

(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
23 mars 2017 (23.03.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/046544 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 4/38 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/052357

(22) Date de dépôt international :
16 septembre 2016 (16.09.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
15 58808 18 septembre 2015 (18.09.2015) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : **Ji, Bin**; Arkema (Changshu) Fluorochemical Co. Ltd, No. 18 Haining Road, Advanced Industrial Material Park of Changshu, Jiangsu, Jiangsu 215522 (CN). **ZOU, Shenglin**; 6/F Block 1, Life Hub@Daning, 1868 Gonghexin Road, Shanghai, 200072 (CN). **DAI, Peng**; Arkema (Changshu) Fluorochemical Co. Ltd, No. 18 Haining Road, Advanced Industrial Material Park of Changshu, Jiangsu, Jiangsu 215522 (CN).

(74) Mandataire : **GORINTIN, Sarah**; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (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, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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).

Publiée :

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

(54) Title : INITIATOR MIXTURE, COMPOSITION, THE USE THEREOF, POLYOL POLYMER PREPARATION METHOD, AND POLYOL POLYMER OBTAINED BY THE METHOD

(54) Titre : MELANGE D'INITIATEURS, COMPOSITION, LEUR UTILISATION, PROCEDE DE PREPARATION D'UN POLYMERE POLYOL ET POLYMERE POLYOL OBTENU PAR LE PROCEDE

(57) Abstract : The present invention relates to an initiator mixture, a composition, the use thereof, a polyol polymer preparation method, and a polyol polymer obtained by the method. The initiator mixture includes: a first peroxide of formula (I) R₁-O-O-R₂, in which R₁ and R₂ are, independently, an alkyl group or an alkanoyl group containing 1 to 30 carbon atoms, preferably 3 to 20 carbon atoms, and even more preferably 4 to 20 carbon atoms, and a second peroxide of formula (II) R₃-O-O-R₄-O-O-R₅, in which R₃ and R₅ are, independently, an alkyl group containing 1 to 30 carbon atoms, preferably 3 to 20 carbon atoms, and even more preferably 5 to 10 carbon atoms, and R₄ is a cycloalkylene group containing 3 to 30 carbon atoms, preferably 4 to 20 carbon atoms, and even more preferably 5 to 10 carbon atoms.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un mélange d'initiateurs, une composition, leur utilisation, un procédé de préparation d'un polymère polyol et un polymère polyol obtenu par le procédé. Le mélange d'initiateurs comprend: un premier peroxyde de formule (I) R₁-O-O-R₂, dans laquelle R₁ et R₂ représentent indépendamment un groupe alkyle ou un groupe alcanyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 4 à 20 atomes de carbone; et un deuxième peroxyde de formule (II) R₃-O-O-R₄-O-O-R₅, dans laquelle R₃ et R₅ représentent indépendamment un groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et R₄ représente un groupe cycloalkylène comprenant 3 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone.



WO 2017/046544 A1

MELANGE D'INITIATEURS, COMPOSITION, LEUR UTILISATION, PROCEDE
DE PREPARATION D'UN POLYMERE POLYOL ET POLYMERE POLYOL
OBTENU PAR LE PROCEDE

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un mélange d'initiateurs, une composition, leur utilisation, un procédé de préparation d'un polymère polyol et un polymère polyol obtenu par le procédé.

10 ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Les polymères polyols (POP) sont largement utilisés dans les mousses de polyuréthanes, telles que les oreillers, les canapés et analogues. À présent, un initiateur azo tel que l'azodiisobutyronitrile (AIBN) est largement utilisé en tant qu'initiateur pour la préparation des polymères polyols.

15 Puisque la décomposition de l'initiateur azo est toxique et que la dose de l'initiateur azo utilisé est élevée, un initiateur peroxydique tel que le peroxyde de *t*-amyle a été utilisé pour remplacer l'initiateur azo. Mais les problèmes principaux de l'initiateur peroxydique sont que la quantité du monomère résiduel dans le POP est élevée et que la viscosité du POP final est élevée.

20 Ainsi, il existe encore un besoin pour un initiateur peroxydique permettant de réduire la quantité de monomère résiduel et/ou la viscosité du POP final.

RESUME DE L'INVENTION

Un premier objectif de l'invention est de proposer un mélange d'initiateurs
25 comprenant un premier peroxyde de formule (I) et un deuxième peroxyde de formule (II) :

(I) $R_1-O-O-R_2$,

dans laquelle R_1 et R_2 représentent indépendamment un groupe alkyle ou un groupe alcanoyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone,
30 et de manière davantage préférée 4 à 20 atomes de carbone,

(II) $R_3-O-O-R_4-O-O-R_5$,

dans laquelle R_3 et R_5 représentent indépendamment un groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et R_4 représente un groupe cycloalkylène
35 comprenant 3 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, R_1 et/ou R_2 représentent un groupe alcanoyle.

Selon un mode de réalisation, R_1 et/ou R_2 représentent un groupe *t*-amyle.

Selon un mode de réalisation, au moins un R₁ représente un groupe alcanoyle et R₂ représente un groupe *t*-amyle.

Selon un mode de réalisation, R₁ est choisi dans le groupe constitué par formacyle, acétyle, propionyle, butyryle, valéryle, pivaloyle, caproyle, énanthyle, capryloyle, 2-éthylcaproyle, nonanoyle, décanoyle, undécanoyle, dodécanoyle, tridécanoyle, tétradécanoyle, hexadécanoyle, octadécanoyle et eicosanoyle.

Selon un mode de réalisation, R₂, R₃ et R₅ représentent indépendamment un groupe tert-alkyle comprenant 4 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et sont en particulier choisis indépendamment dans le groupe constitué par *t*-butyle, *t*-amyle, *t*-hexyle, *t*-heptyle, *t*-octyle, *t*-nonyle et *t*-décyle.

