

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 juin 2008 (12.06.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/068258 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01J 31/22 (2006.01) **C08G 77/08** (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01) **C08L 83/04** (2006.01)

(74) Mandataire : CHATELAN, Florence; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, C.R.T.L. - BP62, 85, rue des Frères Perret, F-69192 Saint Fons (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/063294

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
4 décembre 2007 (04.12.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06/10639 6 décembre 2006 (06.12.2006) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie-Coq, F-93300 Aubervilliers (FR). C.N.R.S. [FR/FR]; 3 rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DESTARAC, Mathias [FR/FR]; 64 boulevard du Port-Royal, F-75005 Paris (FR). MIGNANI, Gérard [FR/FR]; 2 avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR). BACEIREDO, Antoine [FR/FR]; 2 rue Raymond Boulogne, F-31500 Toulouse (FR). KATO, Tsuyoshi [JP/FR]; 19 rue de Nîmes, F-31400 Toulouse (FR). BONNETTE, Fabien [FR/FR]; 12 rue de la Source du Château, F-63720 Ennezat (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(54) Title: COMPOSITION COMPRISING A CARBENE AND AN ORGANIC MATRIX, PRODUCTION METHOD THEREOF AND USE THEREOF

(54) Titre : COMPOSITION COMPRENANT UN CARBENE ET UNE MATRICE ORGANIQUE, SON PROCÉDE D'OBTENTION ET SON UTILISATION

(57) Abstract: The invention relates to a composition comprising a carbene and an organic matrix or a precursor of this matrix, a method for producing this composition and its use. The invention more particularly relates to the use of this composition as a catalyst for chemical reactions.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition comprenant un carbène et une matrice organique ou un précurseur de cette matrice, un procédé d'obtention de cette composition et son utilisation. L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation de cette composition comme catalyseur de réactions chimiques.



WO 2008/068258 A1

**COMPOSITION COMPRENANT UN CARBENE ET UNE MATRICE ORGANIQUE, SON
PROCEDE D'OBTENTION ET SON UTILISATION**

Le domaine de l'invention est celui de la chimie des carbènes.

5 L'invention concerne une composition comprenant un carbène et une matrice organique ou un précurseur de cette matrice, un procédé d'obtention de cette composition et son utilisation. L'invention concerne plus particulièrement l'utilisation de cette composition comme catalyseur de réactions chimiques.

10 Les carbènes sont des composés connus et développés en chimie organique et en catalyse organométallique. Ce sont des composés très intéressants qui sont utilisés notamment comme catalyseur de réactions chimiques. Les carbènes sont également utilisés dans des réactions de polymérisation via l'ouverture de cycles carbonés ou silicones comme catalyseurs. Par exemple l'ouverture des lactides conduit à des polyesters, celle des oligomères silicones cycliques à des polymères silicones qui sont
15 très utilisés dans l'industrie. Ils interviennent également comme ligands des métaux de transition, tels que le palladium, le platine, le rhodium, le ruthénium, le cuivre etc.

Les carbènes sont recherchés, notamment en chimie de coordination et en synthèse organique. Cependant ces composés sont très réactifs vis-à-vis de l'eau, des alcools, des acides, de l'oxygène etc., et il est donc difficile de les manipuler à l'air
20 ambiant. Des méthodes complexes et contraignantes sont actuellement mises en oeuvre pour les manipuler. Il est nécessaire d'utiliser des atmosphères de stockage rigoureusement anhydres ce qui nécessite des équipements spécifiques coûteux. Par exemple, il est possible d'utiliser des boîtes à gants ou toute autre installation qui permette de stocker et d'utiliser ces carbènes. L'argon et l'azote sont les gaz inertes les
25 plus fréquemment utilisés. On recherche donc à faciliter la manipulation des carbènes, afin de pouvoir développer leur utilisation à grande échelle.

A cet effet, l'invention propose, dans un premier objet, une composition comprenant un carbène et une matrice organique ou un précurseur de matrice organique, la composition présentant une durée $d_{1/10}$ supérieur ou égal à 24 heures, $d_{1/10}$ étant la durée
30 correspondant à la dégradation, par hydrolyse à l'air ambiant, de 10% (molaire) du carbène présent initialement dans la composition.

Par carbène on entend une espèce chimique, généralement neutre électroniquement, comprenant un carbone divalent qui est porteur de deux électrons non liants (« doublet d'électrons »). Les deux électrons non liants peuvent être : soit appariés dans la même
35 orbitale (il s'agit des carbènes singulets), soit dans deux orbitales distinctes (il s'agit des carbènes triplets). De préférence le carbène est un carbène singulet. Le carbone divalent d'un carbène est le plus souvent entouré de six électrons de valence, et non chargé

électroniquement. Toutefois, au sens où elle est employée ici, la notion de carbène englobe également les composés du type précité où le carbone divalent est porteur d'un doublet électronique supplémentaire ou bien engagé dans une liaison délocalisée et/ou où le carbone divalent est porteur d'une charge électrique (typiquement une charge négative éventuellement délocalisée).

La durée $d_{1/10}$ correspondant à la durée de la dégradation, par hydrolyse à l'air ambiant, de 10% (molaire) du carbène présent initialement dans la composition, est déterminée à l'aide de la méthode de suivi de la dégradation du carbène dans la composition de l'invention décrite ci-dessous.

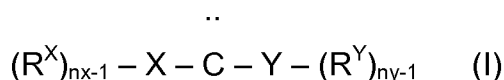
Avantageusement la durée $d_{1/10}$ est supérieure ou égale à 48 heures, de préférence supérieure ou égale à 1 semaine.

Lorsque la matrice organique est un polymère, le précurseur de la matrice organique peut être un monomère de ce polymère.

La matrice organique peut être un polymère ou tout autre composé organique tel qu'une composition comprenant un carbène et ce composé présente une durée $d_{1/10}$ telle que définie ci-dessus supérieure ou égale à 24 heures.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la matrice organique est un polymère. Avantageusement la matrice organique ou le précurseur est choisi parmi les polyorganosiloxanes, les organosiloxanes, les polysilanes linéaires ou cycliques, les silanes tels que les alcoxysilanes, les alcoxyalkylsilanes etc, le PMMA, l'éthylcellulose, l'acétate de cellulose, les polymères fluorés tels que les polyoléfines fluorées (on peut citer à titre d'exemple les poléthers fluorés). A titre d'exemple d'organosiloxane on peut citer l'octaméthylcyclotetrasiloxane (D_4) ou l'hexaméthylcyclotrisiloxane (D_3).

