

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/068251 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 65/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/052596

(22) Date de dépôt international :
30 octobre 2013 (30.10.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1260484 5 novembre 2012 (05.11.2012) FR

(71) Déposant : BOSTIK SA [FR/FR]; 253 avenue du Président Wilson, F-93210 La Plaine St Denis (FR).

(72) Inventeurs : MICHAUD, Guillaume; 6, rue des Cordeliers, F-60200 Compiègne (FR). SIMON, Frédéric; 191 rue du Maréchal Leclerc, F-60400 Pont L'Eveque (FR). FOUQUAY, Stéphane; 6, Parc de Lyons, F-76130 Mont Saint-Aignan (FR).

(74) Mandataire : SANTARELLI; BP 237, 14 avenue de la Grande-Armée, F-75822 Paris Cedex 17 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

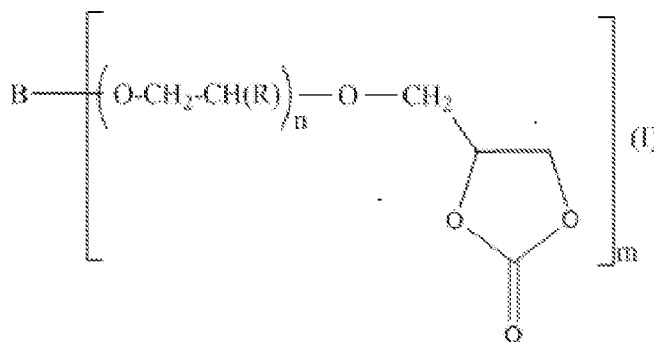
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : POLYMERS OF [4-(METHYLETHER)-1,3-DIOXOLANE-2-ONE OF POLYETHER POLYOL]

(54) Titre : POLYMÈRES DE [4-(MÉTHYLÉTHÉR)-1,3-DIOXOLANE-2-ONE DE POLYÉTHÉR POLYOL]



(57) Abstract : The invention relates to a polymer having formula (I), wherein: R is a hydrogen or an alkyl having between 1 and 4 carbon atoms; m is a number between 1 and 6; B is a monovalent, divalent, trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent radical comprising between 1 and 44 carbon atoms per molecule; and n is such that the number-average molar mass M_n of the polymer of formula (I) is between 4000 and 18000 g/mol, and the polymolecularity (Pd) thereof is in a range of 1.0 to 1.4. The invention relates to a method for the production of the polymer having formula (I). The invention also relates to a method for the production of polyurethanes, comprising the reaction of a polymer having formula (I) with a compound containing an amino group, as well as polyurethanes that can be obtained in this manner.

(57) Abrégé : L'invention concerne un polymère de formule (I) : dans laquelle R est un hydrogène ou un alkyl ayant de

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/068251 A1



1 à 4 atomes de carbone; m est un nombre de 1 à 6; B est un radical monovalent, divalent, trivalent, tétravalent, pentavalent ou hexavalent comprenant de 1 à 44 atomes de carbone par molécule; et n est tel que la masse molaire en nombre M_n du polymère de formule (I) est de 4000 à 18000 g/mol, et sa polymolécularité (Pd) est comprise dans une fourchette 1,0 à 1,4. Procédé de préparation du polymère de formule (I). Procédé de préparation de polyuréthanes comprenant la réaction d'un polymère de formule (I) avec un composé comprenant un groupement amine, ainsi que polyuréthanes susceptibles d'être ainsi obtenus.

Polymères de [4-(méthyléther)-1,3-dioxolane-2-one de polyéther polyol]

5 La présente invention a pour objet des polymères comprenant en chacune de leurs extrémités un groupement terminal 1,3-dioxolane-2-one (ou cyclocarbonate) lié à une chaîne polymérique par une fonction méthyléther (CH₂-O) substituée en alpha (α) de la 1,3-dioxolane-2-one, et leur utilisation pour la préparation de polyuréthanes par réaction avec un composé
10 comprenant au moins un groupement amine. Ces polyuréthanes, une fois formulés, sont destinés à être utilisés dans des revêtements, mastics ou adhésifs, en tant qu'additifs et/ou en tant que résines.

La synthèse de polyuréthanes se fait traditionnellement par réaction entre un diol et un diisocyanate. Les diisocyanates sont des composés toxiques en
15 tant que tels, et sont généralement obtenus à partir de phosgène, lui-même très toxique par inhalation ou par contact. Le procédé de fabrication utilisé dans l'industrie met généralement en œuvre la réaction d'une amine avec un excès de phosgène pour former un isocyanate.

La recherche d'alternatives à la synthèse de polyuréthanes sans utiliser d'isocyanate (ou NIPU pour « *Non Isocyanate Polyurethane* » en anglais),
20 représente donc un enjeu majeur.