Selon un mode de réalisation, R₄ représente un groupe 1,1-cycloalkylène, et est de préférence choisi dans le groupe constitué par cyclopropylène, cyclobutylène, cyclopentylène, cyclohexylène, cycloheptylène, cyclooctylène, cyclononylène et cyclodécylène.

Tous les modes de réalisation pour R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅ sont possibles en combinaison pour les formules (I) et (II).

Selon un mode de réalisation, le premier peroxyde de formule (I) est le peroxy-2-éthylhexanoate de *t*-amyle, le peroxy-pivalate de tert-amyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle ou le peroxy-néodécanoate de tert-amyle.

Selon un mode de réalisation, le deuxième peroxyde de formule (II) est le 1,1-di(*t*-amylperoxy)-cyclohexane, le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane ou le 1,1-di(tert-butylperoxy)-cyclohexane.

Selon un mode de réalisation, le mélange d'initiateurs comprend 50 à 90 % en poids, de préférence 70 à 90 % en poids, du premier peroxyde de formule (I) et 10 à 50 % en poids, de préférence 10 à 30 % en poids, du deuxième peroxyde de formule (II), par rapport au poids total du mélange d'initiateurs.

Selon un mode de réalisation, le mélange d'initiateurs comprend en outre un troisième peroxyde de formule (III) :

(III) R₆-O-O-C(=O)-O-R₇,

dans laquelle R₆ et R₇ représentent indépendamment un groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, R₆ représente un groupe tert-alkyle comprenant 4 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et est en particulier choisi dans le groupe constitué par *t*-butyle, *t*-amyle, *t*-hexyle, *t*-heptyle, *t*-octyle, *t*-nonyle et *t*-décyle.

Selon un mode de réalisation, R₇ est choisi dans le groupe constitué par méthyle,

éthyle, propyle, butyle, amyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthylhexyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, cétyle, octadécyle et eicosyle.

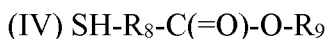
Des R₆ et R₇ possibles indiqués précédemment sont présents sur la formule (III).

Selon un mode de réalisation, le troisième peroxyde de formule (III) est l'OO-t-amyl-O-(2-éthylhexyl)-monoperoxycarbonate ou l'OO-t-butyl-O-(2-éthylhexyl)-monoperoxycarbonate.

Selon un mode de réalisation, le mélange d'initiateurs comprend 50 à 90 % en poids, de préférence 70 à 90 % en poids, du premier peroxyde de formule (I), 10 à 50 % en poids, de préférence 10 à 30 % en poids du deuxième peroxyde de formule (II), et une quantité supérieure à 0 et inférieure ou égale à 30 % en poids, de préférence de 10 à 20 % en poids, du troisième peroxyde de formule (III), par rapport au poids total du mélange d'initiateurs.

Un deuxième objectif de l'invention est de proposer une composition comprenant le mélange d'initiateurs selon la présente invention et un agent de transfert de chaînes à base de thiol.

Selon un mode de réalisation, l'agent de transfert de chaînes à base de thiol est un agent de transfert de chaînes de formule (IV) :



dans laquelle R₈ représente un groupe alkylène comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et R₉ représente un groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, R₈ est choisi dans le groupe constitué par méthylène, éthylène, propylène, butylène, pentylène, hexylène, heptylène, octylène, nonylène et décylène.

Selon un mode de réalisation, R₉ est choisi dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, propyle, butyle, amyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthylhexyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, cétyle, octadécyle et eicosyle.

Des R₈ et R₉ possibles indiqués précédemment sont présents sur la formule (IV).

Selon un mode de réalisation, l'agent de transfert de chaînes de formule (IV) est le thioglycolate de 2-éthylhexyle.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend 30 à 70 % en poids, de préférence 40 à 60 % en poids, du mélange d'initiateurs et 30 à 70 % en poids, de préférence 40 à 60 % en poids, de l'agent de transfert de chaînes à base de thiol, par rapport au poids total de la composition.

Un troisième objectif de l'invention est de proposer un procédé de préparation d'un polymère polyol, comprenant : l'utilisation du mélange d'initiateurs selon la présente

invention ou de la composition selon l'invention en tant qu'initiateur.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend la polymérisation d'un mélange réactionnel comprenant un polyol, un monomère éthyléniquement insaturé et un macromonomère en présence du mélange d'initiateurs ou de la composition.

5 Selon un mode de réalisation, la quantité du mélange d'initiateurs ou de la composition est de 0,1 à 0,8 % en poids, par rapport au poids du mélange réactionnel.

Un quatrième objectif de l'invention est de proposer une utilisation du mélange d'initiateurs selon la présente invention ou de la composition selon l'invention pour la préparation d'un polymère polyol.

10 Un cinquième objectif de l'invention est de proposer un polymère polyol obtenu par le procédé selon la présente invention.

La présente invention permet de surmonter un ou plusieurs des inconvénients de l'art antérieur. En particulier, l'invention permet de réduire la quantité de monomère résiduel et/ou la viscosité du polymère polyol.

15 L'invention est fondée sur la découverte selon laquelle la combinaison du premier peroxyde de formule (I) et du deuxième peroxyde de formule (II) permet d'obtenir un effet synergique en termes de réduction de la quantité du monomère résiduel, en comparaison du premier peroxyde de formule (I) ou du deuxième peroxyde de formule (II) seuls.

20 Par ailleurs, selon la présente invention, l'ajout supplémentaire de l'agent de transfert de chaînes à base de thiol, en particulier de l'agent de transfert de chaînes de formule (IV), permet de réduire la dose de l'initiateur peroxydique et également de diminuer la viscosité du polymère polyol final.

25 DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION

L'invention sera maintenant décrite plus en détail sans limitation par la description suivante. Sauf indication contraire, toutes les concentrations et tous les rapports sont exprimés en poids.

