

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.07.18.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.01.20 Bulletin 20/05.

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) : BOSTIK SA — FR, CENTRE NATIO-
NAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE — FR et
UNIVERSITE DE RENNES 1 — FR.

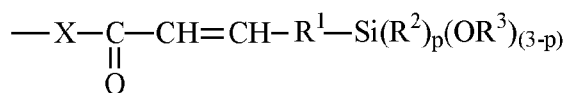
72 Inventeur(s) : FOUQUAY STEPHANE, SIMON
FREDERIC, MICHAUD GUILLAUME, CHAUVEAU
CYRIL, CARPENTIER JEAN-FRANCOIS et GUIL-
LAUME SOPHIE.

73 Titulaire(s) : BOSTIK SA, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE, UNIVERSITE DE
RENNES 1.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

54 PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES A GROUPEMENT ALKOXYSILYL.

57 1) Procédé de préparation d'un composé ayant un
groupement alkoxysilyl de formule:



dans laquelle X représente -O- ou -NR⁺⁺- avec R⁺⁺ = H
ou C_{>1}-C_{>4} alkyle; R^{>1} est un radical de 1 à 20 atomes de
carbone; R^{>2} et R^{>3} sont un radical C_{>1}-C_{>4} alkyle; p est un
nombre entier égal à 0, 1 ou 2;

comprenant une réaction de métathèse croisée en pré-
sence (i) d'un composé ayant un groupement de type
acrylate et de formule: -X(C=O)-CH=CH₂, (ii) d'un silane α-
oléfinique de formule:

H₂C=C(R^{>1})Si(R^{>2})_p(OR^{>3})_(3-p)
et (iii) catalyseur de métathèse choisi parmi les cataly-
seurs de GRUBBS et de HOVEYDA-GRUBBS de 2^{ème} gé-
nération (HG2).

2) Composé ayant ledit groupement alkoxysilyl, obtenu
par le procédé 1).



PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES A GROUPEMENT ALKOXSILYL

5

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de composés à groupement alkoxysilyl, notamment à groupement terminal alkoxysilyl, et plus particulièrement de polymères à groupement terminal alkoxysilyl. Elle concerne également les nouveaux composés ainsi préparés.

10 Les polymères et autres composés à groupements terminaux alkoxysilyl sont bien connus dans le domaine des adhésifs et mastics.

En effet, les compositions adhésives qui comprennent un tel polymère en combinaison avec un catalyseur et éventuellement une charge, peuvent être appliquées en couche fine sur au moins un de deux substrats à assembler.

15 Un polymère à groupements terminaux alkoxysilyl réagit, à température ambiante, par réticulation en présence d'eau (en provenance du milieu ambiant et/ou des substrats), ce qui conduit à la formation d'un joint adhésif cohésif assurant la solidité de l'assemblage de ces deux substrats. Ce joint adhésif est principalement constitué dudit polymère réticulé en un réseau tridimensionnel qui est formé par les chaînes polymériques reliées entre elles par des
20 liaisons de type siloxane. La réticulation peut avoir lieu avant ou après la mise en contact des deux substrats et l'application, le cas échéant, d'une pression au niveau de leur surface de tangence.

Des composés à groupements terminaux alkoxysilyl autres qu'un polymère peuvent être également utilisés dans le domaine des adhésifs et mastics en tant que promoteurs
25 d'adhésion, agent réticulant (en anglais "cross-linking agent") ou encore agent déshydratant (en anglais "water scavenger").

Des polyéthers à groupements terminaux alkoxysilyl sont largement disponibles dans le commerce, notamment auprès de la société KANEKA sous la dénomination de Polymères MS ou MS Polymers pour « Modified Silane Polymers » en anglais.

30 Un procédé bien connu pour préparer de tels polyéthers à groupements terminaux alkoxysilyl comprend la production d'un polyéther à groupements terminaux OH, la conversion desdits groupements en oléfine, et l'hydrosilylation des doubles liaisons allyliques terminales en présence d'un catalyseur au platine.

La demande WO 2009/106699 de BOSTIK décrit également un procédé de préparation d'un polyéther-polyuréthane à groupements terminaux alkoxy-silyl qui comprend la réaction d'un isocyanatosilane avec un polyéther-polyuréthane comprenant 2 groupes terminaux -OH.

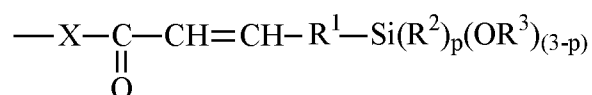
5 On connaît encore, notamment par la demande EP 2583988 de Bostik, un procédé de préparation d'un polyéther-polyuréthane à groupements terminaux alkoxy-silyl qui comprend la réaction d'un aminosilane avec un polyéther-polyuréthane comprenant 2 groupes terminaux -NCO.

10 Il est toutefois toujours souhaitable d'enrichir les voies d'accès aux composés à groupements terminaux alkoxy-silyl, et de mettre à la disposition du formulateur de compositions adhésives et de mastic, de nouveaux composés à groupements terminaux alkoxy-silyl pouvant être inclus dans lesdites compositions et susceptible d'améliorer les solutions aux nombreux problèmes pratiques de collage rencontrés par les utilisateurs finaux.

15 La présente invention a ainsi pour but de proposer un nouveau procédé de préparation de composés, notamment de polymères, ayant au moins un groupement alkoxy-silyl.

Elle a également pour but de proposer de nouveaux composés à groupements terminaux alkoxy-silyl obtenu par ledit procédé.

20 La présente invention concerne en premier lieu un procédé de préparation d'un composé (A) comprenant au moins un groupement F alkoxy-silyl de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

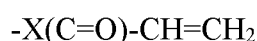
- 25 - X représente -O- ou le groupe -NR⁴- dans lequel R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R¹ est un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 9 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone ;
- 30 - R² représente un radical alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que, lorsqu'il y a plusieurs radicaux R², ces derniers soient identiques ou différents ;

- R^3 représente un radical alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que, lorsqu'il y a plusieurs radicaux R^3 , ces derniers soient identiques ou différents, et avec la possibilité, en outre, que deux groupements OR^3 puissent être engagés dans un même cycle ;

5 - p est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, de préférence égal à 0 ou 1 ; et

ledit procédé comprenant une réaction de métathèse croisée en présence :

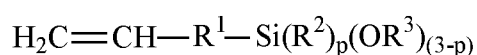
(i) d'un composé (B) comprenant au moins un groupement F' de type acrylate et de formule (I) :



10 (I)

dans laquelle X est tel que défini ci-dessus ;

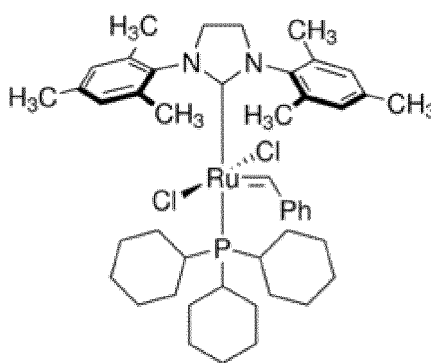
(ii) d'un silane α -oléfinique (C) de formule (II) :



15 (II) ;

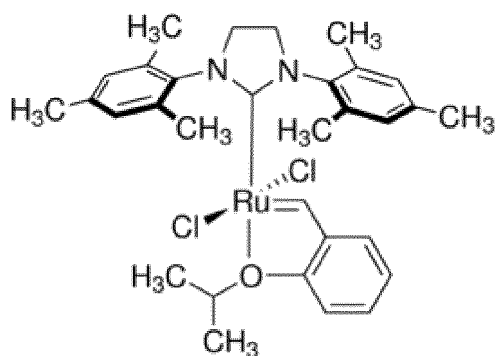
dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis ci-dessus ; et

(iii) d'un catalyseur de métathèse (D) choisi parmi le catalyseur de GRUBBS de 2^{ème} génération (G2) de formule :



20

et le catalyseur de HOVEYDA-GRUBBS de 2^{ème} génération (HG2) de formule :



Il a en effet été trouvé que ledit procédé permet de convertir le groupement F' de type acrylate du composé (B) en un groupement F alkoxysilyl de formule (I) avec un taux élevé de conversion, généralement supérieur à 70%.

5

Les lettres utilisées pour nommer les radicaux et groupes génériques qui apparaissent dans les différentes formules ci-dessus conservent, dans le présent texte, la même définition que donnée ci-dessus, en l'absence d'indication contraire.

10 **I - Composé polymère (A) et polymère précurseur (B) correspondant :**

Selon un 1^{er} mode de réalisation, le composé (A) est un polymère dont la chaîne principale est choisie :

- lorsque X est $-O-$, parmi un polyéther, un polyester, un polyène, un poly(meth)acrylate ou un polyuréthane; et

15 - lorsque X est le groupe $-NR^4-$, parmi un polyéther, un polyène, un poly(meth)acrylate ou un polyuréthane ;

et qui comprend au moins un groupement F de formule (I), de préférence terminal, préférentiellement au moins 2 groupements terminaux F de formule (I) et, encore plus préférentiellement 2 groupements terminaux F de formule (I).

20 Ledit polymère (A) est alors avantageusement obtenu à partir d'un polymère (B) dont la chaîne principale est identique à celle du polymère (A) et qui comprend au moins un groupement F' de formule (I'), de préférence terminal, préférentiellement au moins 2 groupements F' de formule (I') et, encore plus préférentiellement 2 groupements terminaux F' de formule (I').

25 On entend par polymère un composé dont la chaîne principale est constituée par la répétition d'au moins 2 unités monomères (ou unités de répétition) et dont la masse molaire, mesurée par exemple par RMN ou spectrométrie de masse, est comprise entre 1000 et 50000

g/mole. On entend par groupement terminal un groupement situé à l'une des extrémités de la chaîne principale.

Le polymère à groupement terminal alkoxysilyl (A), ainsi que le polymère précurseur (B), présente une masse molaire moyenne allant de 1000 à 50000 g/mol, de préférence de 1000 à 40000 g/mol, et de préférence encore de 1000 à 30000 g/mol. La masse molaire moyenne des polymères peut être mesurée par des méthodes bien connues de l'homme du métier, par exemple par RMN, spectrométrie de masse et chromatographie d'exclusion stérique en utilisant des étalons de type polystyrène.

Lorsque la chaîne principale des polymères (B) et (A) est constituée par un polyuréthane, ce dernier est avantageusement choisi parmi un polyéther-polyuréthane, un polyester-polyuréthane, un polyéther-polyester-polyuréthane, un polyène-polyuréthane, un polyéther-polyène-polyuréthane ou un poly(meth)acrylate-polyuréthane.

1. Préparation d'un polymère (B) comprenant au moins 1 groupement terminal acrylate (F' de formule (I')) dans laquelle X est -O- :

1.1. Préparation dudit polymère (B) dont la chaîne principale est choisie parmi un polyéther, un polyester, un polyène ou un poly(meth)acrylate :

Ledit polymère (B) est préparé par réaction d'au moins un polyol qui est choisi parmi :

- un polyéther polyol (de préférence un polyéther diol ou triol) ;
- un polyester polyol (de préférence un polyester diol) ;
- un polyène polyol (de préférence un polyène diol) ; ou
- un poly(meth)acrylate polyol (de préférence un poly(meth)acrylate diol) ;

avec soit le chlorure de l'acide acrylique, soit l'anhydride acrylique soit encore un isocyanatoalkylacrylate dans des quantités telles que le rapport molaire respectif $\text{OH}/\text{-C(=O)Cl}$, $\text{OH}/\text{[-C(=O)-]}_2\text{-O-}$ ou encore OH/NCO est inférieur ou égal à 1, de préférence va de 0,90 à 1,00, de manière davantage préférée de 0,95 à 1,00, et encore plus préférentiellement est égal à 1.

Il est fait référence pour une description de cette réaction à la demande de brevet EP 0992480 de UCB et la demande de brevet US 6602963 de MERCK. L'isocyanatoalkylacrylate est décrit plus loin dans le présent au paragraphe 1.2.2.

Le(s) polyol(s) utilisé(s) pour la préparation dudit polymère (B) peu(ven)t être choisi(s) parmi ceux dont la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) va de 1000 à 40 000

g/mol, de préférence de 1000 à 30 000 g/mol, et encore plus préférentiellement de 1000 à 22 000 g/mol.

De préférence, leur fonctionnalité hydroxyle va de 1 à 6, préférentiellement de 2 à 3. La fonctionnalité hydroxyle est le nombre moyen de fonction hydroxyle par mole de polyol.

5 Dans le cas d'une fonctionnalité hydroxyle égale à 2, les groupes $-OH$ sont préférentiellement situés aux 2 extrémités de la chaîne principale du polymère.

De préférence, le(s) polyol(s) utilisable(s) selon l'invention présente(nt) un indice hydroxyle (IOH) (moyen) allant de 1 à 337 milligrammes de KOH par gramme de polyol (mg KOH/g), de préférence de 2 à 337 mg KOH/g, de préférence encore de 3 à 337 mg KOH/g.

10 Selon un mode de réalisation particulier, l'indice hydroxyle de polyol(s) présentant une fonctionnalité hydroxyle de 2 va de 2 à 112 mg KOH/g, de préférence de 3 à 112 mg KOH/g, de préférence encore de 5 à 112 mg KOH/g.

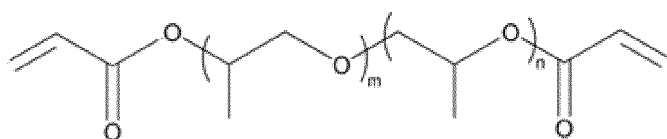
15 Selon un mode de réalisation particulier, l'indice hydroxyle de polyol(s) présentant une fonctionnalité hydroxyle de 3 va de 4 à 168 mg KOH/g, de préférence 5 à 168 mg KOH/g, de préférence encore de 7 à 168 mg KOH/g.

L'indice hydroxyle (IOH) d'un polyol est le nombre de moles de fonctions $-OH$ présentes pour 1 gramme dudit polyol, exprimé sous la forme du nombre équivalent de milligrammes de KOH mesuré expérimentalement pour neutraliser l'acide acétique qui se combine à 1 gramme dudit polyol par une réaction d'acétylation.

20 Le(s) polyol(s) utilisable(s) peu(ven)t être choisi(s) parmi les polyols aromatiques, les polyols aliphatiques, les polyols arylaliphatiques et les mélanges de ces composés.

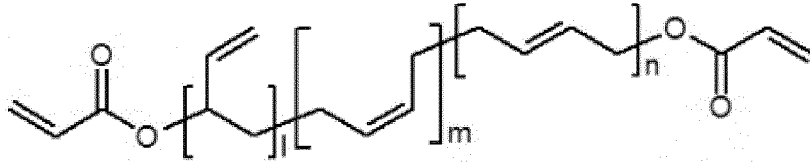
25 Des polymères (B) comprenant au moins 2 groupements terminaux acrylates et dont la chaîne principale est choisie parmi un polyéther, un polyester, un polyène ou un poly(méth)acrylate sont également disponibles commercialement.

On peut citer par exemple les poly(propylène) glycols diacrylate liquides ayant une masse moléculaire en nombre (M_n) de 1 000 à 4 000 g/mol disponibles chez ADVANCED ORGANIC SYNTHESIS de formule suivante :



30 On peut également citer comme polyesters diacrylate les CN2203 ($M_n = 3400$ g/mol) et CN2505 ($M_n = 1\ 000$ g/mol) disponibles chez SARTOMER.

