

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 087 441

21 N° d'enregistrement national : 18 01113

51 Int Cl⁸ : C 08 G 65/28 (2019.01), C 08 G 65/24, C 08 B 11/08,
C 07 C 43/12, C 06 B 43/00

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.10.18.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.04.20 Bulletin 20/17.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : ARIANEGROUP SAS Société par
actions simplifiée — FR.

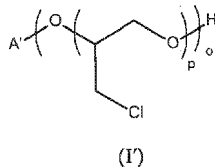
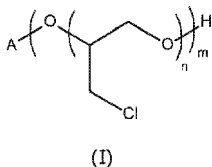
72 Inventeur(s) : COMTE Sébastien, BOIRE Marine et
BOUCHEZ JEAN-MARC.

73 Titulaire(s) : ARIANEGROUP SAS Société par actions
simplifiée.

74 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

54 Dérivés polyhydroxytéléchéliques d'épichlorhydrine et leur préparation.

57 La présente invention a pour objet des dérivés polyhy-
droxytéléchéliques d'épichlorhydrine répondant à la formule
(I) ou à la formule (I'):



formule (I) dans laquelle

A est le reste d'un polyol de formule A-(OH)_m, dans la-
quelle m est un entier au moins égal à 3 (m ≥ 3), ledit po-
lyol présentant une masse moléculaire comprise entre 92 et
environ 500 g/mol, et n est un entier, pas forcément le
même pour tous les m groupes, compris entre 1 et 50 (1 ≤ n ≤ 50);

formule (I') dans laquelle
A' est le reste d'un polyol de formule (I) ci-dessus, dont
la masse moléculaire moyenne en nombre est inférieure à
environ 5000 g/mol, o = m et p est un entier, pas forcément
le même pour tous les o groupes, compris entre 1 et < 50 (1 ≤ p < 50);

ainsi que les mélanges d'au moins deux tels dérivés de
formule (I) avec des A différents, les mélanges d'au moins
deux tels dérivés de formule (I') avec des A' différents et les
mélanges d'au moins un dérivé de formule (I) et d'au moins
un dérivé de formule (I').

Ces dérivés plurifonctionnels sont particulièrement inté-
ressants comme précurseurs de polyazotures de glycidyle
hydroxytéléchéliques.

FR 3 087 441 - A1



La présente invention a pour objet :

- des composés polyhydroxytéléchéliques, plus précisément des dérivés polyhydroxytéléchéliques d'épichlorhydrine,
- un procédé de préparation desdits composés, ainsi que
- 5 - les matériaux énergétiques susceptibles d'être obtenus par azidation desdits composés.

La présente invention s'inscrit dans le domaine de la propulsion. Elle s'inscrit dans le contexte des propergols solides, plus précisément dans celui des liants de propergols composites.

10

Les polybutadiènes hydroxytéléchéliques (PBHT), dont la synthèse est basée sur la polymérisation du 1,3-butadiène, ont été et sont encore très utilisés dans la formulation des propergols composites chargés, notamment en perchlorate d'ammonium. Ils constituent (réticulés *via* leurs

15 fonctions hydroxyle terminales par des polyisocyanates) des liants de choix, de par leurs propriétés physiques et mécaniques, mais pèchent de par leur absence de pouvoir énergétique. D'où de nombreuses recherches menées pour trouver des liants énergétiques performants, recherches menées notamment sur les polyazotures de glycidyle (PAG)

20 (hydroxytéléchéliques, susceptibles d'être réticulés *via* leurs fonctions hydroxyle terminales par des polyisocyanates ou *via* certaines de leurs fonctions azotures par des agents de réticulation avec fonctions alcynes) et sur d'autres polymères azotés (notamment à motifs tétrazène).

Les polyazotures de glycidyle hydroxytéléchéliques (PAGs) sont

25 obtenus par azidation de polyépichlorhydrines (PECHs) (polymère précurseur hydroxytéléchélique), elles-mêmes obtenues à partir de l'épichlorhydrine (ECH). Pour l'obtention d'une polyépichlorhydrine (PECH) (hydroxytéléchélique), l'épichlorhydrine (ECH) est donc polymérisée. La polymérisation en cause, pour l'obtention de masses moléculaires

d'environ 2000 à environ 5000 g/mol (mieux maîtrisée pour l'obtention de masses moléculaires d'environ 2000 g/mol), est aujourd'hui une polymérisation cationique mise en œuvre dans un solvant chloré, tel le dichloroéthane (DCE), en présence d'au moins un catalyseur, tel le