30 L'invention concerne un mélange d'initiateurs, une composition comprenant le mélange d'initiateurs, leur utilisation, un procédé de préparation d'un polymère polyol et un polymère polyol obtenu par le procédé.

Selon le premier aspect, le mélange d'initiateurs de la présente invention comprend un premier peroxyde de formule (I) et un deuxième peroxyde de formule (II) :

(I) $R_1-O-O-R_2$,

35 dans laquelle R_1 et R_2 représentent indépendamment un groupe alkyle ou un groupe alcanoyloxy comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 4 à 20 atomes de carbone,

(II) $R_3-O-O-R_4-O-O-R_5$,

dans laquelle R₃ et R₅ représentent indépendamment un groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et R₄ représente un groupe cycloalkylène comprenant 3 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone.

R₁, R₂, R₃ et R₅ peuvent chacun être linéaires ou ramifiés. R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅ peuvent chacun être substitués ou non substitués, et les substituants peuvent comprendre halogène (p. ex. F, Cl, Br ou I), alkyle (p. ex. en C1 à C10), alcoxy (p. ex. en C1 à C10) et analogues. Selon un mode de réalisation, R₁, R₂, R₃ et R₅ peuvent chacun être un groupe alkyle linéaire ou ramifié non substitué, et R₄ peut être un groupe cycloalkylène non substitué.

R₁ et/ou R₂ représentent un groupe alcanoyle. Par ailleurs, R₁ et/ou R₂ représentent un groupe *t*-amyle.

R₁ peut être choisi dans le groupe constitué par formacyle, acétyle, propionyle, butyryle, valéryle, pivaloyle, caproyle, énanthyle, capryloyle, 2-éthylcaproyle, nonanoyle, décanoyle, undécanoyle, dodécanoyle, tridécanoyle, tétradécanoyle, hexadécanoyle, octadécanoyle et eicosanoyle.

R₂, R₃ et R₅ peuvent chacun représenter indépendamment un groupe tert-alkyle comprenant 4 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et sont en particulier choisis indépendamment dans le groupe constitué par *t*-butyle, *t*-amyle, *t*-hexyle, *t*-heptyle, *t*-octyle, *t*-nonyle et *t*-décyle.

R₄ peut représenter un groupe 1,1-cycloalkylène, et est de préférence choisi dans le groupe constitué par cyclopropylène, cyclobutylène, cyclopentylène, cyclohexylène, cycloheptylène, cyclooctylène, cyclononylène et cyclodécylène.

Des exemples préférés du premier peroxyde de formule (I) comprennent le peroxy-2-éthylhexanoate de *t*-amyle (par exemple commercialisé par Arkema sous le nom Luperox® 575), le peroxy-pivalate de tert-amyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle ou le peroxy-néodécanoate de tert-amyle.

Des exemples préférés du deuxième peroxyde de formule (II) comprennent le 1,1-di(*t*-amylperoxy)-cyclohexane, le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane ou le 1,1-di(tert-butylperoxy)-cyclohexane (par exemple commercialisé par Arkema sous le nom Luperox® 531M80, Luperox® 331, Luperox® 231).

La quantité du premier peroxyde de formule (I) est de 50 à 90 % en poids, par exemple de 70 à 90 % en poids ou de 60 à 80 % en poids, et de préférence de 80 % en poids, et la quantité du deuxième peroxyde de formule (II) est de 10 à 50 % en poids, par exemple de 10 à 30 % en poids ou de 20 à 40 % en poids, et de préférence de 20 % en poids, par rapport au poids total du mélange d'initiateurs.

Selon un mode de réalisation, le mélange d'initiateurs de la présente invention peut consister en le premier peroxyde de formule (I) et le deuxième peroxyde de formule (II).

Selon un autre mode de réalisation, le mélange d'initiateurs de la présente invention peut comprendre en outre un troisième peroxyde de formule (III) :

5 (III) $R_6-O-O-C(=O)-O-R_7$,

dans laquelle R_6 et R_7 représentent indépendamment un groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone.

10 R_6 et R_7 peuvent chacun être linéaires ou ramifiés, et peuvent être substitués ou non substitués. Les substituants peuvent comprendre halogène (p. ex. F, Cl, Br ou I), alkyle (p. ex. en C1 à C10), alcoxy (p. ex. en C1 à C10) et analogues. Selon un mode de réalisation, R_6 et R_7 peuvent chacun être un groupe alkyle linéaire ou ramifié non substitué.

15 R_6 peut représenter un groupe tert-alkyle comprenant 4 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et est en particulier choisi dans le groupe constitué par t-butyle, t-amyle, t-hexyle, t-heptyle, t-octyle, t-nonyle et t-décyle.

20 R_7 peut être choisi dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, propyle, butyle, amyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthylhexyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, cétyle, octadécyle et eicosyle.

Des exemples préférés du troisième peroxyde de formule (III) comprennent l'OO-t-amyl-O-(2-éthylhexyl)-monoperoxycarbonate ou l'OO-t-butyl-O-(2-éthylhexyl)-monoperoxycarbonate (par exemple commercialisé par Arkema sous le nom Luperox® TAEC, Luperox® TBEC).

25 Lorsque le mélange d'initiateurs comprend en outre le troisième peroxyde, la quantité du premier peroxyde de formule (I) est de 50 à 90 % en poids, par exemple de 70 à 90 % en poids ou de 60 à 80 % en poids, et de préférence de 80 % en poids, la quantité du deuxième peroxyde de formule (II) est de 10 à 50 % en poids, par exemple de 10 à 30 % en poids ou de 20 à 40 % en poids, et de préférence de 10 % en poids, et
30 la quantité du troisième peroxyde de formule (III) est supérieure à 0 et inférieure ou égale à 30 % en poids, par exemple de 10 à 20 % en poids, et de préférence de 10 % en poids, par rapport au poids total du mélange d'initiateurs.