Le carbène de l'invention répond avantageusement à la formule générale (I) ci-dessous :



dans laquelle :

- X et Y, identiques ou différents, sont des atomes choisis dans le groupe comprenant C, N, S, P, Si et O ;
- n_x et n_y sont deux entiers, égaux respectivement à la valence de l'atome X et la valence de l'atome Y [à savoir 2 lorsque l'atome est S ou O ; 3 lorsque l'atome est N ou P ; et 4 lorsque l'atome est Si ou C] ;

- chacun des groupes R^X et R^Y liés aux atomes X et Y représente, indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée, aliphatique ou aromatique, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée,

5 étant entendu qu'un des groupes R^X porté par l'atome X et un des groupes R^Y porté par l'atome Y peuvent éventuellement être liés ensemble pour former un cycle avec les atomes X et Y et le carbone formellement divalent du carbène [le cycle ainsi formé comportant, le cas échéant, de préférence de 5 à 7 chaînons].

10 De préférence chacun des groupes R^X et R^Y liés aux atomes X et Y représente, indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée choisie dans le groupe comprenant :

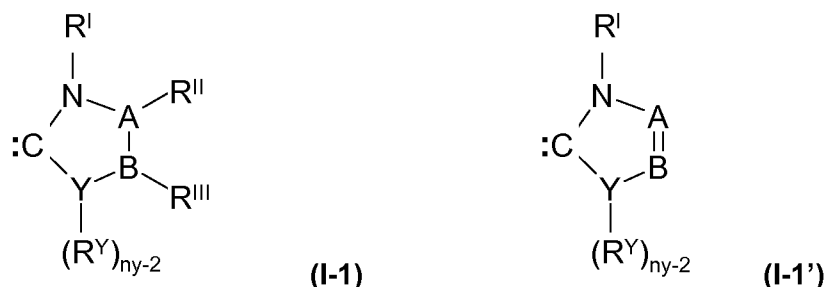
- un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
- un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
- 15 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
- un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;

20 un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, X désigne un atome d'azote.

Avantageusement le carbène de l'invention répond à la formule générale (I-1) ou (I-1')

1') ci-dessous :

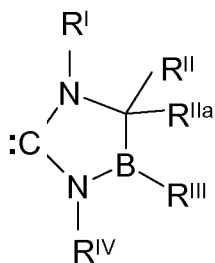


25 dans lesquelles :

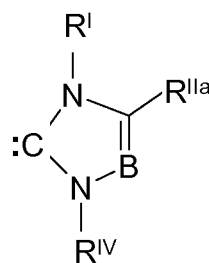
- Y est un hétéroatome choisi parmi N, S, P, Si et O, Y étant de préférence un atome d'azote ;
- ny et R^Y sont tels que définis dans la revendication 3 ; et

- R^I désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - 5 - un groupe alkyle, alcényle -par exemple allyle- ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - 10 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par un groupe alkyle ou alkoxy
- A désigne un atome d'azote ou un groupement CR^{IIa}, ,
- 15 • B désigne un atome d'azote ou un groupement CR^{IIIa},
- R^{II} et R^{III}, et ; le cas échéant, R^{IIa} et R^{IIIa}, identiques ou différents, désignent chacun un atome d'hydrogène, ou bien une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - 20 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle, les groupes tertibutyle, isopropyle, propyle (nPr), butyle (nBu) et méthyle étant particulièrement préférés
 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - 25 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, notamment par au moins un groupe alkyle ou alkoxy.
 - 30

De préférence le carbène répond à la formule générale **(I-1a)** ou **(I-1a')** ci-dessous :



(I-1a)



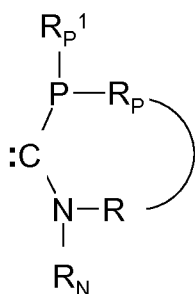
(I-1a')

dans lesquelles :

- R^I , R^{II} , R^{IIa} , R^{III} et B sont tels que définis dans la revendication 7 ; et
- R^{IV} désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle, les groupes tertibutyle, isopropyle, propyle (nPr), butyle (nBu) et méthyle étant particulièrement préférés
 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, notamment par au moins un groupe alkyle ou alkoxy

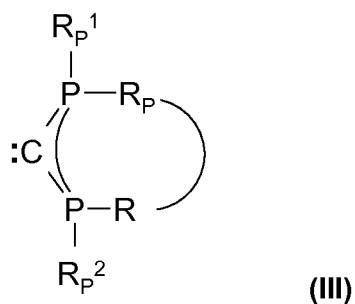
Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le carbène est un composé choisi parmi les composés suivants :

- les phosphino(amino)carbènes de formule (II) :

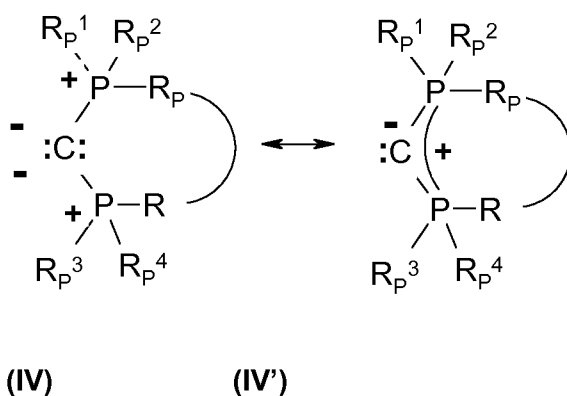


(II)

- les bisphosphinocarbènes de formule (III) :



- 5 • les carbodiphosporanes répondant à l'une des formules mésomères (IV) ou (IV') suivantes



où chacun des groupes R, R_P, R_P¹, R_P², R_P³, R_P⁴, R_N, et R_P1 représente, indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, **cette chaîne étant de préférence** :

- un **groupe alkyle, alcényle ou alcynyle**, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
- 15 - un **groupe perfluoroalkyle**, linéaire ou ramifié ;
- un **groupe cycloalkyle**, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
- un **groupe aryle** éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;

- **un groupe alkylaryle ou arylalkyle**, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy

5 étant entendu que, dans chacune des formules (II), (III), (IV) et (IV'), le groupe R et le groupe R^P peuvent éventuellement être liés ensemble pour former un hétérocycle avec les deux hétéroatomes auxquels ils sont liés et le carbone divalent **[l'hétérocycle ainsi formé comportant, le cas échéant, de préférence de 5 à 7 chaînons]**.

10 La proportion de carbène dans la composition de l'invention est avantageusement comprise entre 0,1 et 50% en poids par rapport au poids de la composition, de préférence comprise entre 1 et 30%.

La composition de l'invention peut être sous toute forme connue de l'homme du métier. Toutefois on préfère les formes qui permettent une manipulation aisée de la composition. Cette dernière est avantageusement sous forme d'une solution, d'une dispersion liquide ou d'un mélange solide.