5 chlorure d'étain IV ou l'éthérate de trifluorure de bore (BF_3OEt_2), voire aussi en présence d'au moins un co-catalyseur acide. L'épichlorhydrine est ajoutée lentement (la réaction est très exothermique) à une solution renfermant au moins un amorceur et le au moins un catalyseur (voire, en

10 sus, le au moins un co-catalyseur) dans le solvant. La demande FR 2 638 751, publiée en mai 1990, décrit cette réaction de polymérisation cationique. Elle mentionne l'utilisation, à titre d'amorceurs, de nombreux composés chimiques dont la formule renferme au moins une fonction alcool, notamment l'utilisation de tels composés dont la formule renferme

15 de 1 à 4 fonctions alcools. Elle n'illustre, en fait, que l'utilisation, au sein du dichloroéthane (DCE), d'alcools di-fonctionnels, et tout particulièrement celle du 1,4-bis(hydroxyméthyl)cyclohexane. Depuis de nombreuses années, on opère conventionnellement dans le dichloroéthane (DCE) avec le 1,4-butane diol ou le chloropropane diol (3-chloro,1,2-propanediol) comme amorceur, en présence de tétrachlorure d'étain ou d'éthérate de

20 trifluorure de bore (catalyseur) et d'acide trichloroacétique (co-catalyseur).

Les inventeurs se sont intéressés à la polymérisation cationique de l'épichlorhydrine sous deux aspects :

- les polyépichlorhydrines (PECHs) préparées

25 conventionnellement sont essentiellement linéaires. Leur cinétique de croissance, au cours de leur allongement, est de plus en plus faible. Les polyazotures de glycidyle hydroxytélchéliques (PAGs) préparés (à partir desdites polyépichlorhydrines (PECHs), polymère précurseur), essentiellement linéaires eux aussi, une fois réticulés, ne présentent pas

des propriétés mécaniques très satisfaisantes. Les inventeurs ont cherché à obtenir des structures de polyépichlorhydrine (PECH = polymère précurseur de PAG) plus intéressantes, des structures polyfonctionnelles (présentant une fonctionnalité supérieure à 2) ;

- 5 - l'utilisation du dichloroéthane (DCE) comme solvant est à ce jour soumise à autorisation (en référence au règlement REACH). Elle posera sans nul doute de plus en plus de problèmes. Les inventeurs ont donc aussi cherché des solvants alternatifs (moins toxiques).

10 Il est du mérite desdits inventeurs, dans un tel contexte, de proposer des conditions de mise en œuvre de la « polymérisation » cationique originales, quant à la nature de l'amorceur (polyol au moins trifonctionnel) et aussi avantageusement quant à la nature du solvant (moins toxique que le dichloroéthane (DCE)), conditions qui autorisent une maîtrise de la polyfonctionnalité des composés hydroxytéléchéliques
15 préparés, composés de type dérivés polyhydroxychéliques d'épichlorhydrine, particulièrement intéressants comme précurseurs de polyazotures de glycidyle hydroxytéléchéliques (PAG). On peut d'ores et déjà insister sur le fait que les bons résultats obtenus n'étaient nullement
20 acquis par avance (la réactivité de l'épichlorhydrine étant notamment sensible à la nature du solvant dans lequel elle est en solution).

25 On a parlé de « polymérisation », mais on voit plus avant dans le présent texte, que la réaction amorceur + épichlorhydrine n'amorce pas forcément une réaction de polymérisation (cela dépend bien évidemment de la quantité d'épichlorhydrine mise à réagir sur l'amorceur présentant un
nombre donné de fonctions hydroxyle réactives) et que donc certains des composés de l'invention (dérivés polyhydroxychéliques d'épichlorhydrine) ne sont pas des polymères (tout particulièrement les composés de formule (I) (voir ci-après) dans laquelle $n = 1$). Ces composés sont toutefois des poly($n \geq 3$)épichlorhydrines.

Pour ce qui concerne les polymères (issus d'une réaction de polymérisation), ils répondent à la formule (I) ci-après dans laquelle $n \geq 2$ et existent, cela ne surprendra pas l'homme du métier, en mélange (toutes les molécules de formule (I), obtenues à partir d'un amorceur (à m

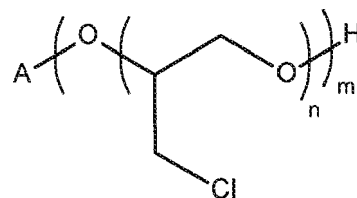
5 fonctions alcool réactives) et d'épichlorhydrine, ne répondent pas toutes à la même formule (I), n n'étant pas forcément le même pour toutes les m branches d'une molécule de formule (I) et lesdites m branches de différentes longueurs n'étant pas forcément distribuées de la même façon pour toutes les molécules de formule (I)).