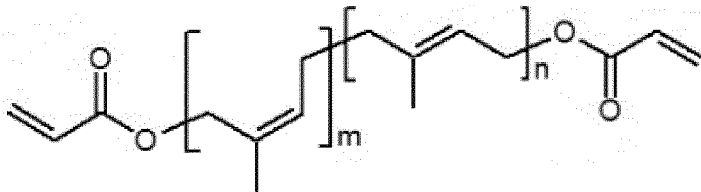
On peut également citer les poly(butadiène) diacrylates liquides insaturés de masse moléculaire en nombre (M_n) allant de 1400 à 3000 g/mol disponibles chez OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY ou SAN ESTERS sous les références commerciales BAC-15 et BAC-45 et de formule suivante :



5

ainsi que les équivalents poly(butadiène) diacrylates saturés disponibles chez SARTOMER.

On peut également citer par exemple les poly(isoprène) diacrylates liquides insaturés de formule suivante :



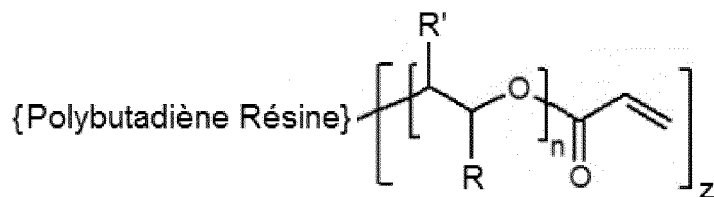
10

dans laquelle m et n sont des entiers tels que la masse moléculaire en nombre va de 1000 à 10000 g/mole, préférentiellement de 1000 à 5000 g/mole ;

ainsi que les équivalents poly(isoprène) diacrylate saturés disponibles commercialement chez OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY sous la référence commerciale SPIDA.

15

On peut également citer les dérivés alcoxylés de poly(butadiène) diacrylates décrit dans la demande WO 2007,090,634 de CRAY VALLEY de formule :



dans laquelle R = H, Me, Et, Bu ou Phenyl, R' = H ou Me, n = 1 à 100 et z = 1 à 3.

Parmi les polyoléfines diols saturées ou insaturées pouvant être utilisées pour la synthèse, on peut enfin citer les références commerciales POYL BD, POLY IP et EPOL de chez IDEMITSU KOSAN.

20

1.1.1. Polyester polyols :

Selon l'invention, le(s) polyester polyol(s) peut(vent) avoir une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1 000 g/mol à 10 000 g/mol, de préférence de 1 000 g/mol à 6 000 g/mol.

5 Les polyester polyols peuvent être choisis parmi les polyester diols et les polyester triols, et de préférence parmi les polyester diols.

Parmi les polyester polyols, on peut par exemple citer :

- les polyesters polyols d'origine naturelle tel que l'huile de ricin ;
- les polyesters polyols résultant de la polycondensation :

10 - d'un ou plusieurs polyols aliphatiques (linéaires, ramifiés ou cycliques) ou aromatiques tels que par exemple le monoéthylène glycol, le diéthylène glycol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le butènediol, le 1,6-hexanediol, le cyclohexane diméthanol, le tricyclodécane diméthanol, le néopentyl glycol, le cyclohexane diméthanol, le glycérol, le triméthylolpropane, le 1,2,6-hexanetriol, le sucrose, le glucose, le
15 sorbitol, le pentaérythritol, le mannitol, la N-méthyl-diéthanolamine, la triéthanolamine, un alcool gras dimère, un alcool gras trimère et leurs mélanges, avec

- un ou plusieurs acide polycarboxylique ou son dérivé ester ou anhydride tel que l'acide 1,6-hexanedioïque (acide adipique), l'acide dodécanedioïque, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide adipique, l'acide 1,18-octadécanedioïque, l'acide phtalique, l'acide
20 isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide succinique, un acide gras dimère, un acide gras trimère et les mélanges de ces acides, un anhydride insaturé tel que par exemple l'anhydride maléique ou phtalique, ou une lactone telle que par exemple la caprolactone.

- les estolides polyols résultant de la polycondensation d'un ou plusieurs hydroxyacides, tel que l'acide ricinoléique, sur un diol (on peut par exemple citer les
25 « POLYCIN® D-1000 » et « POLYCIN® D-2000 » disponibles chez VERTELLUS).

Les polyester polyols suscités peuvent être préparés de manière conventionnelle, et sont pour la plupart disponibles commercialement.

Parmi les polyesters polyols, on peut par exemple citer les produits suivants de fonctionnalité hydroxyle égale à 2 :

30 - le « TONE® 0240 » (commercialisé par UNION CARBIDE) qui est une polycaprolactone de masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 2000 g/mol, et un point de fusion de 50°C environ,

- le « DYNACOLL® 7381 » (comercialisé par EVONIK) de masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 3500 g/mol, et ayant un point de fusion de 65°C environ,

- le « DYNACOLL® 7360 » (commercialisé par EVONIK) qui résulte de la condensation de l'acide adipique avec l'hexanediol, et a une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 3500 g/mol, et un point de fusion de 55°C environ,

5 - le « DYNACOLL® 7330 » (commercialisé par EVONIK) de masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 3500 g/mol, et ayant un point de fusion de 85°C environ,

- le « DYNACOLL® 7363 » (commercialisé par EVONIK) qui résulte également de la condensation de l'acide adipique avec l'hexanediol, et a une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 5500 g/mol, et un point de fusion de 57°C environ,

10 - le « DYNACOLL® 7250 » (commercialisé par EVONIK) : polyester polyol ayant une viscosité de 180 Pa.s à 23°C, une masse moléculaire moyenne en nombre Mn égale à 5 500 g/mol, et une T_g égale à -50°C,

- le « KURARAY® P-6010 » (commercialisé par KURARAY) : polyester polyol ayant une viscosité de 68 Pa.s à 23°C, une masse moléculaire moyenne en nombre Mn égale à 6 000 g/mol, et une T_g égale à -64°C,

15 - le « KURARAY® P-10010 » (commercialisé par KURARAY) : polyester polyol ayant une viscosité de 687 Pa.s à 23°C, et une masse moléculaire moyenne en nombre Mn égale à 10 000 g/mol,

- le « REALKYD® XTR 10410 » (commercialisé par la société CRAY VALLEY) : polyester polyol ayant de masse moléculaire moyenne en nombre Mn voisine de 1000 g/mol et dont l'indice hydroxyle va de 108 à 116 mg KOH/g. Il s'agit d'un produit issu de la condensation d'acide adipique, de diéthylèneglycol et de monoéthylèneglycol,

20 - le « DEKATOL® 3008 » (commercialisé par la société BOSTIK) de masse molaire moyenne en nombre Mn voisine de 1060 g/mol et dont l'indice hydroxyle va de 102 à 112 mg KOH/g. Il s'agit d'un produit issu de la condensation d'acide adipique, de diéthylèneglycol et
25 de monoéthylèneglycol.

1.1.2. Polyéther polyols :

Selon l'invention, le(s) polyéther polyol(s) peut(vent) avoir une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1000 à 30 000 g/mol, de préférence de 1000 à 20 000 g/mol.

30 Le(s) polyéther polyol(s) utilisable(s) selon l'invention est (sont) de préférence choisi(s) parmi les polyoxyalkylène polyols, dont la partie alkylène, linéaire ou ramifiée, comprend de 1 à 4 atomes de carbone, plus préférentiellement de 2 à 3 atomes de carbone.

Plus préférentiellement, le(s) polyéther polyol(s) utilisable(s) selon l'invention est (sont) de préférence choisi(s) parmi les polyoxyalkylène diols ou polyoxyalkylène triols, dont

la partie alkylène, linéaire ou ramifiée, comprend de 1 à 4 atomes de carbone, plus préférentiellement de 2 à 3 atomes de carbone.

A titre d'exemple de polyoxyalkylène diols ou triols utilisables selon l'invention, on peut citer :

- 5 - les polyoxypropylène diols ou triols (aussi désignés par polypropylène glycol (PPG) diols ou triols) ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 1000 à 18 000 g/mol ;
- les polyoxyéthylène diols ou triols (aussi désignés par polyéthylène glycol (PEG) diols ou triols) ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 1000 à 18 000
- 10 g/mol;
- et leurs mélanges.

Les polyéther polyols suscités peuvent être préparés de manière conventionnelle, et sont largement disponibles dans le commerce. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de l'oxyde d'alkylène correspondant en présence d'un catalyseur basique (par exemple de la

15 potasse) ou d'un catalyseur à base d'un double complexe métal-cyanure.

A titre d'exemple de polyéther diol, on peut citer les polyoxypropylène diols commercialisés sous la dénomination « ACCLAIM® 2220, 4200, 8200, 12200 et 18200 » par la société COVESTRO, de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 2 000 à 22 000 g/mol et dont l'indice hydroxyle va de 5 à 58 mg KOH/g.

20 A titre d'exemple de polyéther triol, on peut citer le polyoxypropylène triol commercialisé sous la dénomination « VORANOL® CP3355 » par la société DOW, de masse moléculaire moyenne en nombre voisine de 3 554 g/mol.

1.1.3. Polyène polyols :

25 Le(s) polyène polyol(s) utilisable(s) selon l'invention peu(ven)t être choisi(s) de préférence parmi les polyènes comportant des groupes hydroxyles terminaux, et leurs dérivés correspondants hydrogénés ou époxydés. Lesdits polyènes peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1 000 à 10 000 g/mol, et préférentiellement de 1 000 à 5 000 g/mol.

30 De préférence, le(s) polyène polyol(s) utilisable(s) selon l'invention est (sont) choisi(s) parmi les polybutadiènes comportant des groupes hydroxyles terminaux, éventuellement hydrogénés ou époxydés. Préférentiellement, le(s) polyène polyol(s) utilisable(s) selon l'invention est (sont) choisi(s) parmi les homopolymères et copolymères de butadiène et

d'isoprène comportant des groupes hydroxyles terminaux, éventuellement hydrogénés ou époxydés.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « groupes hydroxyles terminaux » d'un polyène polyol, les groupes hydroxyles situés aux extrémités de la chaîne principale du polyène polyol.

Les dérivés hydrogénés mentionnés ci-dessus peuvent être obtenus par hydrogénation totale ou partielle des doubles liaisons d'un polydiène comportant des groupes hydroxyles terminaux, et sont donc saturé(s) ou insaturé(s).

Les dérivés époxydés mentionnés ci-dessus peuvent être obtenus par époxydation chimiosélective des doubles liaisons de la chaîne principale d'un polyène comportant des groupes hydroxyles terminaux, et comportent donc au moins un groupe époxy dans sa chaîne principale.

A titre d'exemples de polyène polyols, on peut citer les homopolymères de butadiène, saturés ou insaturés, comprenant des groupes hydroxyles terminaux, éventuellement époxydés, tels que par exemple ceux commercialisés sous la dénomination « POLY BD® ou KRASOL® » par la société CRAY VALLEY ou encore ceux commercialisés par la société IDEMITSU KOSAN.

A titre d'exemples de polyène polyols, on peut citer les homopolymères d'isoprène, saturés ou insaturés, comprenant des groupes hydroxyles terminaux, tels que par exemple ceux commercialisés sous la dénomination « POLY IPTM ou EPOLTM » par la société IDEMITSU KOSAN.

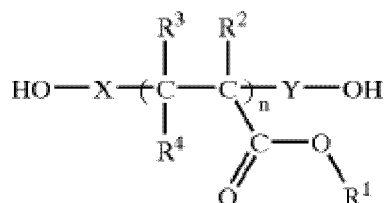
1.1.4. Poly(méth)acrylate polyols

Le(s) poly(méth)acrylate polyol(s), utilisables selon l'invention, peut(vent) avoir une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 1000 à 22 000 g/mol, de préférence de 1000 à 10 000 g/mol, et encore plus préférentiellement de 1 000 à 6 000 g/mol.

Le(s) poly(méth)acrylate polyol(s) utilisable(s) selon l'invention est (sont) de préférence choisi(s) parmi les homopolymères, copolymères et terpolymères de monomère(s) acrylate(s) et/ou méthacrylate(s).

Plus préférentiellement, le(s) poly(méth)acrylate polyol(s) utilisable(s) selon l'invention est (sont) de préférence choisi(s) parmi les poly(méth)acrylates diols et poly(méth)acrylates triols (téléchéliques).

A titre d'exemple de poly(méth)acrylate polyols pouvant être utilisées pour la synthèse dudit polymère (B), on peut citer par exemple les poly(méth)acrylate diols de formule suivante :



5 qui est décrite, avec les radicaux génériques correspondants, dans la demande de brevet US 6,943,213 de ACUSHNET. De tels poly(méth)acrylate diols sont disponibles sous les références commerciales TEGO® DIOL MD-1000, BD-1000, BD-2000 et OD-2000 chez EVONIK TEGO CHEMIE.

10

1.2. Préparation d'un polymère (B) comprenant au moins 2 groupements terminaux acrylates (F' de formule (I') dans laquelle X est –O–), et dont la chaîne principale est un polyuréthane :

Ledit polyuréthane (B) peut être obtenu par la réaction :

- 15 - selon une 1^{ère} variante de réalisation 1.2.1., d'un polyuréthane comprenant au moins deux fonctions terminales -OH avec au moins le chlorure de l'acide acrylique ; ou bien
- selon une 2^{ème} variante de réalisation 1.2.2., d'un polyuréthane comprenant au moins deux fonctions terminales -OH avec au moins un isocyanatoalkylacrylate ; ou bien
- 20 - selon une 3^{ème} variante de réalisation 1.2.3., d'un polyuréthane comprenant au moins deux fonctions terminales –NCO avec au moins un ester hydroxylé de l'acide acrylique.

Variante de réalisation 1.2.1. :

Selon la variante de réalisation 1.2.1., le polyuréthane (B) est préparé selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

- 25 - E_{1.2.1.1}) la préparation d'un polyuréthane à terminaisons OH par une réaction de polyaddition :
- a) d'au moins un polyisocyanate, de préférence choisi parmi les diisocyanates et leurs mélanges ;

30

b) avec au moins un polyol, de préférence choisi parmi les polyester polyols, les polyéther polyols, les polyène polyols, les poly(meth)acrylate polyols et leurs mélanges, dans des quantités telles que le rapport molaire NCO/OH (r1) est strictement inférieur à 1, de préférence va de 0,2 à 0,8, et préférentiellement va de 0,3 à 0,5 ; et

- E_{1.2.1.2}) la réaction du produit formé à l'issue de l'étape E_{1.2.1.1}) avec le chlorure de l'acide acrylique, dans des quantités telles que le rapport molaire (r2) OH/-C(=O)Cl est inférieur ou égal à 1, de préférence va de 0,90 à 1,00, de manière davantage préférée de 0,95 à 1,00, et encore plus préférentiellement est égal à 1.

Le rapport molaire (r1) : NCO/OH correspond au rapport molaire du nombre de groupes isocyanates (NCO) sur le nombre de groupes hydroxyles (OH) portés par l'ensemble des polyisocyanate(s) et polyol(s) présents dans le milieu réactionnel de l'étape E_{1.2.1.1}).