15 L'invention concerne également, dans un second objet, un procédé de préparation de la composition comprenant une étape de mélange du carbène (ou d'un précurseur) et de la matrice organique ou du précurseur de matrice organique. Si on utilise un précurseur de carbène, par exemple les sels d'imidazolium, on ajoute généralement une base forte telle que le tertiobutylate de potassium, ou un mélange de tertiobutylate de potassium et d'hydrure de sodium.

Cette étape de mélange peut être réalisée selon toute méthode connue de l'homme du métier. Le mélange est généralement réalisé à température ambiante.

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé comprend une étape de polymérisation d'un précurseur de matrice organique en présence d'un carbène ou d'un précurseur. Selon ce mode de réalisation la matrice organique polymérique est préparée *in situ* en présence de carbène. Ce mode de réalisation permet de préparer une composition homogène. En faisant varier le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, on obtient des polymères de différentes viscosités, donc une composition de viscosité variable. Ce procédé simple, peu coûteux, et utilisant des matières premières

30 industrielles, est donc flexible puisqu'il permet l'obtention d'un large éventail de niveaux de viscosités de la composition. La viscosité souhaitée de la composition varie en fonction de l'utilisation ultérieure de la composition. En général, une composition peu visqueuse est recherchée, donnant un écoulement facile, par exemple inférieur à 10000 centipoises, ce qui permet une manipulation aisée.

35 L'invention concerne également, dans un troisième objet, l'utilisation de la composition de l'invention comme catalyseur de réactions de chimie.

En effet la composition de l'invention peut intervenir, au même titre qu'un carbène seul, dans les réactions de chimie. L'avantage de l'utilisation de la composition de l'invention par rapport au carbène seul est que la composition peut être manipulée aisément à l'air ambiant, sans précaution particulière, ce qui n'est pas le cas du carbène seul, qui est très réactif. En effet la matrice organique joue un rôle de protection du carbène vis-à-vis de l'humidité et/ou de l'oxygène de l'air, et/ou vis-à-vis de l'eau liquide. De plus la présence de la matrice organique n'affecte pas la réactivité du carbène de la composition, dans les réactions de chimie dans lesquelles interviennent les carbènes. Ce qui représente un avantage considérable. Après réaction chimique faisant intervenir la composition de carbène de l'invention, la matrice organique de la composition peut facilement être éliminée, par exemple par distillation, extraction ou décantation, du milieu réactionnel. C'est le cas notamment d'une matrice polysiloxane.

Avantageusement la composition de l'invention est utilisée comme catalyseur de réactions de la polymérisation d'organosiloxanes, de la cyanosilylation d'aldéhydes, de la transesterification, de la polymérisation via l'ouverture de cycles tels que les lactides, les lactones, les caprolactones, les anhydride cycliques.

Le carbène dans la composition de l'invention peut également être utilisé, au même titre que le carbène seul, comme ligand de complexes organométalliques.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la vue des exemples donnés ci-dessous.

Méthode de suivi de la dégradation du carbène dans la composition

La composition est placée à l'air ambiant (20°C) dans un flacon fermé. Le suivi de la dégradation du carbène est réalisé par ouverture du flacon, prélèvement d'un échantillon puis analyse de celui-ci par RMN du proton dans du solvant C₆D₆ distillé (10% en poids de composition dans le C₆D₆ distillé sur sodium - <100 ppm d'eau-). Les analyses sont réalisées en 16 scans avec un champ de 300,13 MHz à 298,6°K. Le calcul de la dégradation du carbène dans la composition est réalisé par comparaison des intégrations du signal correspondant à un ou plusieurs protons caractéristiques aux deux protons du produit de dégradation par hydrolyse ou oxydation du carbène (généralement le produit de dégradation correspond à l'ouverture du cycle carbénique avec la formation d'une imine-amide ou amine-amide) et du signal de protons qui sont portés par le carbène ; que celui-ci soit hydrolysé ou pas. Par intégration relative, le suivi de la dégradation du carbène est réalisé.

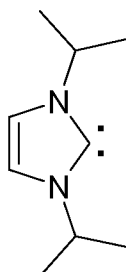
Par exemple dans le cas du carbène 1,3-di-*tert*butylimidazol-2-ylidène, le produit de dégradation par hydrolyse est le 1,4-(di(*tert*-Butyl)-4-formyl-1,4-diaza-but-1-ène ; on compare donc les intégrations du doublet à 4,15 ppm représentant les deux protons du

produit de l'hydrolyse du carbène et le singulet à 1,4 ppm correspondant aux protons du *ter*-Butyle porté par le carbène.

EXEMPLES

5

EXEMPLE 1 : Synthèse du 1,3-di*i*sopropylimidazol-2-ylidène :



2g de tétrafluoroborate de 1,3-di*i*sopropylimidazolium (8,3 mmoles) sont introduits dans un Schlenk ainsi que 220 mg d'hydrure de sodium (9,2 mmoles) et 47 mg de *tert*butylate de potassium (0,4 mmoles). 15 mL de THF sont ensuite introduits dans le Schlenk, avec apparition d'un fort dégagement gazeux. Le milieu réactionnel est agité 24 heures à température ambiante (formation d'un précipité) puis filtré. Le filtrat est tiré à sec puis le résidu est distillé sous pression réduite. 600mg de carbène sous forme d'un liquide légèrement orange sont obtenus (rendement = 45%).

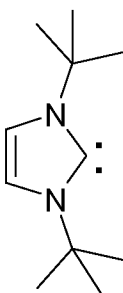
15 RMN ^1H (C_6D_6), δ (ppm) : 6,55 (s, 2H); 4,41 (sept, 2H, $J = 6,7\text{Hz}$); 1,25 (d, 12H, $J = 6,0\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (C_6D_6), δ (ppm) : 211,6 ($\text{C}_{\text{carbène}}$); 116,3 ($\text{C}=\text{C}$); 52,8 (*i-pr*); 24,9 (Me).

20

EXEMPLE 2 : Synthèse du 1,3-di*tert*butylimidazol-2-ylidène :

25



A une solution de chlorure de 1,3-di-*tert*-butylimidazolium (9,22 mmoles, 2g) dans 15 mL de THF sont additionnés, goutte à goutte à -78°C , 13,8 mmoles de *n*-BuLi (8,7 mL d'une solution à 1,6M dans l'hexane). Le milieu réactionnel est agité à -78°C pendant 30 min puis laissé remonter à température ambiante. On agite à température ambiante jusqu'à la fin du dégagement gazeux (2h). Le milieu est ensuite placé sous vide pour éliminer les volatils et le carbène est purifié par sublimation. 1,4 g d'une poudre cristalline blanche sont obtenues (rendement = 84%).