Cette recherche a fait l'objet de nombreuses études de recherche et de développement. Les pistes les plus étudiées concernent l'utilisation de polymères dont chacun des groupements terminaux comprend un groupement
25 1,3-dioxolane-2-one en terminaison. Ces polymères réagissent avec des amines ou oligomères d'amines pour former des polyuréthanes.

Cependant, aucune des solutions proposées n'est satisfaisante.

La demande de brevet EP1088021, de Eurotech Ltd., décrit des composés oligomères de 1,3-dioxolane-2-one, parmi lesquels des composés oligomères
30 de 4-méthyléther-1,3-dioxolane-2-one de polypropylène glycol. Les composés oligomères sont synthétisés par carbonatation dans un réacteur haute pression, à partir des composés correspondants comprenant des groupements terminaux

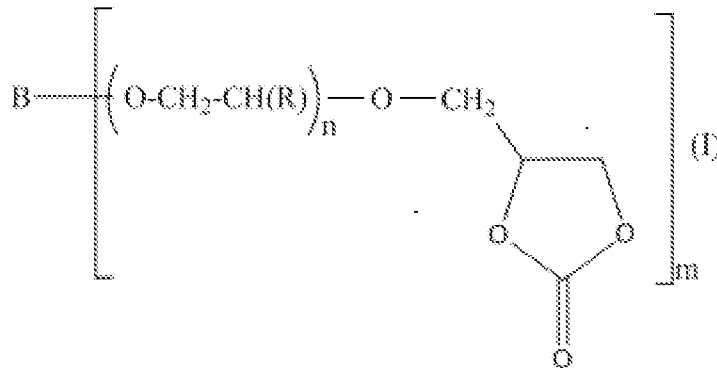
à terminaisons oxyranes (ou époxydes) : par carbonatation, les groupements oxyranes se transforment en groupements 1,3-dioxolane-2-ones. Les composés oligomères de 1,3-dioxolane-2-one sont ensuite mélangés à des oligomères d'amines de façon à synthétiser, par réticulation, des polyuréthanes.

5 Les composés oligomères de 4-méthyléther-1,3-dioxolane-2-one de polypropylène glycol décrits dans ce document ont une faible masse molaire, typiquement 350 à 3200 g/mol, et une structure en forme d'étoile comprenant de 2 à 8 branches, chaque branche comprenant un 4-méthyléther-1,3-dioxolane-2-one de polypropylène glycol et toutes les branches étant reliées
10 entre elles par un groupement hydrocarboné. Le groupement 4-méthyléther-1,3-dioxolane-2-one est en terminaison du groupement terminal de chaque branche, le groupement hydrocarboné se trouvant à l'autre extrémité de la branche. Aucun exemple de synthèse d'un composé oligomère de 4-méthyléther-1,3-dioxolane de polypropylène glycol n'est décrit. Cependant, la
15 réaction de carbonatation n'est pas complète, puisque les oligomères comprennent de 4 à 12% en poids des oligomères de départ, ce qui est problématique lors de la formation des polyuréthanes.

La demande de brevet WO 03/028644, de Eurotech Ltd décrit des composés oligomères de 4-méthyléther-1,3-dioxolane-2-one quasiment purs, et
20 en particulier des composés oligomères de 4-méthyléther-1,3-dioxolane-2-one de polypropylène glycol de faible masse molaire, typiquement de 600 à 1600 g/mol. La structure de ces oligomères est en forme d'étoile comprenant de 3 à 6 branches, chaque branche comprenant un 4-méthyléther-1,3-dioxolane-2-one de polypropylène glycol, et toutes les branches étant reliées entre elles par
25 un groupement hydrocarboné. Le groupement 4-méthyléther-1,3-dioxolane-2-one est en terminaison du groupement terminal de chaque branche, le groupement hydrocarboné se trouvant à l'autre extrémité de la branche. Aucun exemple de synthèse d'un composé oligomère de 4-méthyléther-1,3-dioxolane de polypropylène glycol n'est décrit.

30 La présente invention a pour but de fournir de nouveaux intermédiaires permettant la synthèse de polyuréthanes sans utiliser d'isocyanate.

Ainsi, la présente invention concerne un polymère de formule (I) comprenant au moins un groupement terminal 4-méthyléther-1,3-dioxolane-2-one :



5 dans laquelle :

- R est un hydrogène ou un alkyl qui comprend de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence R est l'hydrogène et/ou un radical méthyle;
- m est un nombre de 1 à 6, de préférence m est choisi parmi 2 et 3, de façon encore plus préférée m est égal à 2 ;
- 10 - B est un radical monovalent, divalent, trivalent, tétravalent, pentavalent ou hexavalent, ledit radical comprenant généralement de 1 à 44 atomes de carbone par molécule ;
- et n est tel que la masse molaire en nombre Mn du polymère de formule (I) est comprise dans une fourchette de 4000 à 18000 g/mol, et tel que la polymolécularité (Pd) du polymère de formule (I) est comprise dans une
- 15 fourchette de 1,0 à 1,4.