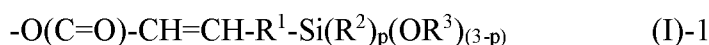
Le rapport molaire (r2) : OH/-C(=O)Cl correspond au rapport molaire du nombre de groupes hydroxyles (OH) sur le nombre de groupes -C(=O)-Cl (chlorure d'acide) portés respectivement par l'ensemble :

- des composés alcools (polyuréthane à terminaisons -OH obtenu à l'issue de l'étape E_{1.2.1.1}) et éventuellement le(s) polyols(s) non réagi(s) à l'issue de l'étape E_{1.2.1.1}), et
- du chlorure de l'acide acrylique présent dans le milieu réactionnel de l'étape E_{1.2.1.2}).

Conformément à ladite variante, le groupement F' du polyuréthane (B) obtenu répond alors à la formule (I')-1 :



et le groupement F du polyuréthane (A) obtenu par le procédé selon l'invention répond à la formule (I)-1 :



Variante de réalisation 1.2.2. :

Selon la variante de réalisation 1.2.2., le polyuréthane (B) peut être obtenu par la réaction d'un polyuréthane comprenant au moins deux fonctions terminales –OH avec au moins un isocyanatoalkylacrylate. De préférence, ledit polyuréthane (B) est préparé par un procédé comprenant les étapes suivantes :

- E_{1.2.2.¹}) la préparation d'un polyuréthane à terminaisons OH par une réaction de polyaddition :

(a) d'au moins un polyisocyanate, de préférence choisi parmi les diisocyanates et leurs mélanges ;

(b) avec au moins un polyol, de préférence choisi parmi les polyester polyols, les polyéther polyols, les polyène polyols, les poly(meth)acrylate polyols et leurs mélanges ;

dans des quantités telles que le rapport molaire NCO/OH (r1) est strictement inférieur à 1, de préférence va de 0,2 à 0,8, et préférentiellement va de 0,3 à 0,5;

et

- E_{1.2.2.²}) la réaction du produit formé à l'issue de l'étape E_{1.2.2.¹}) avec au moins un isocyanatoalkylacrylate, dans des quantités telles que le rapport molaire OH/NCO (r3) est inférieur ou égal à 1, de préférence va de 0,90 à 1,00, de manière davantage préférée de 0,95 à 1,00, et encore plus préférentiellement est égal à 1.

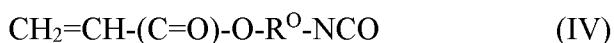
Le rapport molaire (r1) : NCO/OH correspond au rapport molaire du nombre de groupes isocyanates (NCO) sur le nombre de groupes hydroxyles (OH) portés par l'ensemble des polyisocyanate(s) et polyol(s) présents dans le milieu réactionnel de l'étape E_{1.2.2.¹}).

Le rapport molaire (r3) OH/NCO correspond au rapport molaire du nombre de groupes hydroxyles (OH) sur le nombre de groupes isocyanates (NCO) portés, respectivement, par l'ensemble :

- des composés alcools (polyuréthane à terminaisons –OH obtenu à l'issue de l'étape E_{1.2.2.¹}) et éventuellement le(s) polyols(s) non réagi(s) à l'issue de l'étape E_{1.2.2.¹}), et

- de l'isocyanatoalkylacrylate présent dans le milieu réactionnel de l'étape E_{1.2.2.²}).

L'isocyanatoalkylacrylate mis en œuvre dans la préparation du polyuréthane (B) selon la variante de réalisation 1.2.2. peut être, selon une variante davantage préférée, représenté par la formule (IV) suivante :

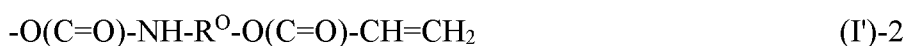


dans laquelle R^{O} représente un radical hydrocarboné divalent linéaire ou ramifié, aliphatique ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant de préférence de 2 à 24 atomes de carbone, et étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes (tel que par exemple N, O, S, et en particulier O).

Les isocyanatoacrylates de formule (IV) peuvent notamment être obtenus selon l'un des modes opératoires décrits dans la demande de brevet JP 6025476 de SHOWA DENKO à partir d'aminoalcools, d'uréthanes cycliques et d'acrylate de méthyle sans utilisation de phosgène.

Parmi les isocyanatoacrylates de formule (IV), on peut citer par exemple le 2-isocyanatoéthyl acrylate (numéro CAS : 13641-96-8) disponible chez SHOWA DENKO EUROPE.

Conformément à ladite variante, le groupement F' du polyuréthane obtenu répond alors à la formule (I')-2 :



et le groupement F du polyuréthane (A) obtenu par le procédé selon l'invention répond à la formule (I)-2 :



Selon un mode de réalisation préféré, R^{O} représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, aliphatique ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, de préférence de 2 à 18, préférentiellement de 2 à 14, encore plus préférentiellement de 2 à 10, et avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.

Variante de réalisation 1.2.3. :

Selon la variante de réalisation 1.2.3., le polyuréthane (B) peut être obtenu par la réaction d'un polyuréthane comprenant au moins deux fonctions terminales $-\text{NCO}$ avec au moins un ester hydroxylé de l'acide acrylique. De préférence, ledit polyuréthane (B) est préparé par un procédé comprenant les étapes suivantes :

- E_{1.2.3.1}) la préparation d'un polyuréthane à terminaisons NCO par une réaction de polyaddition :

(a) d'au moins un polyisocyanate, de préférence choisi parmi les diisocyanates et leurs mélanges ;

5 (b) avec au moins un polyol, de préférence choisi parmi les polyester polyols, les polyéther polyols, les polyène polyols, les poly(meth)acrylate polyols et leurs mélanges ;

dans des quantités telles que le rapport molaire NCO/OH (r₄) est strictement supérieur à 1, de préférence va de 1,3 à 2,0, et préférentiellement va de 1,5 à 1,7 ;

10 et

- E_{1.2.3.2}) la réaction du produit formé à l'issue de l'étape E_{1.2.3.1}) avec au moins un ester hydroxylé de l'acide acrylique, dans des quantités telles que le rapport molaire OH/NCO (r₅) est inférieur ou égal à 1, de préférence va de 0,90 à 1,00, de manière davantage préférée de 0,95 à 1,00, et encore plus préférentiellement est égal à 1.

15

Le rapport molaire (r₄) NCO/OH correspond au rapport molaire du nombre de groupes isocyanates (NCO) sur le nombre de groupes hydroxyles (OH) portés, respectivement, par l'ensemble des polyisocyanate(s) et polyol(s) présents dans le milieu réactionnel de l'étape E_{1.2.3.1}).

20 Lorsque le polyuréthane à terminaisons NCO est obtenu lors de l'étape E_{1.2.3.1}) à partir d'un mélange de polyisocyanates ou de plusieurs polyisocyanates ajoutés successivement, le calcul du rapport (r₄) tient compte d'une part des groupes NCO portés par l'ensemble du(des) polyisocyanate(s) présent(s) dans le milieu réactionnel de l'étape E_{1.2.3.1}), et d'autre part des groupes OH portés par le(s) polyol(s) présent(s) dans le milieu réactionnel de l'étape E_{1.2.3.1}).

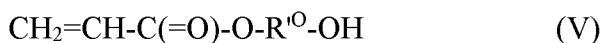
25 Le rapport molaire (r₅) OH/NCO correspond au rapport molaire du nombre de groupes hydroxyles (OH) sur le nombre de groupes isocyanates (NCO) portés respectivement :

- par l'ester hydroxylé de l'acide acrylique, et

- par les isocyanate(s) (s'agissant notamment du polyuréthane à terminaisons NCO et éventuellement de(s) polyisocyanate(s) non réagi(s) à l'issue de l'étape E_{1.2.3.1}))

30 présents dans le milieu réactionnel de l'étape E_{1.2.3.2}).

L'ester hydroxylé de l'acide acrylique mis en œuvre dans la préparation du polyuréthane (B) selon la variante de réalisation 1.2.3. peut être, selon une variante davantage préférée, représenté par la formule (V) suivante :



dans laquelle R^{10} représente un radical hydrocarboné divalent linéaire ou ramifié, aliphatique ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant de préférence de 2 à 24 atomes de carbone, et étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes (tel que par exemple N, O, S, et en particulier O) ou une fonction ester.

5 L'ester hydroxylé de formule (V) peut notamment être obtenu selon l'un des modes opératoires décrits dans la demande de brevet EP 1939231 de MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES par addition polymérisation d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou d'oxyde de butylène sur l'acide acrylique en présence d'un catalyseur de type phosphazénium.

10 Parmi les esters hydroxylés de l'acide acrylique de formule (V), on peut citer par exemple le 2-hydroxyéthyl acrylate (HEA), le 2-hydroxypropyl acrylate (HPA), le 4-hydroxybutyl acrylate (4-HBA), le 2-hydroxybutyl acrylate (HBA) (par exemple disponibles chez SARTOMER, COGNIS ou BASF), le polycaprolactone acrylate SR 495B (CAPA) disponible chez SARTOMER ou le hydroxyéthylcaprolactone acrylate (HECLA) disponible
15 chez BASF.

Parmi les dérivés éthoxylés et/ou propoxylés de l'acide acrylique de formule (V) susmentionnée, on peut citer par exemple le BLEMME[®] AP-150, le BLEMME[®] AP-200, le BLEMME[®] AP-400, le BLEMME[®] AP-550, le BLEMME[®] AP-800, le BLEMME[®] AP-1000, le BLEMME[®] AE-90, le BLEMME[®] AE-150, le BLEMME[®] AE-200, le
20 BLEMME[®] AE-350, le BLEMME[®] AE-400 disponibles chez NIPPON OIL & FATS CORPORATION, ou encore le SR 604 disponible chez SARTOMER.

Conformément à ladite variante, le groupement F' du polyuréthane (B) obtenu répond alors à la formule (I')-3 :

25



et le groupement F du polyuréthane (A) obtenu par le procédé selon l'invention répond à la formule (I)-3 :

30



Selon un mode de réalisation encore davantage préféré, R^{10} représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, aliphatique ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant

de 2 à 24 atomes de carbone, de préférence de 2 à 18, préférentiellement de 2 à 14, encore plus préférentiellement de 2 à 10, et avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.

1.2.4. Polyols mis en œuvre dans les variantes de réalisation 1.2.1., 1.2.2. et 1.2.3.:

5 Les polyols mis en œuvre pour la préparation d'un polyuréthane (B), conformément aux 3 variantes de réalisation 1.2.1, 1.2.2. et 1.2.3. du point 1.2., peuvent être choisis parmi ceux dont la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) va de 62 à 40 000 g/mol, de préférence de 200 à 30 000 g/mol, et encore plus préférentiellement de 400 à 22 000 g/mol.

De préférence, leur fonctionnalité hydroxyle va de 2 à 6, préférentiellement de 2 à 3.

10 La fonctionnalité hydroxyle est le nombre moyen de fonction hydroxyle par mole de polyol.

De préférence, les polyols utilisables selon l'invention présentent un indice hydroxyle (IOH) (moyen) allant de 2 à 1848 milligrammes de KOH par gramme de polyol (mg KOH/g), de préférence de 3 à 842 mg KOH/g, de préférence encore de 5 à 337 mg KOH/g.

15 Selon un mode de réalisation particulier, l'indice hydroxyle des polyols présentant une fonctionnalité hydroxyle de 3 va de 4 à 1828 mg KOH/g, de préférence 5 à 842 mg KOH/g, de préférence encore de 7 à 421 mg KOH/g.

Selon un mode de réalisation particulier, l'indice hydroxyle des polyols présentant une fonctionnalité hydroxyle de 2 va de 2 à 1810 mg KOH/g, de préférence de 3 à 561 mg KOH/g, de préférence encore de 5 à 281 mg KOH/g.

20 Les polyols utilisables peuvent être choisis parmi les polyols aromatiques, les polyols aliphatiques, les polyols arylaliphatiques et les mélanges de ces composés.

Les polyols utilisables peuvent être choisis parmi les polyéther polyols, les polyester polyols, les polyène polyols, les poly(meth)acrylates et leurs mélanges.

25 Les polyester polyols peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 200 g/mol à 10 000 g/mol, de préférence de 1 000 g/mol à 6 000 g/mol, et sont, s'agissant de leurs autres caractéristiques, tels que définis précédemment au point 1.1.1.

Le(s) polyéther polyol(s) peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 200 à 30 000 g/mol, et de préférence de 400 à 22 000 g/mol. Les autres caractéristiques desdits polyéther polyols sont tels que définis précédemment au point 1.1.2. Toutefois, à titre
30 d'exemple de polyoxyalkylène diols ou triols utilisables, on peut citer :

- les polyoxypropylène diols ou triols (aussi désignés par polypropylène glycol (PPG) diols ou triols ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 400 à 22 000 g/mol.

- les polyoxyéthylène diols ou triols (aussi désignés par polyéthylène glycol (PEG) diols ou triols) ayant une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 400 à 22 000 g/mol;

- et leurs mélanges.

5 A titre d'exemple de polyéther diol disponible commercialement, on peut citer le polyoxypropylène diol commercialisé sous la dénomination « VORANOL® P 400 » par la société DOW de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) voisine de 400 g/mol et dont l'indice hydroxyle va de 250 à 270 mg KOH/g. On peut également citer les polyoxypropylène diols commercialisés sous la dénomination « ACCLAIM® 2220, 4200, 8200, 12200 et 18200
10 » par la société COVESTRO, de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 2 000 à 22 000 g/mol et dont l'indice hydroxyle va de 5 à 58 mg KOH/g.

A titre d'exemple de polyéther triol disponible commercialement, on peut citer également le polyoxypropylène triol commercialisé sous la dénomination « VORANOL® CP 450 » par la société DOW, de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) voisine de 450
15 g/mol et dont l'indice hydroxyle va de 370 à 396 mg KOH/g. On peut également citer le polyoxypropylène triol commercialisé sous la dénomination « ACCLAIM® 3300 » par la société COVESTRO, de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) voisine de 2922 g/mol g/mol et dont l'indice hydroxyle va de 56,2 à 59,0 mg KOH/g

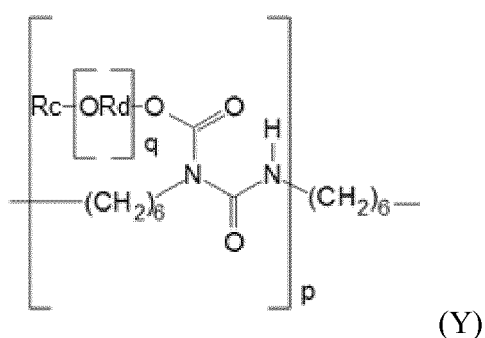
Les polyène polyols utilisables pour la préparation d'un polyuréthane (B) peuvent être
20 choisis de préférence parmi les polyènes comportant des groupes hydroxyles terminaux, et leurs dérivés correspondants hydrogénés ou époxydés lesquels peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 500 à 10 000 g/mol, et préférentiellement de 1 000 à 5 000 g/mol. Il est fait référence, pour leurs autres caractéristiques, au point 1.1.3.