Selon le deuxième aspect, la composition selon la présente invention comprend le mélange d'initiateurs tel que décrit ci-dessus et un agent de transfert de chaînes à base
35 de thiol.

De préférence, l'agent de transfert de chaînes à base de thiol est un agent de transfert de chaînes de formule (IV) :

(IV) $SH-R_8-C(=O)-O-R_9$,

dans laquelle R_8 représente un groupe alkylène comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et R_9 représente un groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone.

R_8 et R_9 peuvent chacun être linéaires ou ramifiés, et peuvent être substitués ou non substitués. Les substituants peuvent comprendre halogène (p. ex. F, Cl, Br ou I), alkyle (p. ex. en C1 à C10), alcoxy (p. ex. en C1 à C10) et analogues. Selon un mode de réalisation, R_8 peut être un groupe alkylène linéaire ou ramifié non substitué, et R_9 peut être un groupe alkyle linéaire ou ramifié non substitué.

R_8 peut être choisi dans le groupe constitué par méthylène, éthylène, propylène, butylène, pentylène, hexylène, heptylène, octylène, nonylène et décylène.

R_9 peut être choisi dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, propyle, butyle, amyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthylhexyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, cétyle, octadécyle et eicosyle.

Des exemples préférés de l'agent de transfert de chaînes de formule (IV) comprennent le thioglycolate de 2-éthylhexyle (par exemple commercialisé par Arkema sous le nom HEMA).

La quantité du mélange d'initiateurs est de 30 à 70 % en poids, par exemple de 40 à 60 % en poids, et de préférence de 50 % en poids, et la quantité de l'agent de transfert de chaînes à base de thiol est de 30 à 70 % en poids, par exemple de 40 à 60 % en poids, et de préférence de 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

L'agent de transfert de chaînes à base de thiol ci-dessus, en particulier l'agent de transfert de chaînes de formule (IV), est utile pour diminuer la viscosité du polymère polyol final. L'utilisation supplémentaire de l'agent de transfert de chaînes à base de thiol permet de réduire la dose de l'initiateur peroxydique et également de diminuer la viscosité du produit final.

Selon le troisième aspect de l'invention, le procédé de préparation du polymère polyol comprend l'utilisation du mélange d'initiateurs ou de la composition décrit précédemment en tant qu'initiateur.

En particulier, le procédé comprend la polymérisation d'un mélange réactionnel comprenant un polyol, un monomère éthyléniquement insaturé et un macromonomère en présence du mélange d'initiateurs ou de la composition.

Le polyol utilisé dans la présente invention peut être tout polyol disponible dans le domaine. Par exemple, le polyol comprend le polyéther polyol, le polyester polyol et analogues. Le polyol préféré est l'oxyde de polyalkylène polyéther polyol tel que les poly(oxypropylène) et/ou poly(oxypropylène-oxyéthylène)glycols, les triols et les polyols de fonctionnalité supérieure. Le poids moléculaire moyen en nombre du polyol

n'est pas particulièrement limité, mais peut être d'environ 400 ou plus, de préférence d'environ 1000 ou plus, par exemple d'environ 400 à environ 12 000, de préférence d'environ 2000 à environ 8000.

Le monomère éthyléniquement insaturé utilisé dans la présente invention peut être tout monomère éthyléniquement insaturé disponible dans le domaine. Le monomère éthyléniquement insaturé approprié comprend (i) les monomères aromatiques de vinyle tels que le styrène et analogues, (ii), les monomères acryliques tels que les acrylates et les méthacrylates, et (iii) les nitriles et amides éthyléniquement insaturés tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile et analogues. Le monomère éthyléniquement insaturé préféré est le styrène et/ou l'acrylonitrile. Lorsque le styrène et l'acrylonitrile sont employés, la quantité de styrène peut être d'environ 10 % à environ 85 %, de préférence d'environ 40 % à environ 75 %, et de manière davantage préférée d'environ 50 % à environ 70 %, par rapport au poids de l'acrylonitrile.

Le rapport entre le polyol et le monomère éthyléniquement insaturé dans la présente invention n'est pas particulièrement limité, mais peut être de 40 à 90:10 à 60 et de préférence de 60 à 80:20 à 40.

Le macromonomère utilisé dans la présente invention peut être tout macromonomère disponible dans le domaine. Par exemple : le macromonomère peut être synthétisé par un polyol avec de l'anhydride maléique à une température élevée avec un catalyseur approprié.

La quantité du macromonomère n'est pas particulièrement limitée, mais peut être de 2 à 5 % en poids, par rapport au poids du mélange réactionnel constitué par le polyol, le monomère éthyléniquement insaturé et le macromonomère.

Le mélange réactionnel peut également comprendre divers additifs connus dans le domaine, par exemple des inhibiteurs tels qu'Irganox 1076.

La quantité du mélange d'initiateurs ou de la composition utilisé dans la présente invention n'est pas particulièrement limitée, mais peut être de 0,1 à 0,8 % en poids, par rapport au poids du mélange réactionnel constitué par le polyol, le monomère éthyléniquement insaturé et le macromonomère.

Selon un mode de réalisation, la polymérisation du mélange réactionnel peut être réalisée dans un réacteur, et le mélange d'initiateurs ou la composition peut être ajouté simultanément dans le réacteur.

En variante, selon un autre mode de réalisation, la polymérisation du mélange réactionnel peut être réalisée dans deux réacteurs, et au moins un des composants du mélange d'initiateurs ou de la composition peut être ajouté dans le premier réacteur, tandis que le ou les autres composants peuvent être ajoutés dans le second réacteur. Par exemple, le premier peroxyde peut être ajouté dans le premier réacteur, tandis que le deuxième peroxyde et le troisième peroxyde et l'agent de transfert de chaînes à base de

thiol (s'il est présent) peuvent être ajoutés dans le second réacteur.