30

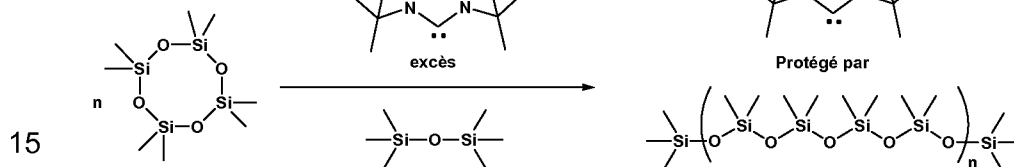
RMN ^1H (C_6D_6), δ (ppm) : 6,77 (s, 2H, CH); 1,51 (s, 18H, *t*-Bu).

RMN ^{13}C (C_6D_6), δ (ppm) : 212,2 (carbène); 114,7 (C=C) ; 55,5 (*t*-Bu); 31,1 (Me).

5

EXEMPLE 3 : Préparation d'une composition avec le 1,3-di*ter*butylimidazol-2-ylidene:

10



15

Mode opératoire :

En boîte à gants, 300 mg (1,66 mmoles) du 1,3-di*ter*butylimidazol-2-ylidene obtenu selon l'exemple 2, sont introduits dans un petit tube de Schlenk. Puis, 2,06 mL (6.65 mmoles) de octaméthylcyclotétrasiloxane (D_4) sont additionnés à température ambiante. Sous agitation, 3,5 μL (0,0166 mmoles) de hexamethyldisiloxane (M_2) sont additionnés. Le milieu est clos puis chauffé à 80°C pendant 16 heures. Après refroidissement, le milieu réactionnel (huile) est transféré à l'air dans un flacon fermé.

25

Analyses réalisées :

RMN (C_6D_6) δ (ppm) : 6,36 (s, 2H), 1,40 (s, 18H).

30

La concentration en carbène est calculée par intégration relative du singulet à 1,4 ppm correspondant aux protons du *ter*-Butyle portés par le carbène alors que l'intégration de 0,195 à 0,30 ppm représente le motif diméthylsiloxane.

35

Ainsi, la concentration en carbène est de 0,859 mmol/g soit 154 mg/g de matrice.

EXEMPLE 4 : Préparation d'une composition avec le 1,3-di*ter*butylimidazol-2-ylidene:

Mode opératoire:

40

5g de paraffine ([CAS]: 8042-47-5, huile minérale paraffinique blanche fortement hydrocraquée) sont solubilisés dans 15mL de pentane. Trois lavages avec 10 mL d'eau sont réalisés. La phase contenant le pentane est séchée sur MgSO_4 puis filtrée. Le pentane est évaporé sous pression réduite. 5mL de toluène distillé sont additionnés puis évaporés. Cette dernière opération est réalisée trois fois. Ensuite, 1,5g de paraffine sont introduits sous argon dans un Schlenk et 150 mg (0,84mmole) de 1,3-di*ter*butylimidazol-2-ylidene sont additionnés. Après homogénéisation, le milieu réactionnel est transféré à l'air dans un flacon qui est ensuite fermé.

50

EXEMPLE 5 : Préparation d'une composition avec le 1,3-di*ter*butylimidazol-2-ylidene:

Mode opératoire:

1,5g d'un polyorganosiloxane de formule générale $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{SiMe}_2\text{O})_{6,6}(\text{SiMePhO})_{7,1}\text{SiMe}_3$ (« M-D-D^{ph}-M ») sont introduit dans un Schlenk sous argon. 5mL de toluène sont additionnés puis le toluène est évaporé sous pression réduite. Cette opération est répétée trois fois. Ensuite, 150 mg (0,84mmole) de 1,3-di*ter*butylimidazol-2-ylidene sont additionnés sous agitation. Après homogénéisation, le milieu réactionnel est transféré à l'air dans un flacon qui est ensuite fermé.

EXEMPLE 6 : Préparation d'une composition avec le 1,3-di*ter*butylimidazol-2-ylidene:

Mode opératoire:

1,5g d'un polyorganosiloxane de formule générale $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{SiMe}_2\text{O})_4\text{SiMe}_3$ (« M-D₄-M ») sont introduits dans un Schlenk. 5mL de toluène sont additionnés puis le toluène est évaporé sous pression réduite. Cette opération est répétée trois fois. Ensuite, 150 mg (0,84mmole) de 1,3-di*ter*butylimidazol-2-ylidene sont additionnés sous agitation. Après homogénéisation, le milieu réactionnel est transféré à l'air dans un flacon qui est ensuite fermé.

EXEMPLE 7 : Préparation d'une composition avec du 1,3-di*isopropyl*imidazol-2-ylidene:

Mode opératoire:

400 mg de 1,3-di*isopropyl*imidazol-2-ylidene (2,65 mmoles) obtenu selon l'exemple 1 sont additionnés goutte à goutte à 3,57 g de D₄ (12 mmoles). Le milieu réactionnel prend en masse rapidement. Puis, il est agité pendant 16 heures à température ambiante et devient une huile. Le milieu réactionnel (huile) est ensuite transféré à l'air dans un flacon fermé.

Analyses réalisées :

RMN (C_6D_6) δ (ppm) : 6,50 (s, 2H); 4,38 (sept, 2H, $J = 6,7\text{Hz}$); 1,26 (d, 12H, $J = 6,0\text{ Hz}$).

La concentration en carbène est calculée par intégration relative du doublet à 1,26 ppm correspondant aux protons de l'*iso*-propyle portés par le carbène alors que l'intégration de 0,195 à 0,30 ppm représente le motif diméthylsiloxane.

Ainsi, la concentration en carbène est de 0,49 mmol/g soit 74 mg/g de matrice.

EXEMPLE 8 : Stabilités comparées d'une composition comprenant le 1,3-di*ter*butylimidazol-2-ylidene et du 1,3-di*ter*butylimidazol-2-ylidene solide seul:

La dégradation du carbène de la composition de l'exemple 3 est suivie selon la méthode décrite ci-dessus ainsi que celle de cristaux de carbène (comme comparatif).

Les résultats sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Durée	3 heures	20 heures	48 heures	1 semaine	1 mois
% de dégradation (molaire) du carbène seul solide	5	8,7	84	-	-
% de dégradation (molaire) du carbène dans la composition de l'exemple 3	-	-	1,0	1,7	8

EXEMPLE 9 : Stabilités comparées d'une composition comprenant le 1,3-diterbutylimidazol-2-ylidene et du 1,3-diterbutylimidazol-2-ylidene solide seul:

- 5 La dégradation du carbène de la composition de l'exemple 4 est suivie selon la méthode décrite ci-dessus ainsi que celle de cristaux de carbène (comme comparatif).

