pouvant être directement utilisé dans des formulations silicones variées utiles dans des domaines comme la cosmétique, les produits d'entretiens ménagers, l'automobile, l'énergie.

[Revendication 13] Composition **S1** comprenant :

i) au moins un organopolysiloxane cyclique **OC** ayant trois motifs siloxanes,

ii) au moins un catalyseur basique **B** de formule (XII) :

[Chem 33]



dans laquelle :

-R<sub>1</sub> identique ou différent représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones,

-R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical -C(=O)-R<sub>3</sub> avec R<sub>3</sub> qui représente un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbones ;

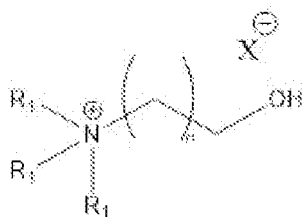
- X représente un anion choisi dans le groupe comprenant : les carboxylates et leurs dérivés, les carbonates et leurs dérivés, l'hydroxyle, les siloxanolates, les silanolates,

et n est un entier naturel compris entre 1 et 6, et

iii) au moins un bloqueur de chaîne **C**.

[Revendication 14] Catalyseurs **B** représentés par la formule (XIV) :

[Chem 34]



Formule XIV

dans laquelle :

-R<sub>1</sub> identique ou différent représente une chaîne alkyle de 1 à 6 atomes de carbones, de préférence 1 à 3 atomes de carbones ;

-X représente un anion siloxanolate ou silanolate

et n est un entier naturel compris entre 1 et 6.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

**FA 921417**  
**FR 2305792**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
<b>Y, D</b>	<b>US 2012/142956 A1 (NEUMANN THOMAS [DE])</b> <b>7 juin 2012 (2012-06-07)</b>	<b>1-13</b>	<b>B01J 27/24</b> <b>C08G 77/08</b> <b>C08L 83/04</b>
<b>A</b>	<b>* exemples CC1751, CC1750; tableau 3 *</b> <b>* revendications 1,2 *</b> <b>* alinéa [0024] *</b>	<b>14</b>	
-----			
<b>Y</b>	<b>EP 0 652 244 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO</b> <b>[JP]) 10 mai 1995 (1995-05-10)</b>	<b>1-13</b>	<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b>  <b>C09J</b> <b>C08G</b>
<b>A</b>	<b>* revendications 4-6 *</b> <b>* revendications 11-13 *</b> <b>* exemples 1-4 *</b>	<b>14</b>	
-----			
<b>A</b>	<b>WO 2022/270336 A1 (TORAY FINECHEMICALS CO</b> <b>LTD [JP]) 29 décembre 2022 (2022-12-29)</b> <b>* le document en entier *</b>	<b>1-14</b>	
-----			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>19 décembre 2023</b>		<b>Mensah, Laure</b>	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2305792 FA 921417**

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 **19-12-2023**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>US 2012142956 A1</b>	<b>07-06-2012</b>	<b>DE 102010062244 A1</b> <b>US 2012142956 A1</b>	<b>06-06-2012</b> <b>07-06-2012</b>
-----			
<b>EP 0652244 A2</b>	<b>10-05-1995</b>	<b>AUCUN</b>	
-----			
<b>WO 2022270336 A1</b>	<b>29-12-2022</b>	<b>KR 20230132570 A</b> <b>TW 202302721 A</b> <b>WO 2022270336 A1</b>	<b>15-09-2023</b> <b>16-01-2023</b> <b>29-12-2022</b>
-----			