10 On conçoit la complexité des composés et mélanges en cause et l'approche « conventionnelle » par une (unique) formule, en fait la formule (I) ou la formule (I').

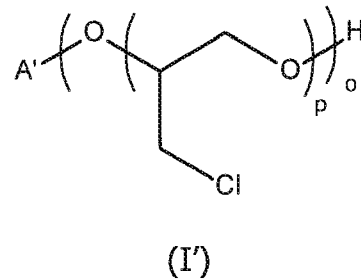
Selon son premier objet, la présente invention concerne donc des composés polyhydroxylés – des dérivés polyhydroxylés d'épichlorhydrine – du type évoqué ci-dessus,

15 i.e. obtenus à partir d'un amorceur polyol (présentant une fonctionnalité d'au moins 3) et d'épichlorhydrine. Des précisions sont données ci-après sur le procédé d'obtention desdits composés, qui constitue le deuxième objet de l'invention.

20 Lesdits composés, qui constituent le premier objet de la présente invention, répondent à la formule (I) ou à la formule (I') ci-après :

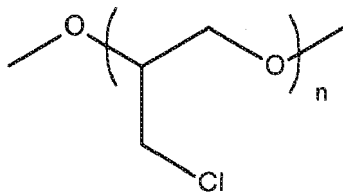


(I)



- formule (I) dans laquelle

- 5 • A est le reste d'un polyol de formule $A-(OH)_m$, dans laquelle m est un entier au moins égal à 3 ($m \geq 3$), ledit polyol présentant une masse moléculaire comprise entre 92 et environ 500 g/mol, et
- n est un entier, pas forcément le même pour tous les m groupes

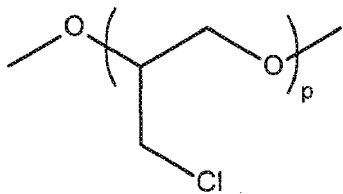


, compris entre 1 et 50 ($1 \leq n \leq 50$);

10

- formule (I') dans laquelle

- A' est le reste d'un polyol de formule (I) ci-dessus, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est inférieure à environ 5000 g/mol, $o = m$, et
- 15 • p est un entier, pas forcément le même pour tous les o groupes



, compris entre 1 et 50 ($1 \leq n \leq 50$).

Selon son premier objet, la présente invention concerne également

les mélanges de tels dérivés de formule (I) avec des A de nature différente (mélanges d'au moins deux tels dérivés) et les mélanges de tels dérivés de formule (I') avec des A' de nature différente (mélanges d'au moins deux tels dérivés). On conçoit que de tels mélanges peuvent être
 5 obtenus « directement » avec utilisation conjointe d'au moins deux amorceurs différents (respectivement deux amorceurs A différents ou deux amorceurs A' différents) et/ou avec utilisation d'un unique amorceur A ou A' capable de se décomposer, *in situ*, au moins partiellement, en au moins un autre amorceur A1 ou A'1 (on pense au saccharose qui peut, au
 10 moins en partie, être hydrolysé en fructose et glucose) ; ou

« indirectement » par mélange d'au moins deux composés de formule (I) (avec des A de nature différente) obtenus préalablement ou d'au moins deux composés de formule (I') (avec des A' de nature différente) obtenus préalablement.

15 Ne sauraient être exclus du cadre de l'invention les mélanges d'au moins un composé de formule (I) et d'au moins un composé de formule (I').

Pour ce qui concerne la formule (I) :

- on comprend que A est le reste d'un polyol amorceur, au moins
 20 trifonctionnel, de formule $A-(OH)_m$, m étant donc un entier au moins égal à 3 ($m \geq 3$). On comprend ainsi que ledit composé de formule (I) n'est pas un composé linéaire ; sa structure présentant m groupes (m branches) (chacun(e) d'une longueur fixée par la valeur de n la concernant) et chacun desdits m groupes (branches) se terminant par un
 25 groupe hydroxyle ; d'où la polyfonctionnalité. Ledit entier est avantageusement au moins égal à 5 ($m \geq 5$), pour une plus importante polyfonctionnalité. Il est généralement inférieur ou égal à 10 (i.e. généralement compris entre 3 et 10 ($3 \leq m \leq 10$), avantageusement entre 5 et 10 ($5 \leq m \leq 10$)). Le polyol de formule $A-(OH)_m$ présente une

masse moléculaire comprise entre 92 et environ 500 g/mol (valeurs extrêmes comprises). La valeur minimale de 92 correspond au poly($m = 3$)ol, stable, de plus petite masse moléculaire : le propane triol. La masse moléculaire du polyol amorceur est limitée (à environ