Les résultats sont indiqués dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Durée	3 heures	20 heures	48 heures	1 semaine	2 semaines
% de dégradation (molaire) du carbène seul solide	5	8,7	84	-	-
% de dégradation (molaire) du carbène dans la composition de l'exemple 4	-	-	6,5	12,5	17

10

EXEMPLE 10 : Stabilités comparées d'une composition comprenant le 1,3-diterbutylimidazol-2-ylidene et du 1,3-diterbutylimidazol-2-ylidene solide seul:

- 15 La dégradation du carbène de la composition de l'exemple 5 est suivie selon la méthode décrite ci-dessus ainsi que celle de cristaux de carbène (comme comparatif).

Les résultats sont indiqués dans le tableau 3 ci-dessous.

20

25

Tableau 3

Durée	3 heures	20 heures	48 heures
% de dégradation (molaire) du carbène seul solide	5	8,7	84
% de dégradation (molaire) du carbène dans la composition de l'exemple 5	-	-	-

5

EXEMPLE 11 : Stabilités comparées d'une composition comprenant le 1,3-di-terbutylimidazol-2-ylidene et du 1,3-di-terbutylimidazol-2-ylidene solide seul:

10 La dégradation du carbène de la composition de l'exemple 6 est suivie selon la méthode décrite ci-dessus ainsi que celle de cristaux de carbène (comme comparatif).

Les résultats sont indiqués dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

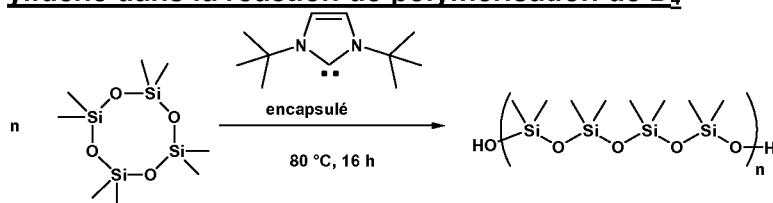
Durée	3 heures	20 heures	48 heures	1 semaine	2 semaines	3 semaines	4 semaines
% de dégradation (molaire) du carbène seul solide	5	8,7	84	-	-	-	-
% de dégradation (molaire) du carbène dans la composition de l'exemple 6				0,8	2,9	3,4	4,5

15

EXEMPLE 12 : Réactivité de la composition comprenant le 1,3-di-terbutylimidazol-2-ylidene dans la réaction de polymérisation de D₄

20

25



30

67 mg de la composition de l'exemple 3 formée depuis 1 journée (48 μmoles) sont introduits dans un Schlenk préalablement séché et mis sous argon. Puis, 3 mL de D₄ (9,69 mmoles) sont additionnés à température ambiante. Le milieu réactionnel est porté à

80°C sous agitation pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est ensuite analysé par GPC.

- 5 163 mg de carbène encapsulé depuis 1 semaine (116,7 μ moles) sont introduits dans un Schlenk préalablement séché et mis sous argon. Puis, 7,25 mL de D₄ (23,35 mmoles) sont additionnés à température ambiante. Le milieu réactionnel est porté à 80°C sous agitation pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est ensuite analysé par GPC.

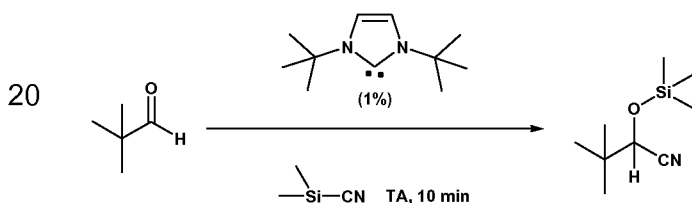
Résultats:

temps (jours)	conversion (%) ^a	Mn (g.mol ⁻¹)	Ip
1	88	100723	1,57
7	86	94445	1,62

10 a) calculé par GPC

La réactivité de la composition de l'exemple 3 est comparable à celle du carbène seul.

15 **EXEMPLE 13: Réactivité de la composition comprenant le 1,3-diterbutylimidazol-2-ylidene dans la réaction de cyanosililation du pivaldéhyde**



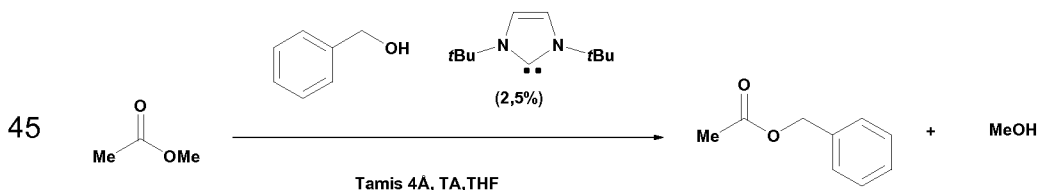
- 25 166 mg de la composition selon l'exemple 3 formée depuis 23 jours (80 μ moles) sont introduits dans un Schlenk préalablement séché et mis sous argon. Dans un deuxième Schlenk, 950 μ L de pivaldéhyde (8,53 mmoles) sont introduits puis 5 mL de THF et enfin 1,13 mL (8,53 mmoles) de triméthylsilylcyanide. Le contenu du deuxième Schlenk est immédiatement canulé dans le premier Schlenk. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, les volatiles sont éliminés par évaporation sous pression réduite. Le produit attendu est ensuite purifié par distillation. 1,36g d'un liquide incolore sont obtenus (rendement = 86%).
- 30

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm) : 3,98 (s, 1H); 1,00 (s, 9H); 0,19 (s, 9H).

- 35 RMN ¹³C (CDCl₃), δ (ppm) : 119,29 (CN); 70,82 (C-H); 35,79 (*t*-Bu); 24,92 (SiMe₃).

La réactivité de la composition de l'exemple 3 est comparable à celle du carbène seul.

40 **EXEMPLE 14 : Réactivité de la composition comprenant le 1,3-diterbutylimidazol-2-ylidene dans la réaction de transestérification**



- 50 69 mg (50 μ moles) de la composition selon l'exemple 3 formée depuis 25 jours sont introduits dans un Schlenk puis 0,8 g de tamis moléculaire 4 Å et 1,7 mL de THF. 116 μ L d'acétate de méthyle (1,68 mmoles) sont additionnés puis 190 μ L d'alcool benzylique (1,68 mmoles) sont additionnés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 3 jours. Les volatils sont éliminés sous pression réduite

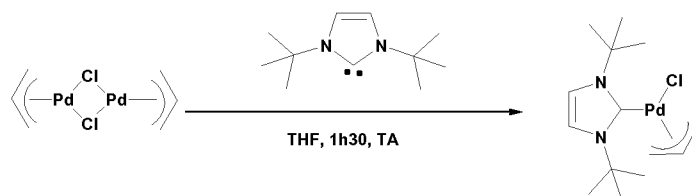
puis le résidu est distillé afin d'obtenir le produit attendu sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 84%.