Les poly(méth)acrylate polyols utilisables pour la préparation d'un polyuréthane (B)
25 peuvent avoir une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 200 à 22 000 g/mol, de préférence de 400 à 10 000 g/mol, et encore plus préférentiellement de 1 000 à 6 000 g/mol. Il est également fait référence, pour leurs autres caractéristiques, au point 1.1.4.

1.2.5. Polyisocyanates mis en œuvre dans les variantes de réalisation 1.2.1., 1.2.2. et 1.2.3. :

30 Les polyisocyanates mis en œuvre dans lesdites variantes peuvent être ajoutés séquentiellement ou mis à réagir sous la forme de mélange, dans les étapes E_{1.2.1.}¹⁾, E_{1.2.2.}¹⁾ ou E_{1.2.3.}¹⁾.

Selon un mode de réalisation, le(s) polyisocyanate(s) utilisable(s) sont des diisocyanate(s), de préférence choisi dans le groupe constitué de l'isophorone diisocyanate (IPDI), de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI), de l'heptane diisocyanate, de l'octane diisocyanate, du nonane diisocyanate, du décane diisocyanate, de l'undécane diisocyanate, du
 5 dodécane diisocyanate, du 4,4'-méthylènebis(cyclohexylisocyanate) (4,4'-HMDI), du norbornane diisocyanate, du norbornène diisocyanate, du 1,4-cyclohexane diisocyanate (CHDI), du méthylcyclohexane diisocyanate, de l'éthylcyclohexane diisocyanate, du propylcyclohexane diisocyanate, du méthyl-diéthylcyclohexane diisocyanate, du cyclohexane diméthylène diisocyanate, du 1,5-diisocyanato-2-méthylpentane (MPDI), du 1,6-diisocyanato-
 10 2,4,4-triméthylhexane, du 1,6-diisocyanato-2,2,4-triméthylhexane (TMDI), du 4-isocyanatométhyl-1,8-octane diisocyanate (TIN), du (2,5)-bis(isocyanatométhyl)bicyclo[2.2.1]heptane (2,5-NBDI), du (2,6)-bis(isocyanatométhyl)bicyclo[2.2.1]heptane (2,6-NBDI), du 1,3-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane (1,3-H6-XDI), du 1,4-bis(isocyanatométhyl)-cyclohexane
 15 (1,4-H6-XDI), du xylène-diisocyanate (XDI) (en particulier le m-xylène diisocyanate (m-XDI)), du toluène diisocyanate (en particulier le 2,4-toluène diisocyanate (2,4-TDI) et/ou le 2,6-toluène diisocyanate (2,6-TDI)), du diphenylméthane diisocyanate (en particulier le 4,4'-diphenylméthane diisocyanate (4,4'-MDI) et/ou le 2,4'-diphenylméthane diisocyanate (2,4'-MDI)), du tétraméthylxylène diisocyanate (TMXDI) (en particulier le tétraméthyl
 20 (méta)xylène diisocyanate), d'un allophanate de HDI ayant par exemple la formule (Y) suivante :



dans laquelle p est un nombre entier allant de 1 à 2, q est un nombre entier allant de 0
 25 à 9, et de préférence 2 à 5, Rc représente une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique, linéaire ou ramifiée, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 6 à 14 atomes de carbone, Rd représente un groupe divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 4 atomes de carbones, et de préférence un groupe divalent propylène.

De préférence, l'allophanate de formule (Y) susmentionnée est tel que p, q, R_c et R_d sont choisis tel que le dérivé d'allophanate de HDI ci-dessus comprend une teneur en groupe isocyanate NCO allant de 12 à 14% en poids par rapport au poids dudit dérivé.

5 **2. Préparation d'un polymère (B) comprenant au moins 1 groupement terminal acrylamide (F' de formule (I') dans laquelle X est le groupe -NR⁴-) :**

2.1. Préparation dudit polymère (B) dont la chaîne principale est un polyéther, un polyène ou un poly(méth)acrylate :

10 Ledit polymère (B) est préparé par réaction d'au moins une polyéther amine ou une polyéther polyamine (de préférence une polyéther diamine), une polyène amine ou une polyène polyamine (de préférence une polyoléfine diamine), ou encore une poly(méth)acrylate polyamine (de préférence une poly(méth)acrylate diamine) avec le chlorure de l'acide acrylique tel que décrit dans la demande EP 0405464 de AJINOMOTO dans des quantités telles que le
15 rapport molaire NHR⁴/-C(=O)Cl est inférieur ou égal à 1, de préférence va de 0,90 à 1,00, de manière davantage préférée de 0,95 à 1,00, et encore plus préférentiellement est égal à 1.

Conformément à ladite variante, le groupement F' du polymère (B) obtenu répond alors à la formule (I')-4 :



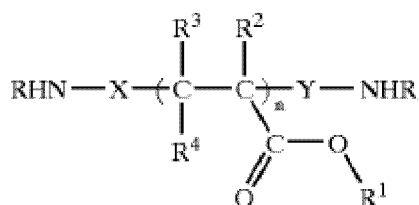
et le groupement F du polymère (A) obtenu par le procédé selon l'invention répond à la formule (I)-4 :



30 Parmi les polyéther amines et polyéther polyamines pouvant être utilisées pour la synthèse dudit polymère (B), on peut citer par exemple les références commerciales JEFFAMINE M-1000, M-2005, M-2070, D-2000, D-4000, ED-2003, T-3000, T-5000 et SD-2001 de chez HUNTSMAN.

Parmi les polyoléfines diamines pouvant être également utilisées pour la synthèse dudit polymère (B), on peut également citer les poly(butadiène) diamines décrit dans les demandes de brevet EP 1314744 et EP 1439194 de CRAY VALLEY et la demande de brevet US 4,658,062 de ATLANTIC RICHFIELD.

Parmi les poly(méth)acrylate diamines de structure pouvant être utilisés pour la synthèse dudit polymères (B), on peut également citer par exemple les poly(méth)acrylates diamines décrites de structure suivante :



5 décrites dans la demande de brevet US 6,943,213 de ACUSHNET.

2.2. Préparation d'un polymère (B) comprenant au moins 2 groupements terminaux acrylamide (F' de formule (I') dans laquelle X est le groupe -NR⁴-), et dont la chaîne principale est un polyuréthane :

Ledit polyuréthane (B) peut être obtenu par réaction d'un polyuréthane comprenant au moins deux fonctions terminales -NCO avec au moins une amide hydroxylée de l'acide acrylique. De préférence ledit polyuréthane (B) est préparé par un procédé comprenant les

15 étapes suivantes :

- E_{2.2}¹) la préparation d'un polyuréthane à terminaisons NCO par une réaction de polyaddition :

(a) d'au moins un polyisocyanate, de préférence choisi parmi les diisocyanates et leurs mélanges ;

(b) avec au moins un polyol, de préférence choisi parmi les polyester polyols, les polyéther polyols, les polyène polyols, les poly(méth)acrylate polyols et leurs mélanges ;

dans des quantités telles que le rapport molaire NCO/OH (r₄) est strictement supérieur à 1, de préférence va de 1,3 à 2,0, et préférentiellement va de 1,5 à 1,7 ;

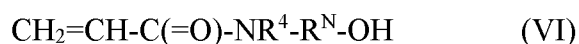
et

- E_{2.2}²) la réaction du produit formé à l'issue de l'étape E_{2.2}¹) avec au moins une amide hydroxylée de l'acide acrylique, dans des quantités telles que le rapport molaire OH/NCO (r₅) est inférieur ou égal à 1, de préférence va de 0,90 à 1,00, de manière davantage préférée de 0,95 à 1,00, et encore plus préférentiellement est égal à 1.

Les rapports molaires (r4) NCO/OH et (r5) OH/NCO sont tels que définis précédemment pour la variante de réalisation 1.2.3., *mutatis mutandis*.

Les polyester polyols, les polyéther polyols, les polyène polyols, les poly(meth)acrylate polyols et les polyisocyanates, mis en œuvre dans l'étape E_{2.2}¹) sont tels que
5 définis ci-dessus, respectivement, aux points 1.2.4. et 1.2.5.

L'amide hydroxylée de l'acide acrylique mise en œuvre peut être, selon une variante davantage préférée, représenté par la formule (VI) suivante :

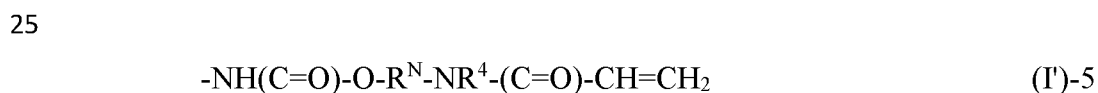


dans laquelle :

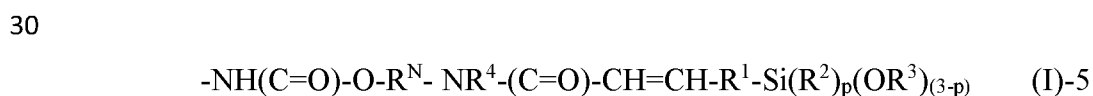
- 10 - R⁴ est tel que défini ci-dessus ; et
 - R^N représente un radical hydrocarboné divalent linéaire ou ramifié, aliphatique ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant de préférence de 2 à 24 atomes de carbone, et étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes (tel que par exemple N, O, S, et en particulier O) ou une fonction ester.

15 L'amide hydroxylée de l'acide acrylique de formule (VI) peut notamment être obtenue selon l'un des modes opératoires décrits dans la demande de brevet US 2593888 de ANILINE & FILM et la demande de brevet WO 2000/007002 de IVOCLAR VIVADENT par réaction du chlorure d'acryloyle avec un dérivé de type aminoalcool de formule R⁴-NH-R^N-OH. Parmi les amides hydroxylés de formule (VI), on peut citer par exemple la N-(2-hydroxyéthyl)-N-méthyl
20 acrylamide (CAS Number : 17225-73-9) et la N-(2-hydroxypropyl)-N-méthyl acrylamide (CAS Number : 1248069-14-8) disponible chez ALDLAB BUILDING BLOCKS et AURORA BUILDING BLOCKS.

Conformément à ladite variante 2.2., le groupement F' du polyuréthane (B) obtenu répond alors à la formule (I')-5 :



et le groupement F du polyuréthane (A) obtenu par le procédé selon l'invention répond à la formule (I)-5 :



Selon un mode de réalisation préféré, R^N représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, aliphatique ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 2 à 24 atomes de carbone, de préférence de 2 à 18, préférentiellement de 2 à 14, encore plus préférentiellement de 2 à 10, et avantageusement de 2 à 6 atomes de carbone.

5

3. Conditions réactionnelles générales des procédés de préparation des polymères (B) à groupement terminal acrylate ou acrylamide :

Les réactions de polyaddition des étapes $E_{1.2.1.1}$, $E_{1.2.2.1}$, $E_{1.2.3.1}$ et $E_{2.2.1}$ comprises dans les procédés 1.2. et 2.2. de préparation d'un polyuréthane peuvent être mises en œuvre à une température de préférence inférieure à 95°C et/ou dans des conditions de préférence anhydres.

Lesdites réactions peuvent être mises en œuvre en présence ou non d'au moins un catalyseur de réaction. Le(s) catalyseur(s) de réaction utilisable(s) peu(ven)t être tout catalyseur connu de l'homme du métier pour catalyser la formation de polyuréthane par réaction d'au moins un polyisocyanate avec au moins un polyol. Une quantité allant jusqu'à 0,3% en poids de catalyseur(s) par rapport au poids du milieu réactionnel des étapes correspondantes peut être utilisée, de préférence de 0,02% à 0,2% en poids.

En présence d'ester d'acide acrylique, la réaction de transestérification du procédé 1.1. et de l'étape $E_{1.2.1.2}$ du procédé 1.2.1. peut être mise en œuvre à une température supérieure à 110°C, de préférence supérieure à 120°C. Parmi les esters d'acide acrylique, on peut par exemple citer l'acrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de pentyle.

En présence de chlorure d'acide acrylique, la réaction du procédé 1.1. et de l'étape $E_{1.2.1.2}$ du procédé 1.2.1. peut être mise en œuvre à une température de préférence inférieure à 95°C, dans des conditions de préférence anhydres.

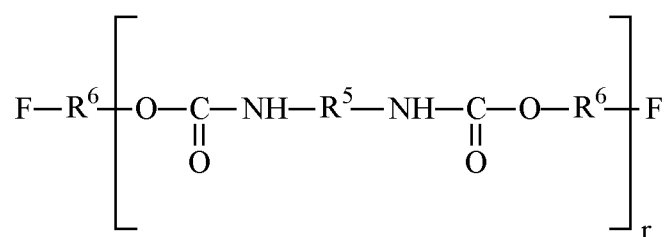
En présence d'ester(s) hydroxylé(s) de l'acide acrylique, ou d'amide(s) hydroxylée(s) de l'acide acrylique, la réaction des étapes $E_{1.2.3.2}$ et $E_{2.2.2}$ peut être mise en œuvre à une température de préférence inférieure à 95°C, dans des conditions de préférence anhydres.

Les esters hydroxylés de l'acide acrylique peuvent être mis en œuvre soit purs, soit sous la forme d'un mélange de différents esters hydroxylés de l'acide acrylique ayant un indice hydroxyle moyen dudit mélange allant de 9 à 483 mg KOH/g dudit mélange.

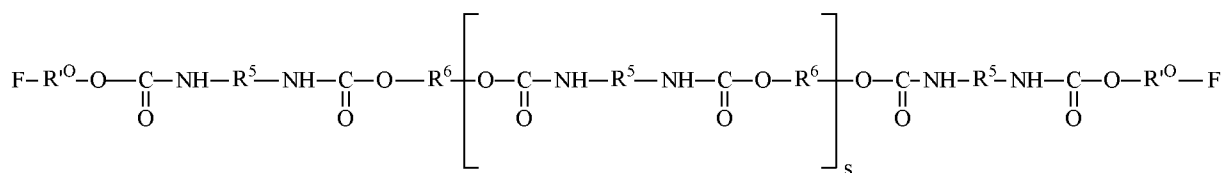
Les amides hydroxylés de l'acide acrylique peuvent être mis en œuvre soit purs, soit sous la forme d'un mélange de différentes amides hydroxylées de l'acide acrylique ayant un indice hydroxyle moyen dudit mélange allant de 9 à 487 mg KOH/g dudit mélange.

Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré du procédé selon l'invention, le polymère (A) et le polymère précurseur (B) ont pour chaîne principale un polyuréthane et comprennent 2 groupements terminaux, respectivement F de formule (I) et F' de formule (I'), dans lesquelles X représente –O–.