La polymérisation peut être réalisée à une température d'au moins 90 °C, de préférence de 100 °C à 140 °C, et de manière davantage préférée de 120 à 135 °C.

Par ailleurs, la polymérisation peut être réalisée dans un solvant. Le solvant utilisé dans la présente invention peut être tout solvant disponible dans le domaine. Par exemple, le solvant peut être choisi parmi le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, l'hexane, l'isopropanol, le n-butanol, le 2-butanol, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle et leurs mélanges.

Selon le quatrième aspect de la présente invention, la présente invention concerne une utilisation du mélange d'initiateurs selon la présente invention ou de la composition selon l'invention pour la préparation du polymère polyol.

Selon le cinquième aspect de la présente invention, le polymère polyol obtenu par le procédé peut présenter des propriétés améliorées, telles qu'un niveau de monomère résiduel réduit et/ou une viscosité réduite.

Exemples

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1

120 g de polyéther polyol (PPG) (le polyéther polyol est synthétisé par de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène en utilisant du glycérol en tant qu'initiateur, a une valeur OH d'environ 56 et un poids moléculaire d'environ 3 000, et est à terminaison hydroxy) sont tout d'abord ajoutés dans un réacteur tricol en verre (2 L) équipé d'un agitateur, d'un condensateur et d'un thermomètre, puis sont portés à 130 °C par une enveloppe de chauffage électrique. 240,2 g du PPG, 216 g de styrène, 96 g d'acrylonitrile, 20,8 g de macromonomère (le macromonomère est synthétisé par copolymérisation de polyéther, d'anhydride maléique et d'oxyde d'éthylène, et a une valeur OH d'environ 35), 56 g d'isopropanol et 1,733 g d'un mélange de 80 % en poids de Luperox® 575 et 20 % en poids de Luperox® 531M80 en tant qu'initiateur (0,25 % par rapport au poids total du mélange réactionnel (qui exclut l'isopropanol)) sont mélangés et ajoutés dans le réacteur en 1 heure par une pompe doseuse. Après la fin de l'ajout, la température du réacteur est augmentée et maintenue à 135 °C pendant 1 heure supplémentaire. Les monomères non réagis et l'isopropanol sont ensuite éliminés sous vide pendant 1 heure pour obtenir un polymère polyol en tant que produit final.

Exemple 2

Le polymère polyol est obtenu comme dans l'Exemple 1, sauf que 1,733 g d'un mélange de 80 % en poids de Luperox® 575, 10 % en poids de Luperox® 531M80 et

10 % en poids de Luperox[®] TAEC est utilisé en tant qu'initiateur.

Exemple comparatif 1

Le polymère polyol est obtenu comme dans l'Exemple 1, sauf que 2,77 g d'AIBN
5 sont utilisés en tant qu'initiateur (0,4 % par rapport au poids total du mélange réactionnel).

Exemple comparatif 2

Le polymère polyol est obtenu comme dans l'Exemple 1, sauf que 1,733 g de
10 Luperox[®] 575 est utilisé en tant qu'initiateur.

Exemple comparatif 3

Le polymère polyol est obtenu comme dans l'Exemple 1, sauf que 1,733 g de
Luperox[®] 531M80 est utilisé en tant qu'initiateur.

15

Les viscosités, les quantités du monomère résiduel (styrène) et les teneurs en solides
des polymère polyols obtenus dans les Exemples 1 à 2 et les Exemples comparatifs 1 à
3 sont mesurées. La viscosité est déterminée par un viscosimètre de Brookfield à 25 °C.
La quantité du monomère résiduel (styrène) est analysée par chromatographie gazeuse
20 (GC) en utilisant Agilent 7890B avec espace de tête.

La teneur en solides est analysée par la méthode suivante. Un échantillon du produit
POP final est préparé avec précision et pesé (la masse étant M1 (0,1 mg)), puis dissous
dans de l'éthanol pendant un certain temps. Une centrifugeuse à vitesse élevée est ensuite
utilisée pour séparer le PPG et le copolymère (y compris le styrène-acrylonitrile (SAN)
25 et le SAN greffé). Le procédé est répété à trois reprises et un four sous vide est utilisé
pour éliminer l'éthanol restant à 80 °C. Le solide final restant dans le tube de la
centrifugeuse est pesé, et la masse est M2. Teneur en solides = $M2/M1 \times 100$ %.

Les résultats sont listés dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3
Initiateur	80 % en poids 575 + 20 % en poids 531M80 (0,25 %)	80 % en poids 575 + 10 % en poids 531M80 + 10 % en poids	AIBN (0,4%)	575 (0,25%)	531M80 (0,25%)

		TAEC (0,25 %)			
Teneur en solides, %	44,78	44,80	44,14	43,72	42,15
Taille de particule, μm	1,01	1,01	1,01	1,02	1,02
Viscosité, cps	7200	6800	6500	7000	12 000
Monomère résiduel, ppm (styrène)	6324	5200	9846	13 258	23 221

Les résultats ci-dessus montrent qu'en comparaison de l'Exemple comparatif 1 qui utilise 0,4 % d'AIBN en tant qu'initiateur, les Exemples 1 et 2 qui utilisent la combinaison de Luperox[®] 575 et Luperox[®] 531M80 dans l'initiateur permettent d'abaisser la quantité de monomère résiduel avec une dose plus faible (0,25 %). Par ailleurs, à la même dose, les Exemples 1 et 2, qui utilisent la combinaison de Luperox[®] 575 et Luperox[®] 531M80 dans l'initiateur, permettent d'obtenir une quantité réduite de monomère résiduel en comparaison des Exemples comparatifs 2 et 3 qui utilisent respectivement Luperox[®] 575 et Luperox[®] 531M80 seuls. Ceci montre que la combinaison du premier peroxyde (en particulier Luperox[®] 575) et du deuxième peroxyde (en particulier Luperox[®] 531M80) permet d'obtenir un effet synergique en termes de réduction de la quantité de monomère résiduel.