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm) : 7,3-7,1 (m, 5H); 5,00 (s, 2H); 1,98 (s, 3H).

RMN ^{13}C (CDCl_3), δ (ppm) : 170,9 (C=O); 136,0 (C_{ipso}); 128,6 (C_{aro}); 128,5 (C_{aro}); 128,3 (C_{aro}); 66,3(CH_2); 21,0(Me).

La réactivité de la composition selon l'exemple 3 est comparable à celle du carbène seul.

EXEMPLE 15: Réactivité de la composition comprenant le 1,3-diterbutylimidazol-2-ylidene dans la réaction de complexation organométallique avec du palladium(II):



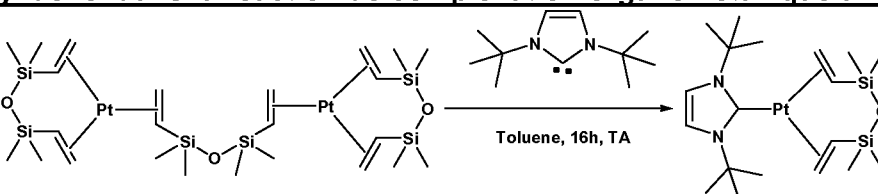
316 mg de la composition selon l'exemple 3 formée depuis 23 jours (0,25 mmoles) sont introduits dans un Schlenk préalablement séché et mis sous argon. Puis 3 mL de THF sont additionnés. 45,5 mg du dimère de palladium (0.125 mmoles) sont ensuite introduits dans le schlenk. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 1h30. Puis, les volatils sont éliminés sous pression réduite. Le résidu est lavé deux fois par 10 mL de pentane. 81 mg de la composition attendue sont obtenus sous forme d'une poudre beige (rendement = 93%).

RMN ^1H (C_6D_6), δ (ppm) : 6,61 (s, 2H); 4,90 (m, 1H); 4,17 (dd, 1H, $J = 2,4$ Hz, $J = 7,4$ Hz); 3,35 (d, 1H, $J = 13,2$ Hz); 3,04 (d, 1H, $J = 6,9$ Hz); 2,00 (d, 1H, $J = 12,0$ Hz); 1,67 (s, 9H); 1,48 (s, 9H).

RMN ^{13}C (C_6D_6), δ (ppm) : 178,1 (C_{carb}); 118,0 (C=C); 117,6 (C=C); 68,23 (C_{allyl}); 58,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 58,1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 51,0 (C_{allyl}); 31,6 (tBu); 31,3 (tBu).

La réactivité de la composition de l'exemple 3 est comparable à celle du carbène seul.

EXEMPLE 16: Réactivité de la composition comprenant le 1,3-diterbutylimidazol-2-ylidene dans la réaction de complexation organométallique avec du platine (II):



371 mg de la composition selon l'exemple 3 formée depuis 23 jours (0,29 mmoles) sont introduits dans un Schlenk préalablement séché et mis sous argon. Puis, 1,5 mL de toluène sont additionnés. Le milieu réactionnel est porté à 0°C puis 353 μL d'une solution à 16,5% de platine dans du polydiméthylsiloxane (0,29 mmoles) sont additionnés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité pendant 16 heures à température ambiante, formation d'un précipité blanc. Le milieu réactionnel est tiré à sec puis lavé avec 2 fois 10 mL de pentane. 112 mg de produit attendu sont obtenus sous forme d'une poudre blanche (rendement = 64%).

RMN ^1H (CDCl_3), δ (ppm) : 7,17 (s, 2H); 2,19 (dd, 2H, $J = 11,1$ Hz, $J = 54,0$ Hz); 1,90-1,70 (m, 4H); 1,53 (s, 9H); 1,43 (s, 9H); 0,24 (s, 3H); -0,35 (s, 3H).

5

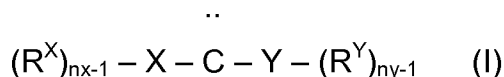
RMN ^{13}C (CDCl_3), δ (ppm) : 181,2 (C_{carb}); 118,2 ($\text{C}=\text{C}$); 117,4 ($\text{C}=\text{C}$); 58,8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 58,5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 46,7 (Si-C, $J = 184,5$ Hz); 31,8 ($\text{C}=\text{C}$, $J = 123,7$ Hz); 31,0 (*t*Bu); 30,7 (*t*Bu); 1,6 (Me); -2,7 (Me).

10

La réactivité de la composition de l'exemple 3 est comparable à celle du carbène seul.

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant un carbène et une matrice organique (ou un précurseur de matrice organique), la composition présentant une durée $d_{1/10}$ supérieur ou égal à 24 heures, $d_{1/10}$ étant la durée correspondant à la dégradation, par hydrolyse à l'air ambiant, de 10% (molaire) du carbène présent initialement dans la composition
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que $d_{1/10}$ est supérieur ou égal à 48 heures
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la matrice organique est un polymère
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matrice organique ou le précurseur est choisi parmi les polyorganosiloxanes, les organosiloxanes, les polysilanes, les silanes, le PMMA, l'ethylcellulose, l'acétate de cellulose, les polymères fluorés tels que les polyoléfines fluorées.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carbène comporte, en α de son carbone divalent, un hétéroatome choisi parmi N, S, P, Si et O
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carbène répond à la formule générale (I) ci-dessous :



dans laquelle :

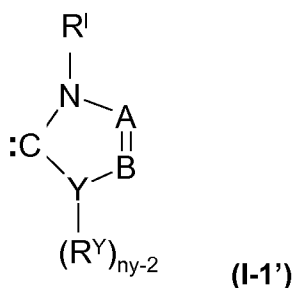
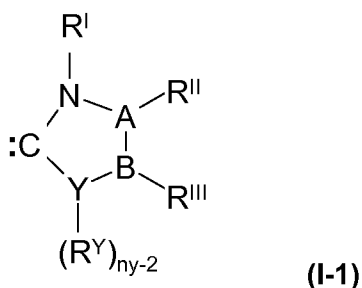
- X et Y, identiques ou différents, sont des atomes choisis dans le groupe comprenant C, N, S, P, Si et O ;
- n_x et n_y sont deux entiers, égaux respectivement à la valence de l'atome X et la valence de l'atome Y [à savoir 2 lorsque l'atome est S ou O ; 3 lorsque l'atome est N ou P ; et 4 lorsque l'atome est Si ou C] ;