La polymolécularité Pd est définie comme le rapport Mw / Mn, c'est-à-dire le rapport de la masse molaire en poids à la masse molaire en nombre du polymère.

20 Les deux masses molaires Mn et Mw sont mesurées selon l'invention par chromatographie d'exclusion stérique (ou SEC, acronyme de « *Size Exclusion Chromatography* » en anglais), usuellement avec étalonnage PEG (PolyEthylèneGlycol) ou PS (PolyStyrène).

Par groupement terminal, on entend un groupement situé en bout de chaîne

25 (ou extrémité) du polymère.

Le radical B peut être linéaire ou ramifié, peut comprendre au moins une liaison saturée et/ou insaturée, et peut comprendre au moins un groupement cyclique et/ou alicyclique.

Le radical B est de préférence choisi dans le groupe formé par les radicaux
5 formés à partir des composés méthanol, éthylène glycol, propylène glycol, néopentyl glycol, alcool gras dimère, triméthylolpropane, pentaérythritol, glycérol, arabinol et sorbitol, par départ d'au moins un groupement hydroxyle.

Le radical divalent polymérique $\text{-(OCH}_2\text{-CH(R)-)}_n\text{-}$ a généralement une
10 masse molaire en nombre comprise dans une fourchette d'environ 667 à 18000 g/mol.

Le radical divalent polymérique $\text{-(OCH}_2\text{-CH(R)-)}_n\text{-}$ peut être formé à partir d'un copolymère, séquencé ou statistique, d'au moins deux radicaux divalents de polymères, de formules $\text{-(OCH}_2\text{-CH(R1)-)}_{n1}\text{-}$ et $\text{-(OCH}_2\text{-CH(R2)-)}_{n2}\text{-}$, où $n1$ et $n2$ sont tels que la masse molaire en nombre M_n du polymère de formule (I)
15 est comprise dans une fourchette de 4000 à 18000 g/mol, et tel que la polymolécularité (Pd) du polymère de formule (I) est comprise dans une fourchette de 1,0 à 1,4.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le radical divalent polymérique $\text{-(OCH}_2\text{-CH(R)-)}_n\text{-}$ comprend une pluralité d'unités répétitives
20 oxyalkylènes, de préférence oxyéthylènes, oxypropylènes, oxybutylènes et/ou oxyhéxylènes.

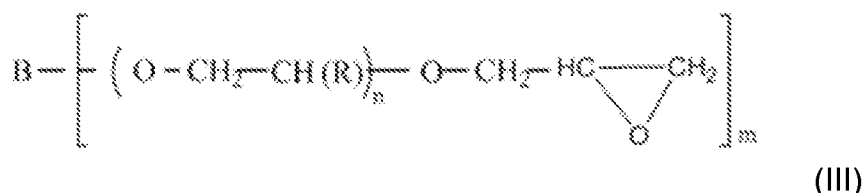
Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le radical divalent polymérique $\text{-(OCH}_2\text{-CH(R)-)}_n\text{-}$ est choisi dans le groupe formé par les radicaux polyoxyéthylènes, polyoxypropylènes, polyoxybutylènes, polyoxyhéxylènes, et
25 leurs copolymères. Les copolymères sont généralement séquencés ou statistiques.

De préférence, le radical divalent $\text{-(OCH}_2\text{-CH(R)-)}_n\text{-}$ est formé à partir d'un polyéther polyol choisi dans le groupe formé par les copolymères formés à partir d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène. Les copolymères sont
30 généralement séquencés ou statistiques.

Comme il est connu de l'homme du métier, ces polyéthers polyols peuvent être préparés par polymérisation à ouverture de cycle de composé cyclique

comprenant de l'oxygène tel qu'un composé choisi dans le groupe formé par l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, souvent en présence d'un initiateur tel qu'un diol monomérique.

L'invention concerne encore un procédé de préparation d'au moins un polymère de formule (I) selon l'invention, comprenant une étape de carbonatation d'au moins un polymère de formule (III) ci-après dans laquelle B, R, m et n ont les mêmes significations que celles de la formule (I) :

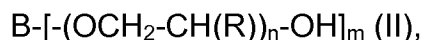


en présence de CO₂, généralement à une pression comprise entre 5.10⁴ et 2.10⁷ Pa (i.e. entre 0,5 et 200 bar) et à une température comprise entre 30 et 180°C, cette étape étant de préférence réalisée dans des conditions supercritiques à une pression comprise entre 10⁷ et 2.10⁷ Pa (i.e. entre 100 et 200 bar) et à une température comprise entre 80 et 150°C. Lorsque la température est inférieure à 80°C, la cinétique est généralement beaucoup trop lente et l'énergie d'activation est généralement insuffisante, et lorsque la température est supérieure à 180°C, on observe généralement une dégradation du catalyseur.