Exemple 3

Le polymère polyol est obtenu comme dans l'Exemple 1, sauf que 1,274 g d'un mélange de 72 % en poids de Luperox[®] 575, 18 % en poids de Luperox[®] 531M80 et 10 % en poids de Luperox[®] TAEC est utilisé en tant qu'initiateur (0,18 % par rapport au poids total du mélange réactionnel) et 1,274 g de thioglycolate de 2-éthylhexyle est en outre mélangé en tant qu'agent de transfert de chaînes à base de thiol.

Exemple 4

Le polymère polyol est obtenu comme dans l'Exemple 1, sauf que 1,386 g d'un mélange de 80 % en poids de Luperox[®] 575 et 20 % en poids de Luperox[®] 531M80 est utilisé en tant qu'initiateur (0,18 % par rapport au poids total du mélange réactionnel) et 1,386 g de thioglycolate de 2-éthylhexyle (EHTG) est en outre mélangé en tant qu'agent

de transfert de chaînes à base de thiol.

Exemple comparatif 4

Le polymère polyol est obtenu comme dans l'Exemple 1, sauf que 4,16 g d'AIBN sont utilisés en tant qu'initiateur (0,6 % par rapport au poids total du mélange réactionnel).

Les viscosités, les quantités du monomère résiduel (styrène) et les teneurs en solides des polymère polyols obtenus dans les Exemples 3 à 4 sont mesurées comme précédemment, et les résultats sont listés dans les Tableaux 2 et 3 ci-dessous.

Tableau 2

	Exemple 3	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple comparatif 3
Initiateur	72 % en poids 575 + 18 % en poids 531M80 + 10 % en poids TAEC (0,18%)	AIBN (0,4%)	575 (0,25%)	531M80 (0,25%)
Agent de transfert de chaînes à base de thiol	EHTG (0,18%)	-	-	-
Teneur en solides, %	44,70	44,14	43,72	42,15
Taille de particule, μm	1,160	1,01	1,02	1,02
Viscosité, cps	4500	6500	7000	12 000
Monomère résiduel, ppm (styrène)	5700	9846	13 258	23 221

Tableau 3

	Exemple 4	Exemple comparatif 4
Initiateur	80 % en poids 575 + 20 % en poids 531M80 (0,2%)	AIBN (0,6%)
Agent de transfert de chaînes à base de thiol	EHTG (0,2%)	-
Taille de particule, μm	1,238	1,067
Viscosité, cps	5200	7400
Monomère résiduel, ppm (styrène)	6300	9800

Les résultats ci-dessus montrent que lorsque l'agent de transfert de chaînes à base de thiol EHTG est en outre ajouté en plus à la combinaison de Luperox® 575 et Luperox® 531M80, la viscosité est diminuée tandis que la quantité du monomère résiduel est réduite.

Exemple 5

104,5 g de polyéther polyol (PPG, tel que défini dans l'exemple 1) sont tout d'abord ajoutés dans un réacteur tricol en verre (2 L) équipé d'un agitateur, d'un condensateur et d'un thermomètre, puis sont portés à 130 °C par une enveloppe de chauffage électrique. 203 g du PPG, 184.9 g de styrène, 79.7 g d'acrylonitrile, 27.1 g de macromonomère (tel que défini dans l'exemple 1), 48 g d'isopropanol et 1,348 g d'un mélange de 80 % en poids de Luperox® 575 et 20 % en poids de Luperox® 531M80 en tant qu'initiateur (0,225 % par rapport au poids total du mélange réactionnel) sont mélangés et ajoutés dans le réacteur en 1 heure par une pompe doseuse. Après la fin de l'ajout, la température du réacteur est augmentée et maintenue à 130 °C pendant 1 heure supplémentaire. Les monomères non réagis et l'isopropanol sont ensuite éliminés sous vide pendant 1 heure pour obtenir un polymère polyol en tant que produit final.

Exemple 6

Le polymère polyol est obtenu comme dans l'Exemple 5, sauf que 1,348 g d'un mélange de 25 % en poids de Luperox® 575 et de 75 % en poids de Luperox® 531M80 est utilisé en tant qu'initiateur.

5

Exemple 7

Le polymère polyol est obtenu comme dans l'Exemple 5, sauf que 1,348 g d'un mélange de 50 % en poids de Luperox® 575 et de 50 % en poids de Luperox® 531M80 est utilisé en tant qu'initiateur.

10

Tableau 4

	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7
Initiateur	80 % en poids 575 + 20 % en poids 531M80 (0,225 %)	25 % en poids 575 + 75 % en poids 531M80 (0,225 %)	50 % en poids 575 + 50 % en poids 531M80 (0,225 %)
Taille de particule	Pas de grosses particules	Présence de grosses particules	Présence de grosses particules
Viscosité, cps	5600	7800	8700

15

Les résultats ci-dessus montrent qu'en comparaison des exemples 6 et 7 qui utilisent en tant qu'initiateurs une combinaison de 25 % en poids de Luperox® 575 + 75 % en poids de Luperox® 531M80 et une combinaison de 50 % en poids de Luperox® 575 + 50 % en poids de Luperox® 531M80 respectivement, l'exemple 5 qui utilise 80 % en poids de Luperox® 575 + 20 % en poids de Luperox® 531M80 permet d'obtenir une viscosité réduite et limiter la présence de grosses particules.