5 500 g/mol), en référence notamment au rapport : masse de l'amorceur/masse du produit final, de sorte plus généralement que le reste A n'influe pas trop sur les caractéristiques du produit final de formule (I). On liste ci-après, de façon nullement limitative, des valeurs de A convenables (qui correspondent à des amorceurs de formule $A-(OH)_m$

10 convenables). Ainsi, A peut-il notamment correspondre au reste d'un polyol choisi parmi le triméthyloléthane (TME ; $m = 3$; $M_n = 120,15$ g/mol), le tris(hydroxyméthyl)propane (TMP ; $m = 3$; $M_n = 134,17$ g/mol), le tris(hydroxyméthyl)nitrométhane (TNM ; $m = 3$; $M_n = 151,118$ g/mol), un butanetriol ($m = 3$; $M_n = 106,12$ g/mol), le

15 pentaérythritol (PETT ; $m = 4$; $M_n = 136,15$ g/mol), le di(triméthyloléthane) (DTME ; $m = 4$; $M_n = 222,3$ g/mol), le di(triméthylolpropane) (DTMP ; $m = 4$; $M_n = 250,33$ g/mol) , le saccharose ($m = 8$; $M_n = 342,29$ g/mol), le glucose ($m = 5$; $M_n = 180,156$ g/mol), le fructose ($m = 5$; $M_n = 180,16$ g/mol), le

20 dipentaérythritol (DPETT ; $m = 6$; $M_n = 254,28$ g/mol)), le tripentaérythritol (TPETT ; $m = 8$; $M_n = 372,41$ g/mol)) et la cellulose (M_n d'au maximum environ 500 g/mol). Avantageusement, A est le reste d'un polyol choisi parmi le tris(hydroxyméthyl)nitrométhane (TNM), le glucose, le fructose, le dipentaérythritol (DPETT), le saccharose,

25 le tripentaérythritol (TPETT) et la cellulose ; très avantageusement, A est le reste d'un polyol choisi parmi le glucose, le fructose, le dipentaérythritol (DPETT), le saccharose, le tripentaérythritol (TPETT) et la cellulose ;

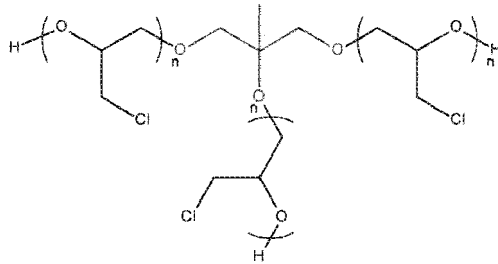
- on comprend que n représente le nombre d'unités (de motifs) d'épichlorhydrine sur chaque branche m (au sein de chaque groupe m).

Lorsque $n = 1$, les composés de formule (I), ne sont pas, comme indiqué ci-dessus, des polymères ; leur formule (I) renferme toutefois m unités d'épichlorhydrine (au moins 3 unités d'épichlorhydrine) ; il s'agit de poly($n \geq 3$) épichlorhydrines. Lorsque la valeur de n s'accroît, on peut alors parler de la présence d'unités récurrentes d'épichlorhydrine sur au moins certaines puis chacune des m branches (des m groupes) de la formule (I) d'un polymère. On a expressément indiqué que le nombre d'unités récurrentes, n , est, dans les m branches (m groupes), identique ou différent. En effet, chacune desdites branches ne croit pas forcément à la même vitesse (voir la description du procédé ci-après). C'est pour des raisons évidentes de simplification, qu'un unique n est montré sur la formule (I) ;

- on a indiqué que n (le n identique de chacune des m branches de même longueur (dans l'hypothèse où lesdites m branches présentent le même nombre n d'unité(s) d'épichlorhydrine) ou chacun des n dont au moins deux présentent des valeurs différentes (au moins deux des m branches ne présentant pas le même nombre n d'unités épichlorhydrine)) est inférieur ou égal à 50. Une limite supérieure s'impose en référence à la viscosité du milieu de synthèse dans lequel le composé est obtenu, à la processabilité dudit milieu, à la cinétique de croissance des m groupes qui va en diminuant... et également en référence à la masse moléculaire moyenne visée pour le composé de formule (I). On a avantageusement n , entier, compris entre 7 et 40 ($7 \leq n \leq 40$).