L'étape de carbonatation s'effectue généralement ainsi qu'il est connu de l'homme du métier, à la pression et à la température indiquées ci-dessus. Ainsi l'étape de carbonatation s'effectue généralement en présence de CO₂ sous toute forme, par exemple à l'état liquide, gazeux ou supercritique (selon la pression de réaction), et d'un réactif généralement choisi parmi le bromure de tétrabutylammonium, l'hydroxyde de tétrabutylammonium, les mélanges comprenant du tétrachlorure d'étain (SnCl₄ :5H₂O). L'étape de carbonatation s'effectue de préférence en présence de CO₂ à l'état supercritique et de bromure de tétrabutylammonium.

L'étape de carbonatation est par exemple effectuée selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet WO 03/028644 ou dans la demande de brevet FR 2952933.

Dans un mode de réalisation préféré, le polymère de formule (III) est obtenu par réaction d'au moins un polymère de formule (II), dans laquelle B, R, m et n ont les mêmes significations que celles de la formule (I) :



5 avec l'épichlorhydrine.

Cette réaction, qui permet de substituer les groupements hydroxyles terminaux par des groupements oxiranes (ou époxydes), peut être effectuée par exemple selon le mode opératoire décrit dans le brevet US 2888426, ou bien selon le mode opératoire décrit dans la demande de brevet JP 2007009158.

10 Elle peut s'effectuer en une ou plusieurs étapes.

L'invention concerne enfin un procédé de préparation de polyuréthanes comprenant la réaction d'au moins un polymère de formule (I) selon l'invention avec au moins un composé comprenant au moins un, de préférence au moins deux, groupements amines, par exemple choisi parmi les amines, les diamines, 15 les triamines et les polyamines, ainsi que les polyuréthanes susceptibles d'être obtenus par ce procédé de préparation.

Les amines sont de préférence telles qu'au moins un groupement amine, de préférence tous les groupements amines, sont des groupements amines primaires.

20 Les polyuréthanes ainsi obtenus, qui sont nouveaux, sont avantageusement sans isocyanate.

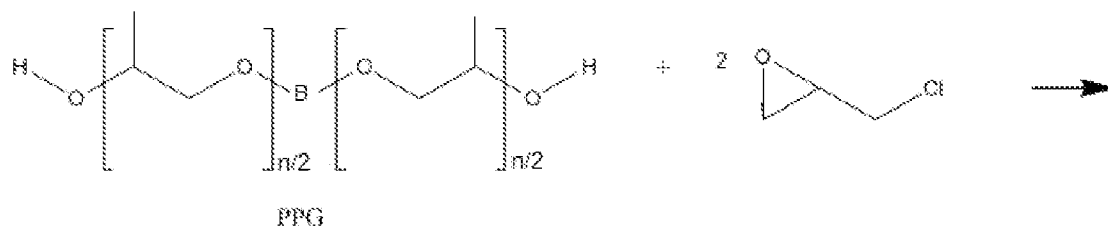
Ces polyuréthanes, une fois formulés (i.e. mis en formule avec d'autres additifs éventuels), sont destinés à être utilisés dans des revêtements, mastics ou adhésifs, en tant que charges et/ou en tant que résines. Il est aussi possible 25 de formuler indépendamment le polymère de formule (I) et le composé comprenant au moins un groupement amine, avant leur mélange.

L'invention sera mieux comprise à la vue des exemples qui suivent.

EXEMPLES

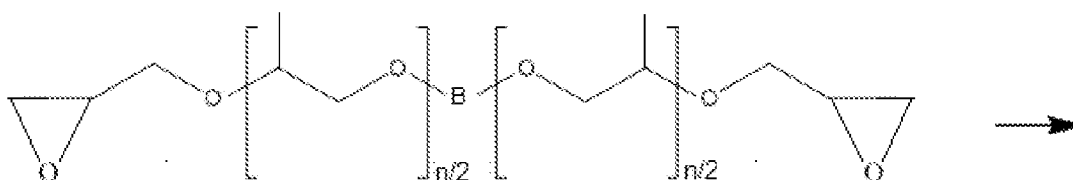
30 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Les réactions de synthèse des exemples ont été menées selon le schéma ci-après :



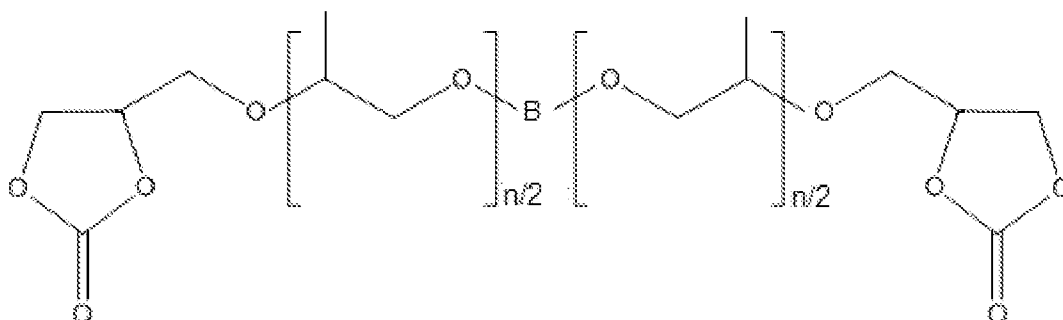
(II)

5 1)



(III)

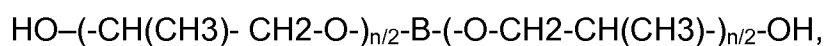
2)



10 (I)

Le composé (I) synthétisé était tel que $m = 2$, $R = \text{méthyl}$, et B était un radical divalent propylène ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$).