20

REVENDICATIONS

1. Mélange d'initiateurs comprenant un premier peroxyde de formule (I) et un deuxième peroxyde de formule (II) :

5 (I) $R_1-O-O-R_2$,

dans laquelle R_1 et R_2 représentent indépendamment un groupe alkyle ou un groupe alcanoyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 4 à 20 atomes de carbone,

(II) $R_3-O-O-R_4-O-O-R_5$,

10 dans laquelle R_3 et R_5 représentent indépendamment un groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et R_4 représente un groupe cycloalkylène comprenant 3 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone.

15

2. Mélange d'initiateurs selon la revendication 1, dans lequel R_1 et/ou R_2 représentent un groupe alcanoyle.

20

3. Mélange d'initiateurs selon la revendication 1, dans lequel R_1 et/ou R_2 représentent un groupe *t*-amyle.

4. Mélange d'initiateurs selon la revendication 1, dans lequel au moins un R_1 représente un groupe alcanoyle et R_2 représente un groupe *t*-amyle.

25

5. Mélange d'initiateurs selon la revendication 1, dans lequel R_1 est choisi dans le groupe constitué par formacyle, acétyle, propionyle, butyryle, valéryle, pivaloyle, caproyle, énanthyle, capryloyle, 2-éthylcaproyle, nonanoyle, décanoyle, undécanoyle, dodécanoyle, tridécanoyle, tétradécanoyle, hexadécanoyle, octadécanoyle et eicosanoyle,

30

dans lequel R_2 , R_3 et R_5 représentent indépendamment un groupe tert-alkyle comprenant 4 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et sont en particulier choisis indépendamment dans le groupe constitué par *t*-butyle, *t*-amyle, *t*-hexyle, *t*-heptyle, *t*-octyle, *t*-nonyle et *t*-décyle, et

35

dans lequel R_4 représente un groupe 1,1-cycloalkylène, et est de préférence choisi dans le groupe constitué par cyclopropylène, cyclobutylène, cyclopentylène, cyclohexylène, cycloheptylène, cyclooctylène, cyclononylène et cyclodécylène.

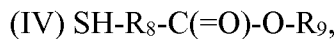
6. Mélange d'initiateurs selon la revendication 1, dans lequel le premier peroxyde de formule (I) est le peroxy-2-éthylhexanoate de t-amyle, le peroxy-pivalate de tert-amyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle ou le peroxy-néodécanoate de tert-amyle, et/ou le deuxième peroxyde de formule (II) est le 1,1-di(t-amylperoxy)-cyclohexane, le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane ou le 1,1-di(tert-butylperoxy)-cyclohexane.
7. Mélange d'initiateurs selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le mélange d'initiateurs comprend 50 à 90 % en poids, de préférence 70 à 90 % en poids, du premier peroxyde de formule (I) et 10 à 50 % en poids, de préférence 10 à 30 % en poids, du deuxième peroxyde de formule (II), par rapport au poids total du mélange d'initiateurs.
8. Mélange d'initiateurs selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le mélange d'initiateurs comprend en outre un troisième peroxyde de formule (III) :
- (III) $R_6-O-O-C(=O)-O-R_7$,
dans laquelle R_6 et R_7 représentent indépendamment un groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone.
9. Mélange d'initiateurs selon la revendication 8, dans lequel R_6 représente un groupe tert-alkyle comprenant 4 à 30 atomes de carbone, de préférence 4 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et est en particulier choisi dans le groupe constitué par t-butyle, t-amyle, t-hexyle, t-heptyle, t-octyle, t-nonyle et t-décyle, et dans lequel R_7 est choisi dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, propyle, butyle, amyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthylhexyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, cétyle, octadécyle et eicosyle.
10. Mélange d'initiateurs selon la revendication 8, dans lequel le troisième peroxyde de formule (III) est l'OO-t-amyl-O-(2-éthylhexyl)-monoperoxycarbonate ou l'OO-t-butyl-O-(2-éthylhexyl)-monoperoxycarbonate.
11. Mélange d'initiateurs selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel le mélange d'initiateurs comprend 50 à 90 % en poids, de préférence 70 à 90 % en poids, du premier peroxyde de formule (I), 10 à 50 % en poids, de préférence 10 à 30 % en poids, du deuxième peroxyde de formule (II), et une quantité supérieure à 0 et inférieure ou égale à 30 % en poids, de préférence de 10 à 20 % en poids, du troisième

peroxyde de formule (III), par rapport au poids total du mélange d'initiateurs.

12. Composition comprenant le mélange d'initiateurs selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 et un agent de transfert de chaînes à base de thiol.

5

13. Composition selon la revendication 12, dans laquelle l'agent de transfert de chaînes à base de thiol est un agent de transfert de chaînes de formule (IV) :



10 dans laquelle R₈ représente un groupe alkylène comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone, et R₉ représente un groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, de préférence 3 à 20 atomes de carbone, et de manière davantage préférée 5 à 10 atomes de carbone.

15 14. Composition selon la revendication 13, dans laquelle R₈ est choisi dans le groupe constitué par méthylène, éthylène, propylène, butylène, pentylène, hexylène, heptylène, octylène, nonylène et décylène, et dans laquelle R₉ est choisi dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, propyle, butyle, amyle, hexyle, heptyle, octyle, 2-éthylhexyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, cétyle, octadécyle et
20 eicosyle.

15. Composition selon la revendication 13, dans laquelle l'agent de transfert de chaînes de formule (IV) est le thioglycolate de 2-éthylhexyle.

25 16. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans laquelle la composition comprend 30 à 70 % en poids, de préférence 40 à 60 % en poids, du mélange d'initiateurs et 30 à 70 % en poids, de préférence 40 à 60 % en poids, de l'agent de transfert de chaînes à base de thiol, par rapport au poids total de la composition.