Selon une variante particulièrement avantageuse de ce dernier mode de réalisation, ledit polyuréthane (A) répond à l'une des formules (VII) ou (VIII) :

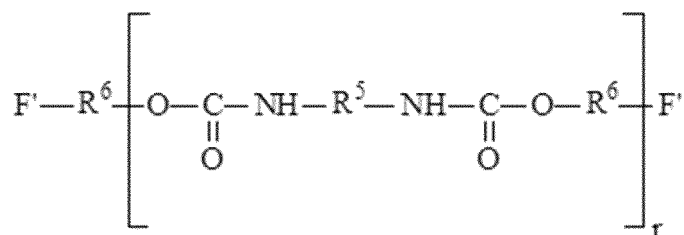


(VII)

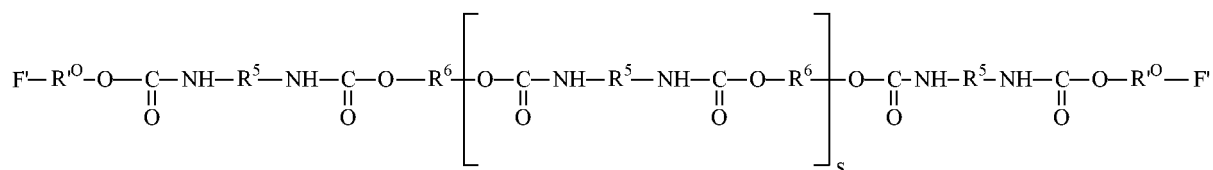


(VIII)

et ledit polyuréthane précurseur (B) répond, respectivement, à l'une des formules (VII') ou (VIII') suivante :



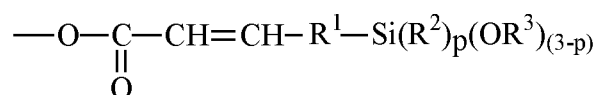
(VII')



(VIII')

dans lesquelles :

- F est le groupement alkoxysilyl de formule (I)-1 :



(I)-1

- F' est le groupement acrylate ;

5 - R⁵ représente un radical divalent hydrocarboné comprenant de 5 à 15 atomes de carbone qui peut être aromatique ou aliphatique, linéaire, ramifié ou cyclique ;

- R⁶ représente un radical divalent hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène ;

10 - R⁰ représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, aliphatique ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone ;

- r est un entier supérieur ou égal à 0 ;

- s est un entier supérieur strictement à 0.

Dans les formules (VII), (VIII), (VII') ou (VIII') définies ci-dessus, lorsque le radical R⁶ comprend un ou des atomes d'oxygène, ledit ou lesdits atomes d'oxygène ne sont pas présents en bout de chaîne. Autrement dit, les valences libres du radical divalent R⁶ liées aux atomes d'oxygène voisin du polymère (B), proviennent chacune d'un atome de carbone. Ainsi, la chaîne principale du radical R⁶ est terminée par un atome de carbone à chacune des deux extrémités, ledit atome de carbone présentant alors une valence libre.

20 Selon un mode de réalisation, R⁵ est choisi parmi l'un des radicaux divalents suivants dont les formules ci-dessous font apparaître les 2 valences libres :

a) le radical divalent dérivé de l'isophorone diisocyanate (IPDI) :

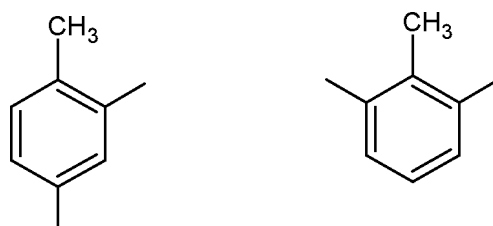


b) le radical divalent dérivé du dicyclohexylmethane diisocyanate (H12MDI)



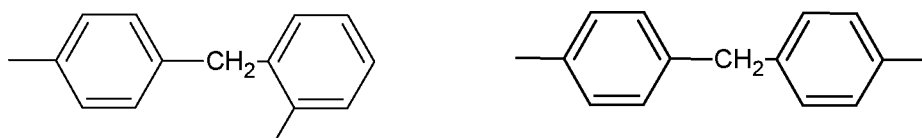
c) le radical divalent dérivé du toluène diisocyanate (TDI)

5



d) les radicaux divalents dérivés des isomères 4,4' et 2,4' - du diphenylmethane diisocyanate (MDI)

10

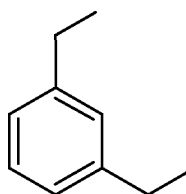


e) le radical divalent dérivé de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI)
 $-(CH_2)_6-$

15

f) le radical divalent dérivé du m-xylylène diisocyanate (m-XDI)

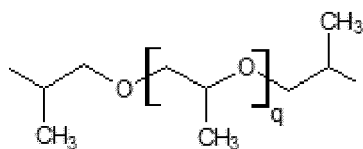
20



25

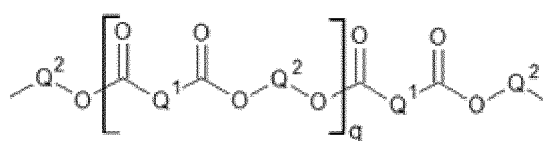
Selon un autre mode de réalisation, R^6 est choisi parmi les radicaux divalents suivants dont les formules ci-dessous font apparaître les 2 valences libres dans lesquelles q représente un entier tel que la masse moléculaire en nombre du radical R^6 va de 200 g/mol à 30 000 g/mol, de préférence de 400 g/mol à 22 000 g/mol :

- dérivé d'un polypropylène glycol de formule :



30

- dérivé d'un polyester diol de formule :

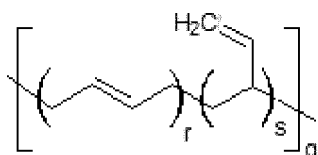


dans laquelle :

Q^1 représente un radical hydrocarboné divalent issu d'un acide dicarboxylique aliphatique, linéaire, ramifié, cyclique ou polycyclique, saturé ou insaturé, aromatique ou alkyl aromatique par remplacement de chacun des deux groupes carboxyles $-COOH$ par une valence libre, ledit acide ayant un indice d'acide IA allant de 120 à 1247 mg KOH/g ; et comprenant éventuellement au moins un hétéroatome (tel que par exemple N, O, S, et en particulier O et S).

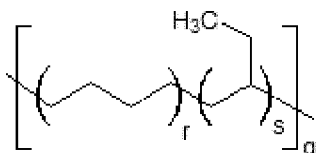
Q^2 représente un radical hydrocarboné divalent issu d'un diol aliphatique, linéaire, ramifié, cyclique ou polycyclique, saturé ou insaturé, aromatique ou alkyl aromatique, par remplacement de chacun des deux groupes hydroxyles par une valence libre, ledit diol ayant un indice d'hydroxyle IOH allant de 120 à 1808 mg KOH/g ; et comprenant éventuellement au moins un hétéroatome (tel que par exemple N, O, S, et en particulier O et N) ;

- dérivé d'un polybutadiène diol de formule :

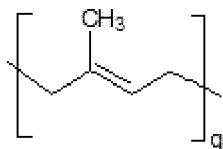


dans laquelle s représente le nombre de motifs de répétition vinyl-1,2 présent à moins de 5 % molaire dans la chaîne polybutadiène, ledit pourcentage étant exprimé sur la base du nombre total de moles de motifs constitutifs de la chaîne, et encore plus préférentiellement moins de 2 %.

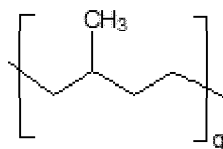
- dérivé d'un polybutadiène diol hydrogéné de formule :



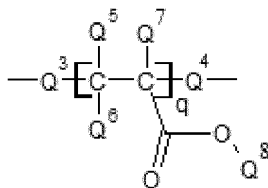
- dérivé d'un polyisoprène diol formule :



- dérivé d'un polyisoprène diol hydrogéné de formule :



- dérivé d'un poly(méth)acrylate diol de formule :



5

dans laquelle :

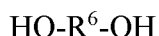
Q^3 et Q^4 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent alkyl linéaire ou ramifié, aryl, mercaptoalkyl, éther, ester, carbonate ou acrylate, présentant de préférence de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 8 atomes de carbone,

Q^5 , Q^6 et Q^7 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire, cyclique, alicyclique, hétérocyclique, halogéné ou dialkylaminoalkyle présentant de préférence de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 8 atomes de carbone.

Q^8 représente un radical alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, cyclique, alicyclique présentant de préférence de 1 à 22 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 8 atomes de carbone, et comprenant éventuellement au moins un hétéroatome (tel que par exemple N, O, S, et en particulier O et N).

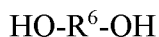
20

Le polymère (B) de formule (VII') dans laquelle r est nul est obtenu à partir du diol de formule :



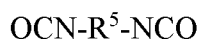
dans laquelle R^6 est tel que défini ci-dessus ;
selon le procédé 1.1. décrit précédemment.

Le polymère (B) de formule (VII') dans laquelle r est non nul est obtenu à partir du diol de formule :



dans laquelle R^6 est tel que défini ci-dessus ;

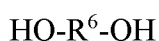
et du diisocyanate de formule :



dans laquelle R^5 est tel que défini ci-dessus

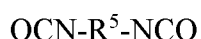
selon le procédé 1.2.1. décrit précédemment.

Le polymère (B) de formule (VIII') est obtenu à partir du diol de formule :



dans laquelle R^6 est tel que défini ci-dessus ;

et du diisocyanate de formule :



dans laquelle R^5 est tel que défini ci-dessus
selon le procédé 1.2.3. décrit précédemment.

II - Composé (A) autre qu'un polymère et composé précurseur (B)

5 correspondant:

Outre la préparation d'un composé (A) polymère conformément à la variante de réalisation préférée du procédé selon l'invention qui est décrite ci-dessus, la présente invention concerne également la préparation d'un composé (A) de masse molaire comprise entre 170 et 1000 g/mole et répondant à la formule (VI) :

10



dans laquelle :

15 - M est un radical hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé comprenant de 1 à 6 valences libres et ayant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes (tel que par exemple N, O, S, et en particulier O) ou une fonction ester ou une fonction uréthane ou une fonction urée ;

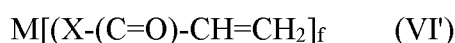
- X représente -O- ou le groupe -NR⁴- ;

- R¹, R², R³, R⁴ et p sont tels que définis précédemment ; et

20

- f est un entier allant de 1 à 6.

Ledit composé (A) est avantageusement obtenu, conformément au procédé selon l'invention, à partir d'un composé (B) de formule (VI') :



25

dans laquelle M est tel que défini dans la formule (VI).

Dans le cas où, conformément à une variante préférée, X représente -O-, le composé de formule (VI') peut être préparé à partir d'un monol ou à partir d'un polyol respectivement de masse molaire ou de masse moléculaire en nombre (Mn) allant de 32 à 828 g/mol et de formule:

30



par réaction avec le chlorure de l'acide acrylique ou avec un ester de l'acide acrylique, dans des quantités telles que le rapport molaire : OH/-C(=O)X' (avec X' représentant Cl ou O) est inférieur ou égal à 1, de préférence va de 0,90 à 1,00, et préférentiellement va de 0,95 à 1,00.

Un très grand nombre de composés comprenant une fonction acrylate sont également disponibles au plan commercial. On peut par exemple citer de manière non limitative :

- les acrylates monofonctionnels disponibles auprès de SARTOMER tel que le tertio-butyl cyclohexyl acrylate (SR217 ; 210 g/mol), le 2(2-ethoxyethoxy) ethyl acrylate (SR256 ; 188 g/mol), le tetrahydrofurfuryl acrylate (SR285 ; 156 g/mol), le lauryl acrylate (SR335 ; 240 g/mol), le 2-phenoxyethyl acrylate (SR339C ; 192 g/mol), l'isodecyl acrylate (SR395 ; 212 g/mol), le 3,3,5-triméthyl cyclohexyl acrylate (SR420 ; 195 g/mol), l'iso-octyl acrylate (SR440 ; 184 g/mol), l'octadecyl acrylate (SR484 ; 200 g/mol), le tridecyl acrylate (SR489 ; 255 g/mol), le polycaprolactone acrylate (SR495B ; 344 g/mol), le ethoxylated (4 OE) nonylphenol acrylate (SR504D ; 450 g/mol), l'isobornyl acrylate (SR506D ; 208 g/mol), le cyclic triméthylolpropane acrylate (SR531 ; 200 g/mol), le stearyl acrylate (SR586 ; 324 g/mol) et le ethoxylated (4 OE) lauryl acrylate (SR9075 ; 284 g/mol).

- les acrylates difonctionnels disponibles auprès de SARTOMER tel que le 1,6-hexanediol diacrylate (SR238 ; 226 g/mol), le tetraethylene glycol diacrylate (SR268G ; 320 g/mol), le triethylene glycol diacrylate (SR272 ; 258 g/mol), le tripropylene glycol diacrylate (SR306 ; 300 g/mol), le 3-méthyl-1,5-pentanediol diacrylate (SR341 ; 226 g/mol), le polyethylene glycol diacrylate (SR344 ; 508 g/mol), le ethoxylated (3 OE) bisphenol A diacrylate (SR349 ; 424 g/mol), le polyéthylene glycol diacrylate (SR610 ; 726 g/mol), le dipropylene glycol diacrylate (SR508 ; 252 g/mol), le ethoxylated (5 OE) hexanediol diacrylate (SR561 ; 446 g/mol), le 1,10-decanediol diacrylate (SR595 ; 282 g/mol), l'ester diol diacrylate (SR606A ; 312 g/mol), le tricyclodecanedimethanol diacrylate (SR833S ; 304 g/mol) et le propoxylated (2 OP) neopentyl glycol diacrylate (SR9003 ; 328 g/mol).

- les acrylates trifonctionnels disponibles auprès de SARTOMER tel que le triméthylolpropane triacrylate (SR351 ; 296 g/mol), le tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate triacrylate (SR368 ; 423 g/mol), le ethoxylated (3 OE) triméthylolpropane triacrylate (SR454 ; 428 g/mol), le propoxylated (3 OE) triméthylolpropane triacrylate (SR492 ; 470 g/mol), le ethoxylated (6 OE) triméthylolpropane triacrylate (SR499 ; 554 g/mol), le ethoxylated (9 OE) triméthylolpropane triacrylate (SR502 ; 692 g/mol), propoxylated (3 OE) glyceryl triacrylate (SR9020 ; 428 g/mol) et le ethoxylated (12 OE) glyceryl triacrylate (SR9046 ; 782 g/mol),

- les acrylates tétrafonctionnels disponibles auprès de SARTOMER tel que le pentaerythritol tetraacrylate (SR295 ; 352 g/mol) et le ditriméthylolpropane tetraacrylate (SR355 ; 482 g/mol) et le ethoxylated (4 OE) pentaerythritol tetraacrylate (SR494 ; 528 g/mol),

- les acrylates penta-fonctionnels disponibles auprès de SARTOMER tel que le dipentaerythritol pentaacrylate (SR399 ; 525 g/mol).

- les acrylates hexafonctionnels tel que le dipentaerythritol hexaacrylate dont la synthèse est décrite dans la demande de brevet CN 103,127,955 de BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY.

5 De la même manière, dans le cas où X représente $-NR^4-$, le composé (B) de formule (VI') peut être préparé à partir d'une monoamine ou à partir d'une polyamine respectivement de masse molaire ou de masse moléculaire en nombre (Mn) allant de 31 à 828 g/mol et de formule:



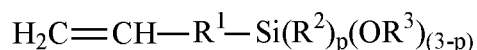
10 par réaction avec le chlorure de l'acide acrylique ou avec un ester de l'acide acrylique, dans des quantités telles que le rapport molaire : $OH/-C(=O)X'$ (avec X' représentant Cl ou O) est inférieur ou égal à 1, de préférence va de 0,90 à 1,00, et préférentiellement va de 0,95 à 1,00.