Le produit de départ PPG (PolyPropylèneGlycol) était soit le produit commercial Acclaim[®] Polyol 4200 (de masse molaire en nombre M_n de 4000 g/mol), soit le produit commercial Acclaim[®] Polyol 18200 (de masse molaire en nombre M_n de 18000 g/mol), ces deux produits étant commercialisés par la société Bayer Material Science. Chaque PPG était de formule :



20 n étant fonction de la masse molaire du PPG.

1) **Synthèses des diglycidyl éthers de polypropylène glycol de formule (II)**

Chacune de ces deux synthèses a été effectuée en deux étapes successives a) et b), conformément au protocole décrit dans le brevet US 2888426.

Etape a) : Addition de l'épichlorhydrine sur les groupements hydroxyles terminaux des polypropylène glycols

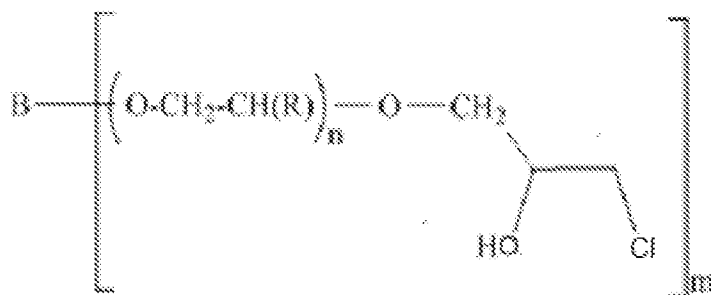
i. Première addition

2,5 moles de Acclaim[®] Polyol 4200 (Mn = 4000) ayant un IOH de 28,0 mg KOH/g (10,0 g), ont été mélangées avec 30 cm³ d'une solution à 10% de trifluorure de Bore (BF₃) dans l'éther (soit environ 2 à 3 g de BF₃). Le mélange a été chauffé jusqu'à environ 80 ± 3°C. Environ 7,5 moles d'épichlorohydrine (699 g) ont été introduites sur une période de 4 à 5 heures. Après 8 à 10 heures, la réaction était complète et l'excès d'épichlorohydrine a été éliminé sous vide.

ii. Seconde addition

2,5 moles de Acclaim[®] Polyol 18200 (Mn = 18000) ayant un IOH de 6,2 mg KOH/g (45,0 g), ont été mélangées avec 30 cm³ d'une solution à 10% de trifluorure de Bore (BF₃) dans l'éther (soit environ 2 à 3 g de BF₃). Le mélange a été chauffé jusqu'à environ 80 ± 3°C. Environ 7,5 moles d'épichlorohydrine (699 g) ont été introduites sur une période de 4 à 5 heures. Après 16 à 18 heures, la réaction était complète et l'excès d'épichlorohydrine a été éliminé sous vide.

Les produits obtenus étaient de structure suivante, que le composé de départ soit un Acclaim[®] Polyol 4200 ou un Acclaim[®] Polyol 18200 :



Etapes b) : Etapes de déshydrochloration des produits de l'étape a)

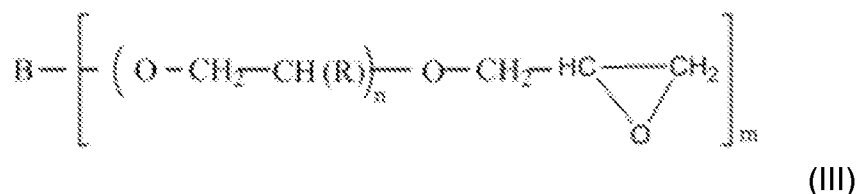
1626 g d'aluminate de sodium technique ont été ajoutés à chacun des deux milieux réactionnels issus de l'étape a), avec 340 g d'eau et 5521 g de dioxane.

- 5 A chaque fois, le milieu réactionnel a été mis sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes puis chauffé et maintenu au reflux du condenseur pendant 10 heures (environ 95°C). Au terme des 10 heures, le milieu réactionnel a été filtré et le résidu de filtration a été lavé avec du dioxane. Le filtrat a été porté à une température de 150°C sous pression réduite (30 mm Hg) afin d'éliminer le mélange eau/dioxane. Le résidu a montré entre 1,87 et 2,00 radicaux glycidyl éthers par mole de polypropylène glycol.

Le rendement total de l'ensemble des deux étapes a) et b) était pour chacun des cas d'environ 93%, calculé sur le polypropylène glycol initial, que ce soit l'Acclaim® 4200 ou l'Acclaim® 18200.