- chacun des groupes R^X et R^Y liés aux atomes X et Y représente, indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée, aliphatique ou aromatique, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée,
- 5 étant entendu qu'un des groupes R^X porté par l'atome X et un des groupes R^Y porté par l'atome Y peuvent éventuellement être liés ensemble pour former un cycle avec les atomes X et Y et le carbone formellement divalent du carbène [le cycle ainsi formé comportant, le cas échéant, de préférence de 5 à 7 chaînons].
- 10 7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que chacun des groupes R^X et R^Y liés aux atomes X et Y représente, indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée choisie dans le groupe comprenant :
- un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
 - 15 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - 20 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy

8. Composition selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que X désigne un atome d'azote.

25

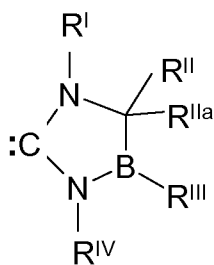
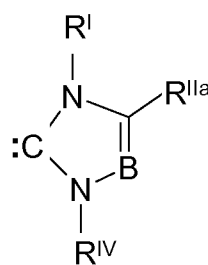
9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carbène répond à la formule générale (I-1) ou (I-1') ci-dessous :



dans lesquelles :

- Y est un hétéroatome choisi parmi N, S, P, Si et O, Y étant de préférence un atome d'azote ;
- n_Y et R^Y sont tels que définis dans la revendication 3 ; et
- R^I désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - un groupe alkyle, alcényle -par exemple allyle- ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par un groupe alkyle ou alkoxy
- A désigne un atome d'azote ou un groupement CR^{IIa} , ,
- B désigne un atome d'azote ou un groupement CR^{IIIa} ,
- R^{II} et R^{III} , et ; le cas échéant, R^{IIa} et R^{IIIa} , identiques ou différents, désignent chacun un atome d'hydrogène, ou bien une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle, les groupes tertibutyle, isopropyle, propyle (nPr), butyle (nBu) et méthyle étant particulièrement préférés
 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, notamment par au moins un groupe alkyle ou alkoxy.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carbène répond à la formule générale **(I-1a)** ou **(I-1a')** ci-dessous :

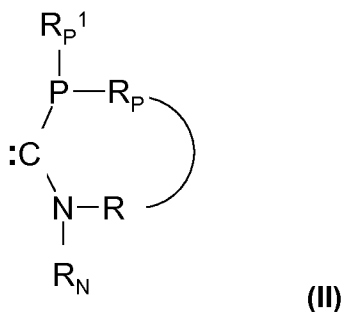
**(I-1a)****(I-1a')**

dans lesquelles :

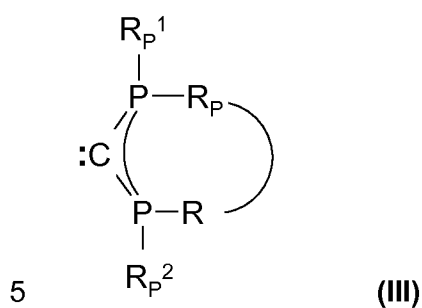
- 5
- R^I, R^{II}, R^{IIa}, R^{III} et B sont tels que définis dans la revendication 7 ; et
 - R^{IV} désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, cette chaîne étant de préférence :
 - un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle, les groupes tertibutyle, isopropyle, propyle (nPr), butyle (nBu) et méthyle étant particulièrement préférés
 - un groupe perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié ;
 - un groupe cycloalkyle, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe aryle éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
 - un groupe alkylaryle ou arylalkyle, où la partie aryle est éventuellement substituée, notamment par au moins un groupe alkyle ou alkoxy
- 10
- 15
- 20

11. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carbène est un composé choisi parmi les composés suivants :

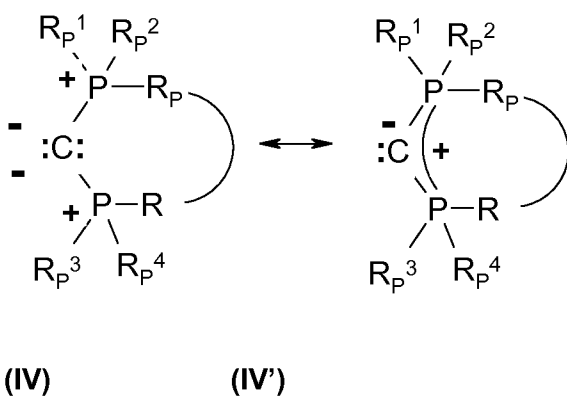
- les phosphino(amino)carbènes de formule (II) :



- les bisphosphinocarbènes de formule (III) :



- les carbodiphosphanes répondant à l'une des formules mésomères (IV) ou (IV') suivantes



- 10 où chacun des groupes R, R_P, R_P¹, R_P², R_P³, R_P⁴, R_N, et R_P¹ représente, indépendamment des autres groupes, une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclisée en tout ou partie, et éventuellement substituée, **cette chaîne étant de préférence :**

- **un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle**, linéaire ou ramifié éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe perfluoroalkyle,
- **un groupe perfluoroalkyle**, linéaire ou ramifié ;
- 5 - **un groupe cycloalkyle**, éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
- **un groupe aryle** éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy ;
- 10 - **un groupe alkylaryle ou arylalkyle**, où la partie aryle est éventuellement substituée, par exemple par au moins un groupe alkyle ou alkoxy

étant entendu que, dans chacune des formules (II), (III), (IV) et (IV'), le groupe R et le groupe R^P peuvent éventuellement être liés ensemble pour former un hétérocycle avec les deux hétéroatomes auxquels ils sont liés et le carbone divalent **[l'hétérocycle ainsi formé comportant, le cas échéant, de préférence**
15 **de 5 à 7 chaînons]**.

12. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion de carbène est comprise entre 0,1 et 50% en poids par rapport au poids de la composition, de préférence comprise entre 1 et 30%.