III - Description du silane α -oléfinique (C) de formule (II) :

15

La réaction de métathèse croisée est mise en œuvre, conformément au procédé de préparation selon l'invention, en présence du composé (B) décrit précédemment et du silane α -oléfinique (C) de formule (II) :

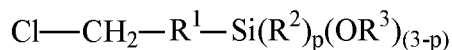
20



(II)

Ce composé (C) peut être obtenu selon le mode opératoire décrit dans la demande JP 1,158,482 de SHIN-ETSU CHEMICAL par deshydrochloration, en présence d'un diazabicycloalcène, d'un chloroalkylalkoxysilane de formule :

25



Ce précurseur chloroalkylalkoxysilane est obtenu classiquement par hydrosilylation d'un précurseur 1-chloroalcène oléfinique.

Selon un mode de réalisation préféré, le radical divalent R^1 est un radical de formule - $(CH_2)_n-$ dans laquelle n est un entier allant de 1 à 9.

30

De manière plus préférée, le silane α -oléfinique (C) est tel que R^1 est $-CH_2-$, et, de manière encore plus préférée, est l'allyl triméthoxysilane.

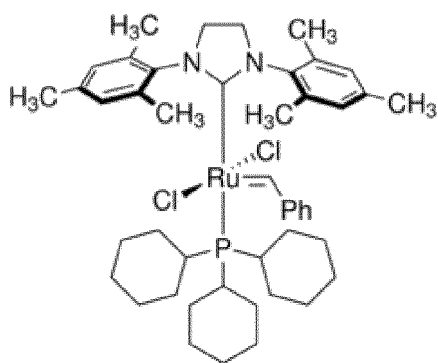
D'autres procédés d'obtention de tels composés silanes sont également décrit par exemple dans le brevet JPS 5751400 de SHIN-ETSU CHEMICAL, ou encore dans les

demandes de brevet JP 3128192 de SHIN-ETSU CHEMICAL et EP 1549657 de DOW CORNING qui décrivent plus spécifiquement l'obtention des composés (C) de type trialkoxysilane.

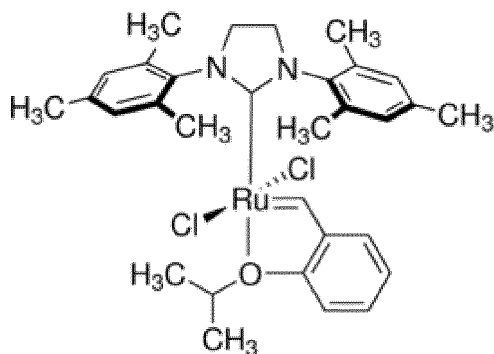
L'allyl triméthoxysilane est également disponible commercialement auprès des sociétés américaines SIGMA-ALDRICH et KINGSTON CHEMISTRY.

IV - Description du catalyseur de métathèse (D) :

Le catalyseur de métathèse (D) est choisi parmi le catalyseur de GRUBBS de 2^{ème} génération (G2) de formule :



et le catalyseur de HOVEYDA-GRUBBS de 2^{ème} génération (HG2) de formule :



La dénomination IUPAC de (G2) est le benzylidène [1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)-2-imidazolidinylidène] dichloro(tricyclohexylphosphine) ruthénium (de numéro CAS 246047-72-3). Ce catalyseur est disponible auprès de la société SIGMA-ALDRICH.

La dénomination IUPAC de (HG2) est le (1,3-Bis-(2,4,6-triméthylphényl)-2-imidazolidinylidène)dichloro(o-isopropoxyphénylméthylène) ruthénium (Numéro CAS : 301224-40-8). Ce catalyseur est disponible auprès de la société SIGMA-ALDRICH.

Selon une variante tout particulièrement préférée du procédé selon l'invention, le catalyseur de métathèse (D) est le catalyseur (HG2). On obtient alors avantageusement un taux de conversion du (ou des) groupements F' de type acrylate du composé (B) en un groupement F alkoxysilyl de formule (I) particulièrement élevé, allant de 90 à 100 %.

5

V - Conditions de mise en œuvre de la réaction de métathèse croisée :

La durée et la température de la réaction de métathèse croisée dépendent généralement de ses conditions de mise en œuvre, notamment de la nature du solvant utilisé, et en particulier du taux de charge catalytique. L'homme du métier est à même de les adapter en fonction des circonstances.

Ainsi, la réaction de métathèse croisée s'effectue avantageusement sous un léger courant d'azote ou d'argon (pour éliminer l'éthylène qui se forme) pendant une durée allant de 2 à 24 heures, de préférence de 3 à 8 heures, et à une température comprise dans un intervalle de 20 à 60 °C, de préférence de 30 à 40 °C.

Les quantités de silane α -oléfinique (C) et de composé (B) précurseur, mises en œuvre sont généralement telles que le rapport r^6 égal au rapport du nombre de moles dudit silane (C) au nombre de moles (ou équivalents molaires) de fonctions $H_2C=CH-C(O)X$ - du composé (B) est compris dans un intervalle allant de 1 à 1,20, de préférence allant de 1,05 à 1,18.

La quantité de catalyseur de métathèse (D) mise en œuvre est telle que le rapport r^7 égal au rapport du nombre de moles (ou équivalents molaires) de fonctions $H_2C=CH-C(O)X$ - du composé (B) au nombre de moles (ou équivalents molaires) du catalyseur (D) est compris dans un intervalle allant de 300 à 10 000, de préférence de 4 000 à 6 000. Le catalyseur peut être ajouté en une ou plusieurs fois.

On suit l'avancement de la réaction par $^1H/^{13}C$ RMN et plus particulièrement la disparition et la transformation de la fonction acrylate.

Le solvant mis en œuvre dans la réaction est généralement choisi dans le groupe formé par les solvants aqueux ou organiques typiquement utilisés dans les réactions de polymérisation et qui sont inertes dans les conditions de la polymérisation, tels que les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures chlorés, les éthers, les hydrocarbures aliphatiques, les alcools, l'eau ou leurs mélanges.

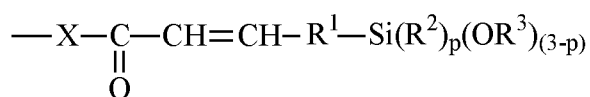
Un solvant préféré est choisi dans le groupe formé par le benzène, le toluène, le para-xylène, le chlorure de méthylène (ou dichlorométhane), le 1,2-dichloroéthane, le

dichlorobenzène, le chlorobenzène, le tétrahydrofurane, le diéthyl éther, le pentane, l'hexane, l'heptane, un mélange d'isoparaffines liquides (par exemple l'Isopar®), le méthanol, l'éthanol, l'eau ou leurs mélanges.

De façon encore plus préférée, le solvant est choisi dans le groupe formé par le benzène, le toluène, le paraxylène, le chlorure de méthylène, le 1,2-dichloroéthane, le dichlorobenzène, le chlorobenzène, le tétrahydrofurane, le diéthyl éther, le pentane, l'hexane, l'heptane, le méthanol, l'éthanol ou leurs mélanges.

De façon encore plus particulièrement préférée, le solvant est le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le toluène, l'heptane, ou un mélange de toluène et de 1,2-dichloroéthane.

La présente invention a également pour objet le composé (A) comprenant au moins un groupement F alkoxysilyl de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

- X représente -O- ou le groupe -NR⁴- dans lequel R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R¹ est un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 9 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone ;
- R² représente un radical alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que, lorsqu'il y a plusieurs radicaux R², ces derniers soient identiques ou différents ;
- R³ représente un radical alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que, lorsqu'il y a plusieurs radicaux R³, ces derniers soient identiques ou différents, et avec la possibilité, en outre, que deux groupements OR³ puissent être engagés dans un même cycle ;
- p est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, de préférence égal à 0 ou 1.

Le composé (A) peut être préparé au moyen du procédé objet de l'invention et décrit précédemment.

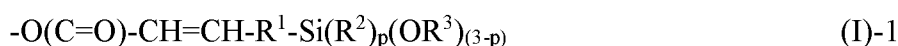
Selon une variante préférée, le composé (A) est susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini précédemment et objet de la présente invention.

Selon une variante particulièrement préférée, le composé (A) est un polymère dont la chaîne principale est choisie :

- 5 - lorsque X est -O-, parmi un polyéther, un polyester, un polyène, un poly(meth)acrylate ou un polyuréthane; et
- lorsque X est le groupe -NR⁴-, parmi un polyéther, un polyène, un poly(meth)acrylate ou un polyuréthane ;
- et qui comprend au moins un groupement F de formule (I), de préférence terminal, et, plus
- 10 préférentiellement 2 groupements terminaux F.

Selon un mode de réalisation préféré, le polymère (A) est tel que R¹ est un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 2 atomes de carbone. Ledit polymère présente alors avantageusement, lorsqu'il est inclus dans une composition adhésive, une réactivité améliorée, correspondant à un temps de réticulation à l'humidité réduit.

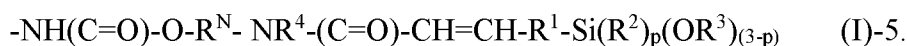
- 15 Selon un autre mode de réalisation préféré, le polymère (A) est un polyuréthane qui comprend au moins un groupement F, de préférence 2 groupements terminaux F répondant à l'une des formules suivantes :



20



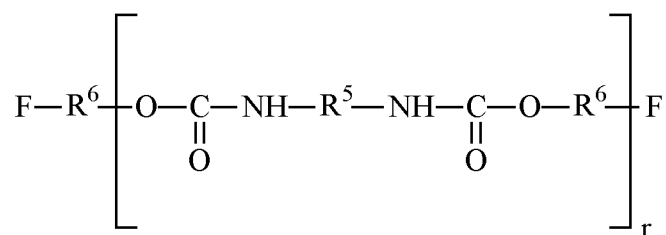
25



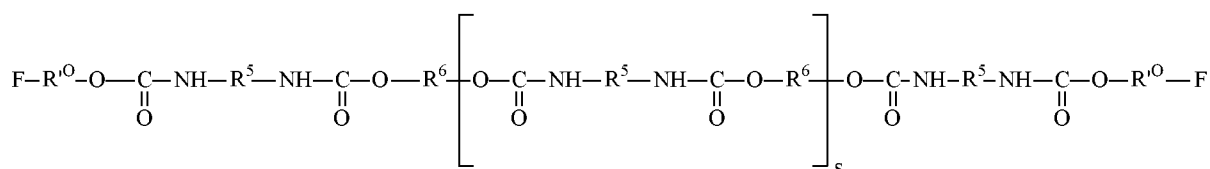
dans lesquelles R¹, R², R³, R⁴, R⁰, R⁰ et R^N sont tels que définis précédemment.

Le composé (A) répondant aux formules (I)-1, (I)-2, (I)-3 et (I)-5 ci-dessus peut être préparé conformément aux procédés décrits précédemment aux points 1.2. et 2.2.

- 30 Selon un mode de réalisation encore plus préféré, le polyuréthane (A) répond à l'une des formules (VII) ou (VIII) :



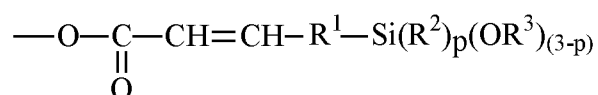
(VII)



(VIII)

dans lesquelles :

- F est le groupement alcoxysilyl de formule (I)-1 :



(I)-1

- 10 - R⁵ représente un radical divalent hydrocarboné comprenant de 5 à 15 atomes de carbone qui peut être aromatique ou aliphatique, linéaire, ramifié ou cyclique ;
- R⁶ représente un radical divalent hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène ;
- R¹⁰ est le radical tel que défini ci-dessus ;
- 15 - r est un entier supérieur ou égal à 0 ;
- s est un entier supérieur strictement à 0.

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention, et ne sauraient être interprétés pour en limiter la portée.

Exemple 1 : Métathèse croisée du tripropylène glycol diacrylate (composé (B)) en présence d'allyl triméthoxysilane (composé (C)) et du catalyseur HG2 (composé (D)) :

On utilise du tripropylène glycol diacrylate (masse molaire 300 g/mole, disponible commercialement sous la dénomination SR 306 de chez SARTOMER) et comme composé (C) l'allyl triméthoxysilane de formule suivante :



5 Le tripropylène glycol diacrylate (1,7 mmol) préalablement purifié sur silice neutre est introduit dans un ballon de 10 ml dans lequel a également été placé un barreau magnétique d'agitation revêtu de Téflon®.

L'allyl triméthoxysilane (4,0 mmol) est ensuite ajouté sous agitation dans le ballon par seringue sous atmosphère d'argon. Le rapport r^6 des réactifs, tel que défini précédemment, est
10 égal à 4,0 mmol divisé par (2 x 1,7 mmol), soit 1,17.

Puis, une solution de catalyseur HOVEYDA-GRUBBS (HG2) (0,57 μ mol ou 0,57.10⁻³ mmol) dans du CH₂Cl₂ sec (3 ml) est ensuite ajoutée en 3 fois à 40 minutes d'intervalle. Le rapport r^7 , tel que défini précédemment, est égal à (2x1,7 mmol) divisé par (0,57.10⁻³ mmol) soit 5965 .

15 Le ballon et son contenu sont mis sous argon puis immergés dans un bain d'huile à 40°C pendant 2 heures pour éliminer du milieu réactionnel l'éthylène qui est généré par la réaction de métathèse croisée. On porte ensuite le ballon et son contenu à 80°C sous pression réduite pendant 1 heure afin d'éliminer l'allyl triméthoxysilane en excès n'ayant pas réagi.

Au bout de 3 heures à compter de l'addition du catalyseur, le produit présent dans le
20 ballon est extrait après évaporation du solvant sous vide. Le produit est alors récupéré sous la forme d'un liquide incolore sans aucune purification, avec un rendement de 99 % en produit isolé (correspondant au mélange des composés disilylé et monosilylé) et un taux de conversion des fonctions acrylates de 92 %.

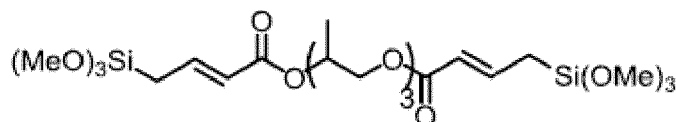
L'analyse par RMN ¹H/¹³C donne les résultats suivants :

25 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 293 K) δ (ppm) = 7.00 (dt, J = 15, 10 Hz, CH₂CH=CH, 1H), 5.79 (d, J = 15 Hz, CH₂CH=CH, 1H), 5.05 (bm, CH(CH₃)O(C=O), 1H), 4.06; 3.67 (bm, CH(CH₃)OCH₂CH(CH₃)O(C=O), 1H) overlapping with 4.06 (s, CH₂O(C=O), 2H), 4.00; 3.80 (bm, CH(CH₃)CH₂O(C=O), 1H), 3.55 (s, CH₃OSi, 18H), 3.53 (s, CH₂OCH(CH₃)CH₂O(C=O), 2H), 3.39 (m, CH₂CH(CH₃)O(C=O), 2H), 1.81 (dd, J = 8, 5 Hz, CH₂CH=CH, 2H), 1.22 (d, J = 6 Hz, CH(CH₃)O(C=O), 3H), 1.14 (bm, CH(CH₃)CH₂O(C=O), 3H), 1.09 (bm, CH(CH₃)OCH₂CH(CH₃)O(C=O), 3H).