30 17. Procédé de préparation d'un polymère polyol, comprenant : l'utilisation du mélange d'initiateurs selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou de la composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 16 en tant qu'initiateur.

35 18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le procédé comprend la polymérisation d'un mélange réactionnel comprenant un polyol, un monomère éthyléniquement insaturé et éventuellement un macromonomère en présence du mélange d'initiateurs ou de la composition.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel la quantité du mélange d'initiateurs ou de la composition est de 0,1 à 0,8 % en poids, par rapport au poids du mélange réactionnel.

5 20. Utilisation du mélange d'initiateurs selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou de la composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 16 en tant qu'initiateur pour la préparation d'un polymère polyol.

10 21. Polymère polyol obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/052357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F4/38 C08F283/06 C08F2/38 C08J3/24
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)

C08F C08J

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, 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	EP 1 506 240 B1 (BASF CORP [US]) 14 March 2012 (2012-03-14) paragraph [0004] paragraph [0019] paragraph [0023] -----	1-21
X	WO 2012/104298 A1 (UNITED INITIATORS GMBH & CO KG [DE]; KUNZ MARTIN [DE]; SEITZ KATHARINA) 9 August 2012 (2012-08-09) claims -----	1-11
X	WO 00/59971 A1 (BASF CORP [US]; DAVIS EUGENE JOHN [US]; HEYMAN DUANE ALLAN [US]; GREGO) 12 October 2000 (2000-10-12) page 3, line 30 - line 37 page 11, line 11 - line 22 -----	1-21



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

22 December 2016

Date of mailing of the international search report

05/01/2017

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

Thomas, Dominik

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/052357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1506240	B1	14-03-2012	AT 549364 T 15-03-2012
		AU 2003205599 A1 02-12-2003	
		BR 0309718 A 09-02-2005	
		CA 2483208 A1 27-11-2003	
		CN 1653100 A 10-08-2005	
		EP 1506240 A1 16-02-2005	
		ES 2380435 T3 11-05-2012	
		JP 4357416 B2 04-11-2009	
		JP 2005526155 A 02-09-2005	
		KR 20050006258 A 15-01-2005	
		MX PA04010960 A 25-01-2005	
		WO 03097710 A1 27-11-2003	
WO 2012104298	A1	09-08-2012	CN 103298872 A 11-09-2013
		DE 102011003382 A1 02-08-2012	
		EP 2670797 A1 11-12-2013	
		ES 2534814 T3 28-04-2015	
		JP 2014505148 A 27-02-2014	
		KR 20130113492 A 15-10-2013	
		KR 20160004396 A 12-01-2016	
		TW 201237020 A 16-09-2012	
		US 2013309800 A1 21-11-2013	
		WO 2012104298 A1 09-08-2012	
WO 0059971	A1	12-10-2000	AT 241654 T 15-06-2003
		AU 4105700 A 23-10-2000	
		CA 2367215 A1 12-10-2000	
		CN 1347426 A 01-05-2002	
		DE 60003035 D1 03-07-2003	
		DE 60003035 T2 19-05-2004	
		EP 1192198 A1 03-04-2002	
		ES 2199812 T3 01-03-2004	
		JP 2002541279 A 03-12-2002	
		US 6172164 B1 09-01-2001	
		WO 0059971 A1 12-10-2000	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052357

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F4/38 C08F283/06 C08F2/38 C08J3/24 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) C08F C08J		
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	EP 1 506 240 B1 (BASF CORP [US]) 14 mars 2012 (2012-03-14) alinéa [0004] alinéa [0019] alinéa [0023] -----	1-21
X	WO 2012/104298 A1 (UNITED INITIATORS GMBH & CO KG [DE]; KUNZ MARTIN [DE]; SEITZ KATHARINA) 9 août 2012 (2012-08-09) revendications -----	1-11
X	WO 00/59971 A1 (BASF CORP [US]; DAVIS EUGENE JOHN [US]; HEYMAN DUANE ALLAN [US]; GREGO) 12 octobre 2000 (2000-10-12) page 3, ligne 30 - ligne 37 page 11, ligne 11 - ligne 22 -----	1-21
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">22 décembre 2016</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">05/01/2017</div>
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 <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Thomas, Dominik</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052357

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1506240	B1	14-03-2012	AT 549364 T	15-03-2012
			AU 2003205599 A1	02-12-2003
			BR 0309718 A	09-02-2005
			CA 2483208 A1	27-11-2003
			CN 1653100 A	10-08-2005
			EP 1506240 A1	16-02-2005
			ES 2380435 T3	11-05-2012
			JP 4357416 B2	04-11-2009
			JP 2005526155 A	02-09-2005
			KR 20050006258 A	15-01-2005
			MX PA04010960 A	25-01-2005
			WO 03097710 A1	27-11-2003

WO 2012104298	A1	09-08-2012	CN 103298872 A	11-09-2013
			DE 102011003382 A1	02-08-2012
			EP 2670797 A1	11-12-2013
			ES 2534814 T3	28-04-2015
			JP 2014505148 A	27-02-2014
			KR 20130113492 A	15-10-2013
			KR 20160004396 A	12-01-2016
			TW 201237020 A	16-09-2012
			US 2013309800 A1	21-11-2013
			WO 2012104298 A1	09-08-2012

WO 0059971	A1	12-10-2000	AT 241654 T	15-06-2003
			AU 4105700 A	23-10-2000
			CA 2367215 A1	12-10-2000
			CN 1347426 A	01-05-2002
			DE 60003035 D1	03-07-2003
			DE 60003035 T2	19-05-2004
			EP 1192198 A1	03-04-2002
			ES 2199812 T3	01-03-2004
			JP 2002541279 A	03-12-2002
			US 6172164 B1	09-01-2001
			WO 0059971 A1	12-10-2000