- 15 Les produits finaux ont été filtrés séparément sur argile. Il aurait aussi été possible de les filtrer sur un composé de type charbon actif ou équivalent.

Les produits obtenus étaient de structure suivante, que le composé de départ soit un Acclaim® Polyol 4200 ou un Acclaim® Polyol 18200 :



20 **2) Synthèse des di[4-(méthyléther)-1,3-dioxolane-2-one de polypropylène glycol] (composés de formule (I))**

Cette synthèse a été effectuée conformément au protocole décrit dans la demande de brevet WO 03/028644 ou dans la demande de brevet FR 2952933.

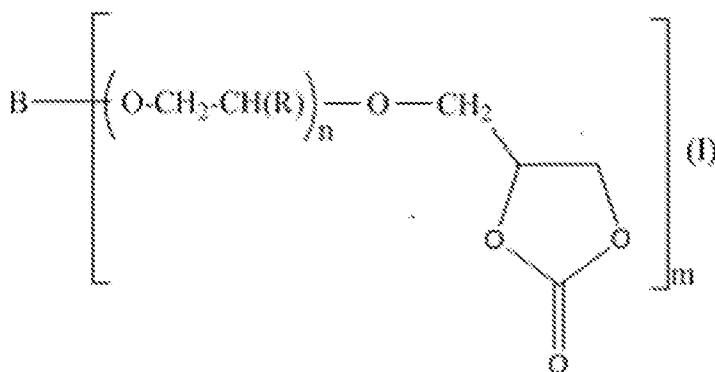
- 25 La carbonatation s'est déroulée séparément pour chacun des deux composés de formule (III) issus de l'étape 1), dans un réacteur haute pression en présence du diglycidyl éther de polypropylène glycol issu de l'étape 1), et de 4 à 6 % en poids de bromure de tétrabutylammonium (TBNBr). Le réacteur a été chauffé à une température de 120°C puis du dioxyde de carbone a été

introduit jusqu'à atteindre une pression d'au moins 100 bar (1 bar = 10^5 Pa). La réaction a été arrêtée lorsque la conversion des fonctions époxydes était totale.

Cette étape de carbonatation a été effectuée en présence de CO_2 supercritique et de bromure de tétrabutylamonium, à une température d'environ 120°C, et le dioxyde de carbone a été introduit à une pression comprise d'environ 20 MPa.

Les produits ainsi obtenus, correspondants respectivement aux polyols Acclaim® 4200 et Acclaim® 18200, ont été chacun caractérisés par RMN : ^1H NMR (CDCl_3) ppm : 4,85 (bm, $\text{CH}_3\text{CH-O}$), 4.4-4.0 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$ 1,3-dioxolane-2-one), 3.65-3.25 (bm, CHO and CH_2 polymère), 3.2 (m, 2H CHO 1,3-dioxolane-2-one), 2.8-2.6 (m, 4H CH_2O 1,3-dioxolane-2-one), 1.25 (bs, CH_3 polymère). ^{13}C NMR (CDCl_3) ppm : 155.7, 130.1, 129.2, 128.4, 125.4, 76.0-68.6, 68.2, 68.1, 49.2, 44.7, 17.4, 16.8.

Ils étaient de structure suivante, que le composé de départ soit un Acclaim® Polyol 4200 ou un Acclaim® Polyol 18200 :



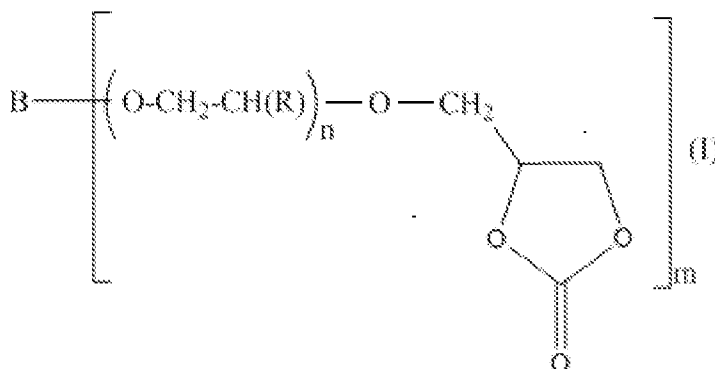
3. Synthèse des polyhydroxyuréthanes à partir des di[4-(méthyléther)-1,3-dioxolane-2-one de propylène glycols] de l'exemple 2

Il a été mis en réaction, séparément, à 80°C et dans un rapport stœchiométrique, un mélange d'un des di[4-(méthyléther)-1,3-dioxolane-2-one de propylène glycol] de l'exemple 2 et de diamine primaire de type polyéther diamine (JEFFAMINE EDR 176, Huntsman) et ce, jusqu'à disparition complète de la bande infrarouge caractéristique des groupements 1,3-dioxolane-2-one (à 1800 cm^{-1}) et apparition des bandes caractéristiques de la liaison carbamate (bande à 1700 cm^{-1}). La durée de la réaction était d'environ 72 heures.