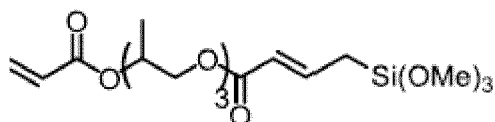
30

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ (ppm) = 166.3, 166.0, 144.8, 144.5, 121.7, 120.8, 76.0, 75.2, 73.6, 72.2, 69.5, 67.2, 53.6, 51.2, 21.2, 17.8, 16.9. FT-IR ν (cm^{-1}) = 2970 (C=C-H stretch, alkene), 1710 (C=O stretch, ester), 1640 (C=C stretch, alkene), 1070 (C-O stretch), 810 (=C-H bend, alkene), 770 (=C-H bend, alkene). ESI-MS $[\text{M}^+\text{Na}^-]$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{NaSi}_2$), $z = 1$,
 5 $m/z_{\text{calculated}} = 591.22635$, $m/z_{\text{experimental}} = 591.2267$.

Ces valeurs confirment la présence majoritaire du composé disilylé (A) de structure suivante :



10 et la présence minoritaire du composé monosilylé de structure suivante :



Exemple 2 : Métathèse croisée du tripropylène glycol diacrylate (composé (B)) en
 15 présence d'allyl triméthoxysilane (composé (C)) et du catalyseur G2 (composé (D)) :

On répète l'exemple 1 en remplaçant le catalyseur HG2 par le catalyseur G2.

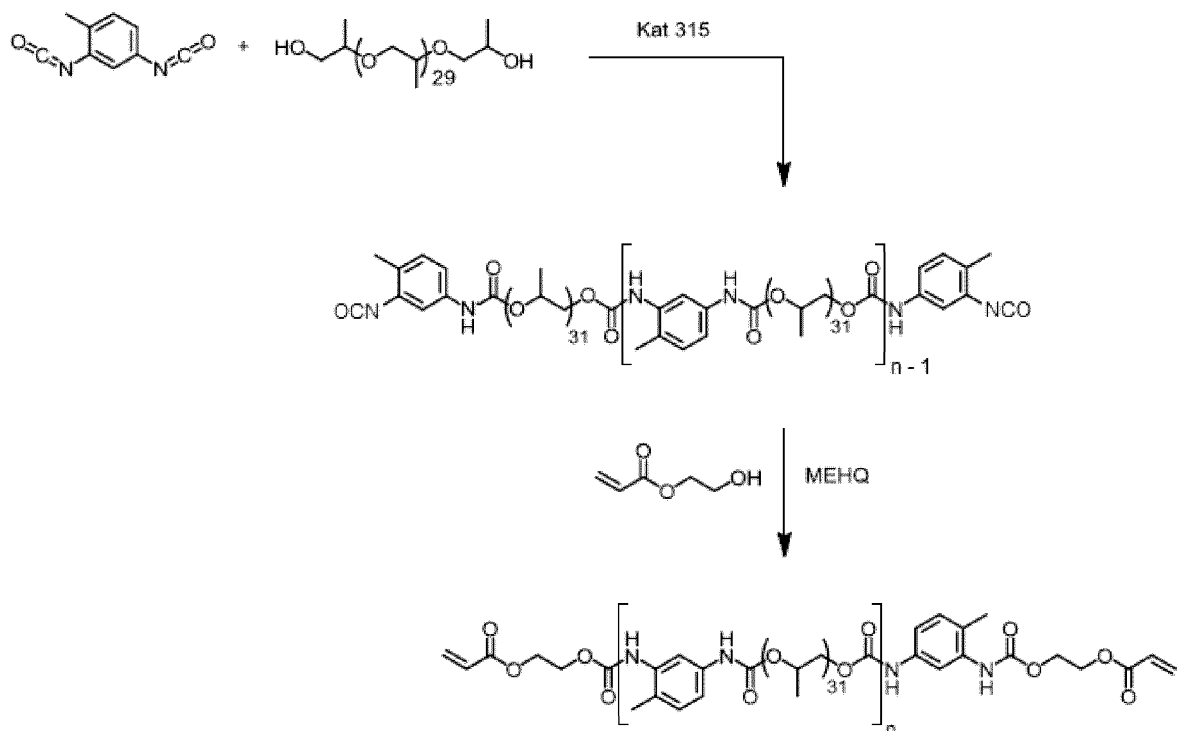
On obtient le même produit, avec un rendement de 95 % en produit isolé et un taux de conversion des fonctions acrylates de 70 %.

20

Exemple 3 : Métathèse croisée d'un polyuréthane diacrylate (polymère (B)) en présence d'allyl triméthoxysilane (composé (C)) et du catalyseur HG2 (composé (D)) :

Etape 1 : Synthèse du polyuréthane diacrylate :

25 On synthétise un polyuréthane diacrylate en 2 étapes selon le mode opératoire suivant :



Dans un réacteur de 2 litres, on introduit successivement 1163 g de polypropylène glycol (0,58 mole) de masse moléculaire en nombre (Mn) égale à 1 800 g/mol, 201 g de 2,4-toluène diisocyanate (1,15 mole), 1,4 g de catalyseur BORCHI® KAT 315 (disponible
5 commercialement chez BORCHERS).

On chauffe à 80°C jusqu'à consommation totale des fonctions –OH correspondant à l'obtention d'un polyuréthane terminé –NCO présentant un % NCO de 3,2 % en poids.

Puis on introduit dans le milieu réactionnel, 1,4 g de mono méthyl éther de l'hydroquinone (MEHQ – Inhibiteur de polymérisation) puis 132 g de 2-hydroxyéthyl acrylate
10 (1,02 mole) dans un rapport molaire stœchiométrique par rapport aux fonctions –NCO du polyuréthane terminé –NCO précédemment obtenu. On maintient à 80°C sous agitation jusqu'à disparition complète des fonctions –NCO en infra-rouge.

Etape 2 : Métathèse croisée du polyuréthane diacrylate :

15 On utilise le polyuréthane diacrylate de l'étape 1, et comme composé (C) l'allyl triméthoxysilane de formule suivante :



Le polyuréthane diacrylate (10,0 mmol) et du CH_2Cl_2 sec (17 ml) sont introduits dans un ballon de 50 ml dans lequel a également été placé un barreau magnétique d'agitation revêtu de Téflon®.

5 L'allyl triméthoxysilane (21,0 mmol) est ensuite ajouté sous agitation dans le ballon par seringue sous atmosphère d'argon. Le rapport r^6 des réactifs, tel que défini précédemment, est égal à 21,0 mmol divisé par ($2 \times 10,0$ mmol), soit 1,05.

Puis une solution de catalyseur HOVEYDA-GRUBBS (HG2) (0,05 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (3 ml) est ensuite ajoutée en 3 fois à 40 minutes d'intervalle. Le rapport r^7 , tel que défini précédemment, est égal à 20,0 mmol divisé par 0,05 mmol, soit 400.

10 Le ballon et son contenu sont mis sous argon puis immergé dans un bain d'huile à 40°C pendant 2 heures pour éliminer du milieu réactionnel l'éthylène généré par la métathèse croisée. On porte ensuite le ballon et son contenu à 80°C sous pression réduite pendant 1 heure afin d'éliminer l'allyl triméthoxysilane en excès n'ayant pas réagi.

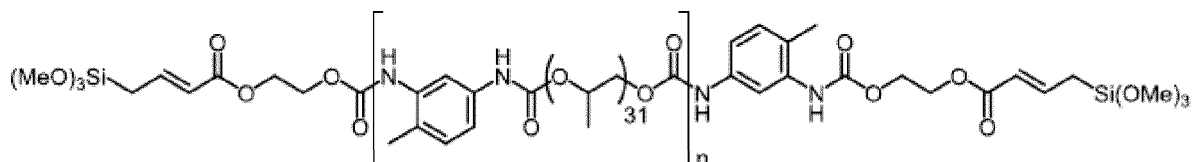
15 Au bout de 3 heures à compter de l'addition du catalyseur, le produit présent dans le ballon est extrait après évaporation du solvant sous vide. Le produit est alors récupéré sous la forme d'un liquide incolore sans aucune purification, avec un rendement de 99 % en produit isolé et un taux de conversion des fonctions acrylates de 96 %.

L'analyse par RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ donne les résultats suivants :

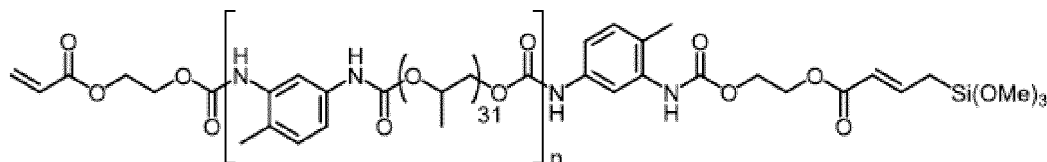
20 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ (ppm) = 7.67 (bs, $\text{C}(\text{NH})=\text{CH}=\text{C}(\text{NH})$, 1H), 7.41–7.22 (bs, NH , 1H), 7.13 (bd, $\text{CH}=\text{CH}=\text{C}(\text{NH})$, 1H), 6.95 (bd, $\text{CH}=\text{CH}=\text{C}(\text{NH})$, 1H), 6.95 (bd, $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 1H), 6.64 (bs, NH , 1H), 5.74 (bdd, $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 1H), 4.90 (bm, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})$), 4.27 (bs, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 4H), 3.60–3.37 (bm, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})$), 3.47 (s, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), 3.31 (bd, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})$), 2.09 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}=\text{C}(\text{NH})$, 3H),
25 1.74 (bd, $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 2H), 1.19 (bs, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})$), 1.03 (bs, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})$).

30 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3 , 293 K) δ (ppm) = 166.0, 153.1, 145.3, 137.0, 135.9, 130.5, 120.5, 114.5, 111.9, 175.0, 73.2, 70.3, 63.0, 62.1, 50.7, 17.1, 16.9. FT-IR ν (cm^{-1}) = 3300 (N–H stretch, amide), 2970 (C=C stretch), 1720 (C=O stretch, ester), 1080 (C–O stretch).

Ces valeurs confirment la présence majoritaire du composé disilylé de structure suivante :



et la présence minoritaire du composé monosilylé de structure suivante :

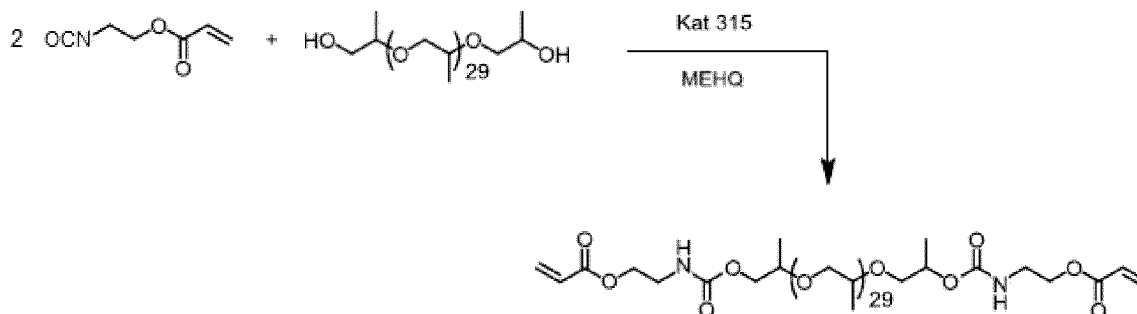


5

Exemple 4 : Métathèse croisée d'un polypropylène glycol diacrylate (polymère (B)) en présence d'allyl triméthoxysilane (composé (C)) et du catalyseur HG2 (composé (D)) :

Etape 1 : Synthèse du polypropylène glycol diacrylate :

10 On synthétise un polyuréthane diacrylate en une étape selon le mode opératoire suivant :



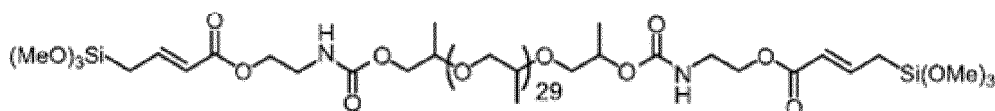
Dans un réacteur de 2 litres, on introduit successivement 1163 g de polypropylène glycol (0,58 mole) de masse moléculaire en nombre (Mn) égale à 1 800 g/mol, 164 g de 2-
15 isocyanatoéthyl acrylate (1,16 mole), 1,4 g de mono méthyl éther de l'hydroquinone (MEHQ – Inhibiteur de polymérisation) puis 1,4 g de catalyseur BORCHI® KAT 315 (disponible commercialement chez BORCHERS), on chauffe à 80°C jusqu'à la disparition complète des fonctions –NCO en infra-rouge.

20 Etape 2 : Métathèse croisée du polypropylène glycol diacrylate :

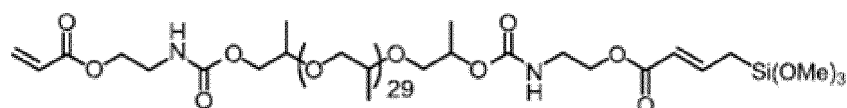
On répète l'étape 2 de l'exemple 3 en remplaçant le polyuréthane diacrylate par le polypropylène glycol diacrylate obtenu à l'étape 1.

On obtient un produit récupéré sous la forme d'un liquide incolore sans aucune purification, avec un rendement de 99 % en produit isolé et un taux de conversion des fonctions acrylates de 98 %.

L'analyse RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ confirme la présence majoritaire du composé disilylé de structure suivante :



et la présence minoritaire du produit monosilylé de structure suivante :



Exemple 5 : Métathèse croisée d'un polyisoprène diol diacrylate (polymère (B)) en présence d'allyl triméthoxysilane (composé (C)) et du catalyseur HG2 (composé (D)) :

On utilise le polyisoprène diol diacrylate saturé (PIPA disponible chez SAN ESTERS), et comme agent de transfert l'allyl triméthoxysilane de formule suivante :



Le polyisoprène diol diacrylate saturé (10,0 mmol) de masse moléculaire en nombre (M_n) égale à 2 700 g/mol et du CH_2Cl_2 sec (17 ml) sont introduits dans un ballon de 50 ml dans lequel a également été placé un barreau magnétique d'agitation revêtu de Téflon[®].

L'allyl triméthoxysilane (21,0 mmol) est ensuite ajouté sous agitation dans le ballon par seringue sous atmosphère d'argon. Le rapport r^6 des réactifs, tel que défini précédemment, est égal à 21 mmol divisé par (2 x 10,0 mmol), soit 1,05.

Puis une solution de catalyseur HOVEYDA-GRUBBS (HG2) (0,05 mmol) dans du CH_2Cl_2 sec (3 ml) est ensuite ajoutée en 3 fois à 40 minutes d'intervalle. Le rapport r^7 , tel que défini précédemment, est égal à 20,0 mmol divisé par 0,05 mmol, soit 400.