20

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est sous la forme d'une solution, d'une dispersion liquide ou d'un mélange solide

25 14. Procédé de préparation de la composition selon l'une des revendications 1 à 13 comprenant une étape de mélange du carbène (ou d'un précurseur) et de la matrice organique ou du précurseur

30 15. Procédé de préparation de la composition selon l'une des revendications 1 à 13 comprenant une étape de polymérisation d'un précurseur de matrice organique en présence du carbène ou d'un précurseur

16. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 13 comme catalyseur de réactions de chimie

35

17. Utilisation de la composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que la réaction est la polymérisation d'organosiloxanes, la cyanosilylation d'aldéhydes, la transesterification, la polymérisation via l'ouverture de cycles tels que les lactides, les lactones, les caprolactones, les anhydride cycliques
- 5
18. Utilisation du carbène dans la composition selon l'une des revendications 1 à 13 comme ligand de complexes organométalliques
- 10
19. Utilisation d'une matrice organique ou d'un précurseur de matrice organique tels que décrits dans l'une des revendications 1 à 13 pour protéger un carbène, tel que décrit dans l'une des revendications 1 à 13, de l'eau (liquide et/ou vapeur) et/ou de l'oxygène

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/063294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J31/22 B01J31/18 C08G77/08 C08L83/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/073279 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; BLANC-MAGNARD) 11 August 2005 (2005-08-11) page 20, line 10 - page 22, line 3; claims 1-24; examples 1,2 page 10, line 1 - page 12, line 8 -----	1-19
A	WO 03/099909 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; SYMYX TECHNOLOGIES INC [US]; BRUMMER OLIVER) 4 December 2003 (2003-12-04) page 12, line 22 - page 13, line 25 page 21, line 1 - page 22, line 14 page 37, line 23 - page 40, line 5; claims 1-12 -----	1-19

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 mars 2008

Date of mailing of the international search report

08/04/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bork, Ana-Maria

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2007/063294

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **1 - 19 in part**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See sheet Annexe PCT/ ISA 210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box II.2

Claims 1-19 (in part)

Claims 1 and 2 relate to a composition which is defined by (inter alia) the following parameter:

P1: product lifespan d1/10

Since this parameter cannot be determined clearly or with certainty on the basis of the indications provided in the description or using the objective methods currently employed in the field in question, the use of this non-standard parameter in the present context is considered to result in a lack of clarity because the claim does not clearly define the products which it covers. This makes it impossible to compare the claims with the prior art. The application thus fails to meet the requirement of clarity (PCT Article 6). The search was therefore limited to compositions comprising a carbene and an organic matrix or organic matrix precursor.

Moreover, claim 1 relates to a large number of organic matrices, and yet only very few of the claimed matrices are supported and disclosed in accordance with PCT Articles 5 and 6. The degree of non-compliance with the substantive requirements is such that it was taken into account for the purposes of conducting the search in respect of claims 1 to 19 and determining their scope (PCT Guidelines, paragraphs 9.19 and 9.23).

The search in respect of claims 1 to 19 was limited to the claimed compositions that appear to be supported by the application and to a generalised version of their structural formula; that is, the search was limited to the parts of the claims relating to compositions comprising a carbene and an organic matrix or organic matrix precursor as defined in claim 4.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the policy of the EPO when acting as International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This applies whether or not the claims were amended after receipt of the search report or during any Chapter II procedure. The applicant is reminded that if the application proceeds to the regional phase before the EPO an additional search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guidelines, Part C, VI, 8.2), as long as the problems which led to the declaration under PCT Article 17(2) have been resolved.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/063294

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005073279 A	11-08-2005	CN 1918215 A EP 1701992 A1 FR 2864543 A1 JP 2007517103 T	21-02-2007 20-09-2006 01-07-2005 28-06-2007
WO 03099909 A	04-12-2003	AU 2002367984 A1 CN 1628142 A EP 1506251 A1 JP 2005526859 T US 2006173150 A1	12-12-2003 15-06-2005 16-02-2005 08-09-2005 03-08-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2007/063294

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. B01J31/22 B01J31/18 C08G77/08 C08L83/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

B01J C08G C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2005/073279 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; BLANC-MAGNARD) 11 août 2005 (2005-08-11) page 20, ligne 10 - page 22, ligne 3; revendications 1-24; exemples 1,2 page 10, ligne 1 - page 12, ligne 8 -----	1-19
A	WO 03/099909 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; SYMYX TECHNOLOGIES INC [US]; BRUMMER OLIVER) 4 décembre 2003 (2003-12-04) page 12, ligne 22 - page 13, ligne 25 page 21, ligne 1 - page 22, ligne 14 page 37, ligne 23 - page 40, ligne 5; revendications 1-12 -----	1-19

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 mars 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/04/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bork, Ana-Maria

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALEDemande internationale n°
PCT/EP2007/063294**Cadre n° II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2(a) pour les raisons suivantes :

1. ☐ Les revendications n°s
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :
2. ☒ Les revendications n°s **1-19 en partie**
parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :
voir FEUILLE ANNEXÉE PCT/ISA/210
3. ☐ Les revendications n°s
parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n° III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°s:
4. ☐ Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°s:

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre II.2

Revendications nos.: 1-19 en partie

Les revendications 1 et 2 présentes ont trait à une composition défini (entre autres) au moyen des paramètres suivants:

P1: durée d1/10

Etant donné que le paramètre ne peut pas être clairement et de manière sûre déterminé suivant les indications données dans la description ou les méthodes objectives couramment utilisées dans le domaine, l'utilisation de ce paramètre non usuel dans le présent contexte est considéré comme menant à un manque de clarté, car la revendication ne définit pas clairement quels sont les produits qu'elle couvre. Ceci rend une comparaison de la/des revendication/s avec l'état de la technique impossible. Il en résulte que la demande ne suffit pas à l'exigence de clarté énoncée à l'article 6 PCT.

Par conséquent, la recherche a été limitée à des compositions comprenant un carbène et une matrice organique/ou un précurseur de matrice organique.

De plus, la présente revendication 1 a trait à un nombre très important des matrices organique. Un fondement et exposé au sens de l'article 6 et 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces matrices revendiqué(e)s. La non-conformité avec les exigences quant au fond est telle, qu'il en a été tenu compte pour effectuer la recherche portant sur les revendications 1-19 ainsi que pour déterminer leurs étendue (Directives du PCT, 9.19 et 9.23).

La recherche portant sur les revendications 1-19 a été limitée aux compositions revendiquées qui apparaissent avoir un fondement dans la demande et à une généralisation de leur formule structurale, c'est à dire les parties ayant trait aux compositions comprenant un carbène et une matrice organique ou un précurseur de matrice organique comme définit dans la revendication 4 présente.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II. Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant l'OEB (voir Directive OEB C-VI, 8.2) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

résolus.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2007/063294

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005073279 A	11-08-2005	CN 1918215 A	21-02-2007
		EP 1701992 A1	20-09-2006
		FR 2864543 A1	01-07-2005
		JP 2007517103 T	28-06-2007
WO 03099909 A	04-12-2003	AU 2002367984 A1	12-12-2003
		CN 1628142 A	15-06-2005
		EP 1506251 A1	16-02-2005
		JP 2005526859 T	08-09-2005
		US 2006173150 A1	03-08-2006