Dans chaque cas, le produit ainsi synthétisé a conduit à la formation d'un polyhydroxyuréthane, lequel mélange bicomposant formulé de façon adéquate a permis d'obtenir les propriétés adhésives souhaitées.

REVENDICATIONS

1. Polymère de formule (I) comprenant au moins un groupement terminal 4-méthyléther-1,3-dioxolane-2-one:



5

dans laquelle :

- R est un hydrogène ou un alkyl qui comprend de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence R est l'hydrogène et/ou un radical méthyle ;
- m est un nombre de 1 à 6, de préférence m est choisi parmi 2 et 3, de façon encore plus préférée m est égal à 2 ;
- B est un radical monovalent, divalent, trivalent, tétravalent, pentavalent ou hexavalent, ledit radical comprenant généralement de 1 à 44 atomes de carbone par molécule ;
- et n est tel que la masse molaire en nombre M_n du polymère de formule (I) est comprise dans une fourchette de 4000 à 18000 g/mol, et tel que la polymolécularité (Pd) du polymère de formule (I) est comprise dans une fourchette de 1,0 à 1,4.

15

2. Polymère selon la revendication 1, ledit composé étant tel que le radical B est choisi dans le groupe formé par les radicaux formés à partir des composés méthanol, éthylène glycol, propylène glycol, néopentyl glycol, alcool gras dimère, triméthylolpropane, pentaérythritol, glycérol, arabinol et sorbitol, par départ d'au moins un groupement hydroxyle.

20

3. Polymère selon l'une des revendications 1 et 2, tel que le radical divalent polymérique $-(\text{-OCH}_2\text{-CH(R)-})_n\text{-}$ comprend une pluralité d'unités répétitives oxyalkylènes, de préférence oxyéthylènes, oxypropylènes, oxybutylènes et/ou oxyhéxylènes.

5

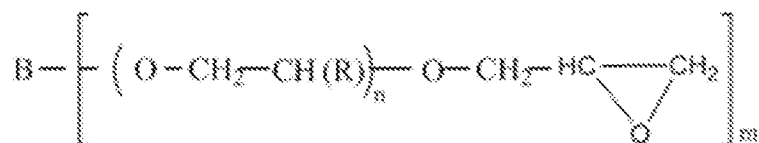
4. Polymère selon l'une des revendications 1 à 3, tel que le radical divalent polymérique $-(\text{-OCH}_2\text{-CH(R)-})_n\text{-}$ est choisi dans le groupe formé par les radicaux polyoxyéthylènes, polyoxypropylènes, polyoxybutylènes, polyoxyhéxylènes, et leurs copolymères.

10

5. Polymère selon l'une des revendications 1 à 4, tel que le radical divalent polymérique $-(\text{-OCH}_2\text{-CH(R)-})_n\text{-}$ est formé à partir d'un polyéther polyol choisi dans le groupe formé par les copolymères réalisés à partir d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.

15

6. Procédé de préparation d'au moins un polymère de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant une étape de carbonatation d'au moins un polymère de formule (III) ci-après dans laquelle B, R, m et n ont les mêmes significations que celles de la formule (I) :



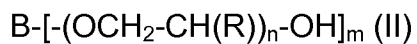
20

(III)

en présence de CO_2 , généralement à une pression comprise entre $5 \cdot 10^4$ et $2 \cdot 10^7$ Pa et à une température comprise entre 30 et 180°C , cette étape étant de préférence réalisée dans des conditions supercritiques à une pression comprise entre 10^7 et $2 \cdot 10^7$ Pa et à une température comprise entre 80 et 150°C .

25

7. Procédé de préparation selon la revendication 6, tel que le polymère de formule (III) est obtenu par réaction d'au moins un polymère de formule (II), dans laquelle B, R, m et n ont les mêmes significations que celles de la formule (I) :



avec l'épichlorhydrine.

8. Procédé de préparation de polyuréthanes comprenant la réaction d'au
5 moins un polymère de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1
à 5, avec au moins un composé comprenant au moins un, de préférence au
moins deux, groupements amines, par exemple choisi parmi les amines, les
diamines, les triamines et les polyamines.
- 10 9. Polyuréthanes susceptibles d'être obtenus par le procédé de
préparation selon la revendication 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/052596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G65/00 ADD.		
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) C08G		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/65969 A1 (EUROTECH LTD [US]) 23 December 1999 (1999-12-23) claims 1-51; examples 1-5 -----	1-9
A	EP 1 020 457 A1 (POLYMATE LTD [IL]; CHEMONOL LTD [IL]) 19 July 2000 (2000-07-19) claims 1-8; examples 1-2 -----	1-9
A	WO 03/028644 A2 (EUROTECH LTD [US]; FIGOVSKY OLEG [IL]; SHAPOVALOV LEONID [IL]) 10 April 2003 (2003-04-10) claims 1-61; figure 9; examples 1-13 -----	1-9
A	WO 96/26224 A1 (EASTMAN CHEM CO [US]) 29 August 1996 (1996-08-29) claims 1-15; examples 1-5 ----- -/-	1-9
☒ 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 application or patent 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 December 2013	Date of mailing of the international search report 03/01/2014	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kositza, Matthias	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/052596