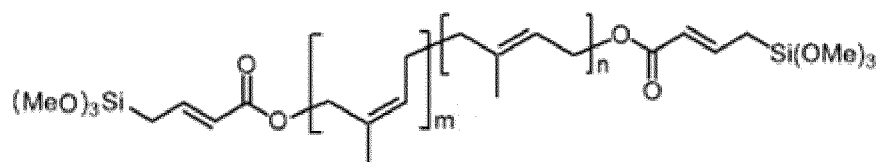
Le ballon et son contenu sont mis sous argon puis immergé dans un bain d'huile à 40°C pendant 2 heures pour éliminer du milieu réactionnel l'éthylène généré par la métathèse croisée. On porte ensuite le ballon et son contenu à 80°C sous pression réduite pendant 1 heure afin d'éliminer l'allyl triméthoxysilane en excès n'ayant pas réagi.

5

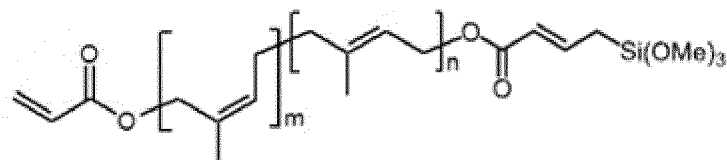
Au bout de 3 heures à compter de l'addition du catalyseur, le produit présent dans le ballon est extrait après évaporation du solvant sous vide. Le produit est alors récupéré sous la forme d'un liquide incolore sans aucune purification, avec un rendement de 99 % en produit isolé et un taux de conversion des fonctions acrylates de 96 %.

10

Comme pour les exemples précédents, l'analyse RM $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ confirme la présence majoritaire du composé disilylé de structure suivante :



et la présence minoritaire du produit composé de structure suivante :

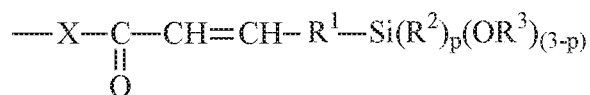


15

REVENDICATIONS

5

1. Procédé de préparation d'un composé (A) comprenant au moins un groupement F alkoxysilyl de formule (I) :



(I)

10

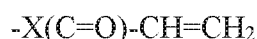
dans laquelle :

- X représente -O- ou le groupe -NR⁴- dans lequel R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R¹ est un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant
- 15 de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 9 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone ;
- R² représente un radical alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que, lorsqu'il y a plusieurs radicaux R², ces derniers soient identiques ou différents ;
- 20 - R³ représente un radical alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que, lorsqu'il y a plusieurs radicaux R³, ces derniers soient identiques ou différents, et avec la possibilité, en outre, que deux groupements OR³ puissent être engagés dans un même cycle ; et
- p est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, de préférence égal à 0 ou 1 ;

25

ledit procédé comprenant une réaction de métathèse croisée en présence :

(i) d'un composé (B) comprenant au moins un groupement F' de type acrylate et de formule (I') :

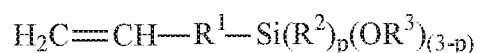


30

(I')

dans laquelle X est tel que défini ci-dessus ;

(ii) d'un silane α -oléfinique (C) de formule (II) :

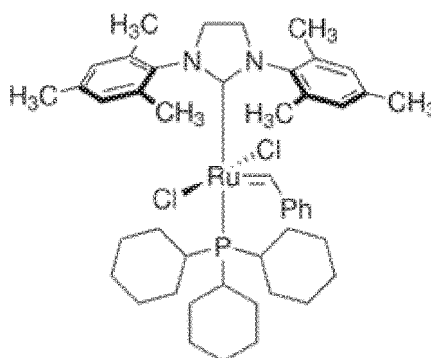


(II) ;

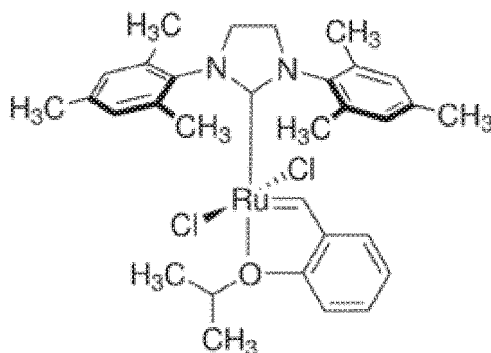
dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis ci-dessus ; et

5

(iii) d'un catalyseur de métathèse (D) choisi parmi le catalyseur de GRUBBS de 2^{ème} génération (G2) de formule :



et le catalyseur de HOVEYDA-GRUBBS de 2^{ème} génération (HG2) de formule :



10

2. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé (A) est un polymère dont la chaîne principale est choisie :

- lorsque X est $-\text{O}-$, parmi un polyéther, un polyester, un polyène, un poly(meth)acrylate ou un polyuréthane; et

- lorsque X est le groupe $-\text{NR}^4-$, parmi un polyéther, un polyène, un poly(meth)acrylate ou un polyuréthane ;

qui est obtenu à partir d'un polymère (B) dont la chaîne principale est identique à celle du polymère (A).

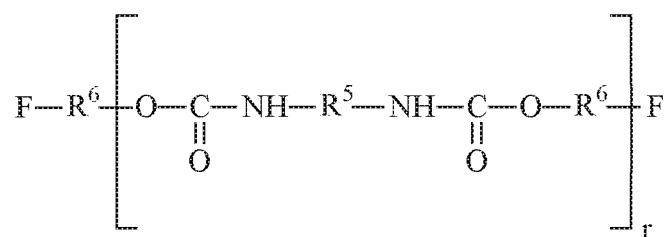
20

3. Procédé de préparation selon la revendication 2, caractérisé en ce que le polymère (A) comprend 2 groupements terminaux F de formule (I) et en ce que le polymère (B) comprend 2 groupements terminaux F' de formule (I').

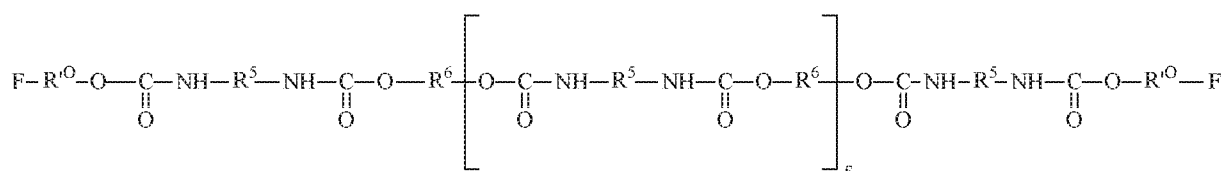
4. Procédé de préparation selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que la chaîne principale des polymères (A) et (B) est un polyuréthane choisi parmi un polyéther-polyuréthane, un polyester-polyuréthane, un polyéther-polyester-polyuréthane, un polyène-polyuréthane, un polyéther-polyène-polyuréthane ou un poly(meth)acrylate-polyuréthane.

5. Procédé de préparation selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le polymère (A) et le polymère précurseur (B) ont pour chaîne principale un polyuréthane et comprennent 2 groupements terminaux, respectivement F de formule (I) et F' de formule (I'), dans lesquelles X représente -O-.

6. Procédé de préparation selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polyuréthane (A) répond à l'une des formules (VII) ou (VIII) :



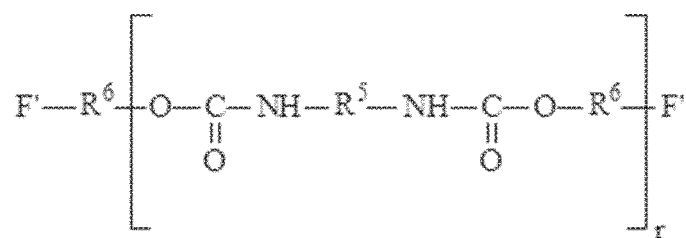
(VII)



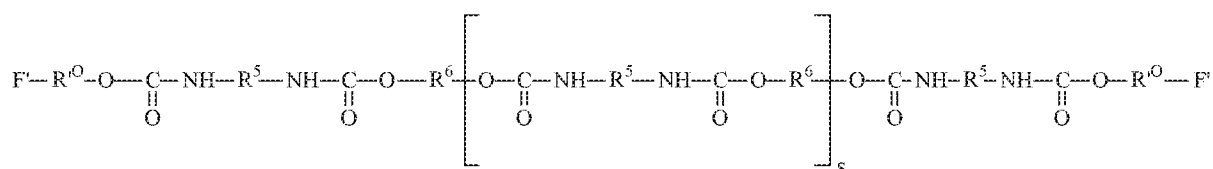
(VIII)

et le polyuréthane précurseur (B) répond, respectivement, à l'une des formules (VII')

ou (VIII') suivante :



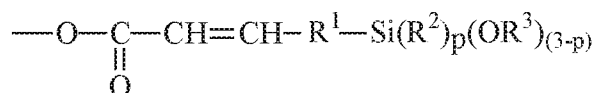
(VII')



(VIII')

5 dans lesquelles :

- F est le groupement alcoxysilyl de formule (I)-1 :



(I)-1

- F' est le groupement acrylate ;

10 - R⁵ représente un radical divalent hydrocarboné comprenant de 5 à 15 atomes de carbone qui peut être aromatique ou aliphatique, linéaire, ramifié ou cyclique ;

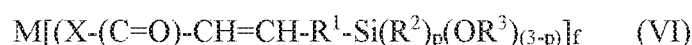
- R⁶ représente un radical divalent hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène ;

15 - R⁰ représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, aliphatique ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant de 2 à 6 atomes de carbone ;

- r est un entier supérieur ou égal à 0 ;

- s est un entier supérieur strictement à 0.

20 7. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé (A) a une masse molaire comprise entre 170 et 1000 g/mole et répond à la formule (VI) :

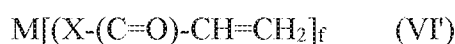


25 dans laquelle :

- M est un radical hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé comprenant de 1 à 6 valences libres et ayant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes ou une fonction ester ou une fonction uréthane ou une fonction urée ; et

- f est un entier allant de 1 à 6.

5 et le composé (B) répond à la formule (VI') :

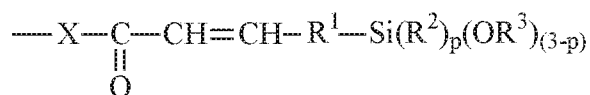


dans laquelle M est tel que défini dans la formule (VI).

10

8. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur de métathèse (D) est le catalyseur (HG2).

9. Composé (A) comprenant au moins un groupement F alcoxysilyl de formule (I) :



15

(I)

dans laquelle :

- X représente --O- ou le groupe -NR⁴- dans lequel R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de

20

préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R¹ est un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 9 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 1 à 2 atomes de carbone ;

- R² représente un radical alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que, lorsqu'il y a plusieurs radicaux R², ces derniers soient identiques ou différents ;

25

- R³ représente un radical alkyl linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, avec la possibilité que, lorsqu'il y a plusieurs radicaux R³, ces derniers soient identiques ou différents, et avec la possibilité, en outre, que deux groupements OR³ puissent être engagés dans un même cycle ;

30

- p est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, de préférence égal à 0 ou 1.

10. Composé (A) selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini dans l'une des revendications 1 à 8.

11. Composé (A) selon l'un des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un polymère dont la chaîne principale est choisie :

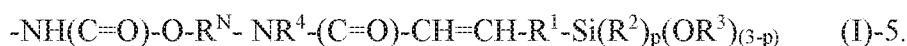
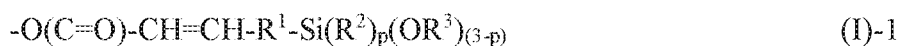
- lorsque X est $-O-$, parmi un polyéther, un polyester, un polyène, un poly(meth)acrylate ou un polyuréthane; et

- lorsque X est le groupe $-NR^4$, parmi un polyéther, un polyène, un poly(meth)acrylate ou un polyuréthane ;

et qui comprend 2 groupements terminaux F.

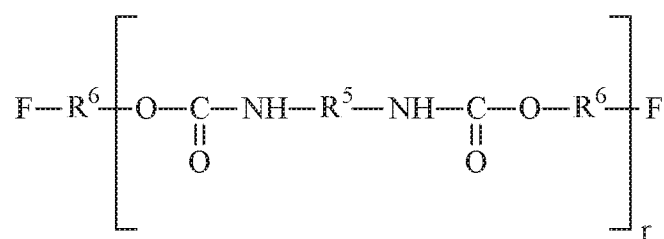
12. Polymère (A) selon la revendication 11, caractérisé en ce que R^1 est un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 2 atomes de carbone.

13. Polymère (A) selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un polyuréthane qui comprend 2 groupements terminaux F répondant à l'une des formules suivantes :

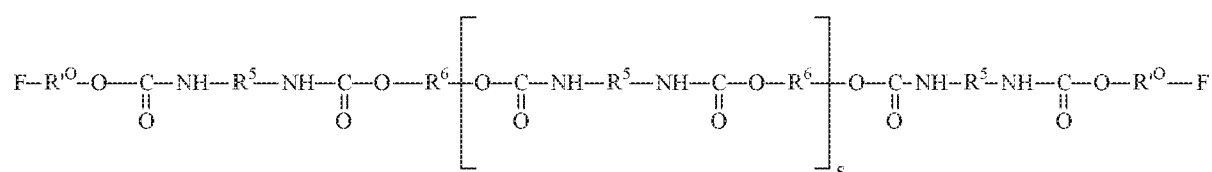


dans lesquelles R^O , R^O et R^N sont identiques ou différentes et représentent un radical hydrocarboné divalent linéaire ou ramifié, aliphatique ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant de préférence de 2 à 24 atomes de carbone, et étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes.

14. Polymère (A) selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il répond à l'une des formules (VII) ou (VIII) :



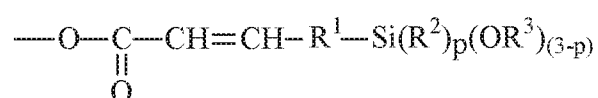
(VII)



(VIII)

dans lesquelles :

- F est le groupement alkoxy-silyl de formule (I)-1 :



(I)-1

- R⁵ représente un radical divalent hydrocarboné comprenant de 5 à 15 atomes de carbone qui peut être aromatique ou aliphatique, linéaire, ramifié ou cyclique ;

- R⁶ représente un radical divalent hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié comprenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène ;

- r est un entier supérieur ou égal à 0 ;

- s est un entier supérieur strictement à 0.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 857813
FR 1857003

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		
A	XIAOLU MICHEL ET AL: "[alpha],[omega]-Bis(trialkoxysilyl) difunctionalized polycyclooctenes from ruthenium-catalyzed chain-transfer ring-opening metathesis polymerization", POLYMER CHEMISTRY, vol. 7, no. 29, 4 juillet 2016 (2016-07-04), pages 4810-4823, XP055350147, ISSN: 1759-9954, DOI: 10.1039/C6PY00849F * schemes 2-4 and 6 *	1-14	C08G18/12 C07C6/04 C07F7/18 C08G18/48 C08G18/50 C08G18/70 C08G61/12 C09J175/08
A	FR 3 053 341 A1 (BOSTIK SA [FR]; UNIV RENNES [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 5 janvier 2018 (2018-01-05) * page 2, lignes 13-17; revendication 1 *	1-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09D C09J C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 juin 2019		Scheuer, Sylvie	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 1857003 FA 857813

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 25-06-2019

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
FR 3053341 A1	05-01-2018	FR 3053341 A1	05-01-2018
		FR 3053342 A1	05-01-2018