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MYOUNG KOO PARK ET AL: "New Oligomeric Ether Plasticizers for Solid Polymer Electrolytes: Synthesis and Electrical Properties of Oligomeric PEO Having Bis(five-membered cyclic carbonate)s at Chain Ends", J. IND. ENG. CHEM., vol. 11, no. 2, 2005, pages 222-227, XP002699005, "Scheme 1" et "Synthesis" -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/052596

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9965969	A1	23-12-1999	
		AU 4441099 A	05-01-2000
		CA 2335000 A1	23-12-1999
		DE 1088021 T1	20-12-2001
		DE 69924845 D1	25-05-2005
		DE 69924845 T2	02-03-2006
		EP 1088021 A1	04-04-2001
		JP 2002518532 A	25-06-2002
		KR 20010071470 A	28-07-2001
		US 6120905 A	19-09-2000
		WO 9965969 A1	23-12-1999
EP 1020457	A1	19-07-2000	
		AU 1172800 A	01-08-2000
		EP 1020457 A1	19-07-2000
		US 6407198 B1	18-06-2002
		WO 0042033 A1	20-07-2000
WO 03028644	A2	10-04-2003	
		AU 2002337780 A1	14-04-2003
		EP 1432488 A2	30-06-2004
		US 2004192803 A1	30-09-2004
		WO 03028644 A2	10-04-2003
WO 9626224	A1	29-08-1996	
		AU 4915696 A	11-09-1996
		BR 9607278 A	23-06-1998
		DE 69602178 D1	27-05-1999
		DE 69602178 T2	26-08-1999
		EP 0811020 A1	10-12-1997
		ES 2130804 T3	01-07-1999
		JP H11500172 A	06-01-1999
		US 5567527 A	22-10-1996
		WO 9626224 A1	29-08-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052596

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08G65/00
ADD.

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)
C08G

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99/65969 A1 (EUROTECH LTD [US]) 23 décembre 1999 (1999-12-23) revendications 1-51; exemples 1-5 -----	1-9
A	EP 1 020 457 A1 (POLYMATE LTD [IL]; CHEMONOL LTD [IL]) 19 juillet 2000 (2000-07-19) revendications 1-8; exemples 1-2 -----	1-9
A	WO 03/028644 A2 (EUROTECH LTD [US]; FIGOVSKY OLEG [IL]; SHAPOVALOV LEONID [IL]) 10 avril 2003 (2003-04-10) revendications 1-61; figure 9; exemples 1-13 -----	1-9
A	WO 96/26224 A1 (EASTMAN CHEM CO [US]) 29 août 1996 (1996-08-29) revendications 1-15; exemples 1-5 ----- -/-	1-9



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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 décembre 2013

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/01/2014

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kositza, Matthias

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	MYOUNG KOO PARK ET AL: "New Oligomeric Ether Plasticizers for Solid Polymer Electrolytes: Synthesis and Electrical Properties of Oligomeric PEO Having Bis(five-membered cyclic carbonate)s at Chain Ends", J. IND. ENG. CHEM., vol. 11, no. 2, 2005, pages 222-227, XP002699005, "Scheme 1" et "Synthesis" -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052596

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9965969	A1	23-12-1999	AU 4441099 A	05-01-2000
			CA 2335000 A1	23-12-1999
			DE 1088021 T1	20-12-2001
			DE 69924845 D1	25-05-2005
			DE 69924845 T2	02-03-2006
			EP 1088021 A1	04-04-2001
			JP 2002518532 A	25-06-2002
			KR 20010071470 A	28-07-2001
			US 6120905 A	19-09-2000
			WO 9965969 A1	23-12-1999
EP 1020457	A1	19-07-2000	AU 1172800 A	01-08-2000
			EP 1020457 A1	19-07-2000
			US 6407198 B1	18-06-2002
			WO 0042033 A1	20-07-2000
WO 03028644	A2	10-04-2003	AU 2002337780 A1	14-04-2003
			EP 1432488 A2	30-06-2004
			US 2004192803 A1	30-09-2004
			WO 03028644 A2	10-04-2003
WO 9626224	A1	29-08-1996	AU 4915696 A	11-09-1996
			BR 9607278 A	23-06-1998
			DE 69602178 D1	27-05-1999
			DE 69602178 T2	26-08-1999
			EP 0811020 A1	10-12-1997
			ES 2130804 T3	01-07-1999
			JP H11500172 A	06-01-1999
			US 5567527 A	22-10-1996
			WO 9626224 A1	29-08-1996