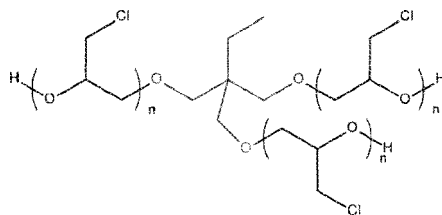
On propose, ci-après, à titre purement illustratif, les formules développées de quelques composés de formule (I) selon l'invention (on rappelle incidemment que les n indiqués, dans une formule, peuvent varier d'une chaîne à l'autre) :

- formule (I) dans laquelle A est le reste du TME :



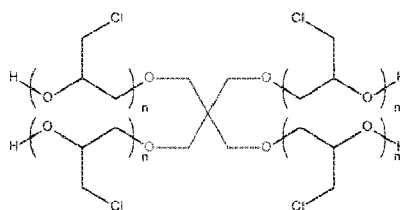
5

- formule (I) dans laquelle A est le reste du TMP :



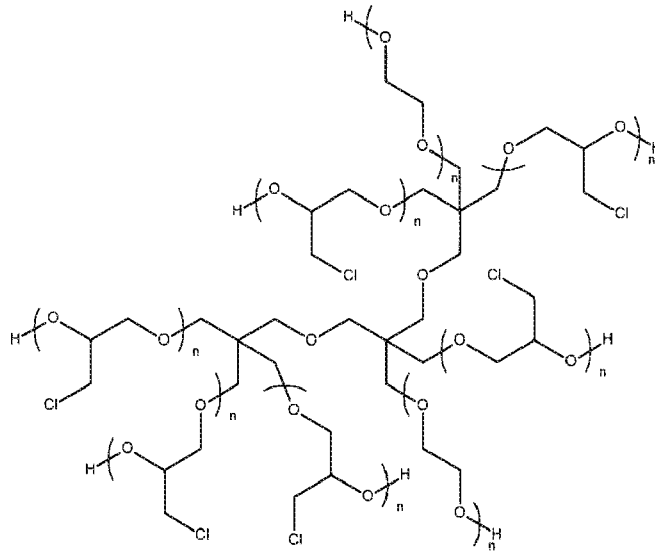
10

- formule (I) dans laquelle A est le reste du PETT :



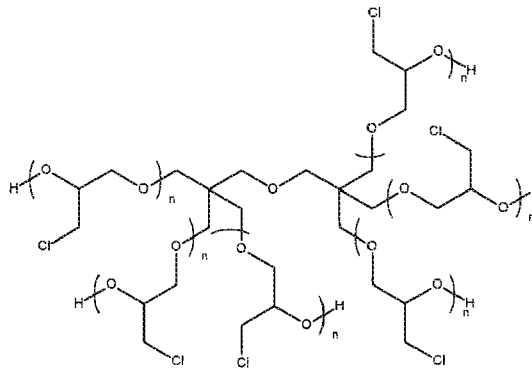
15

- formule (I) dans laquelle A est le reste du TPETT :

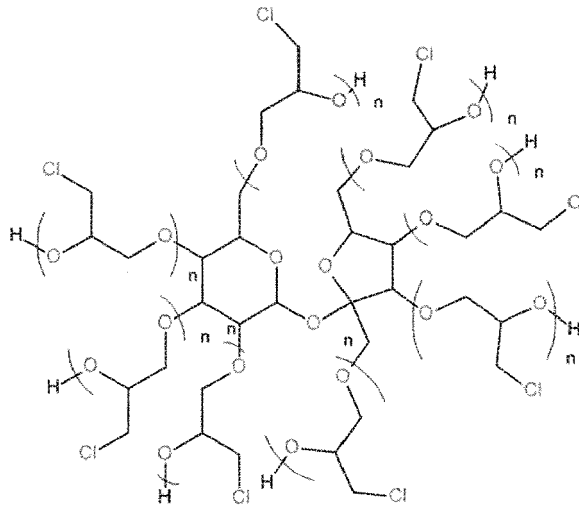


5

- formule (I) dans laquelle A est le reste du DPETT :

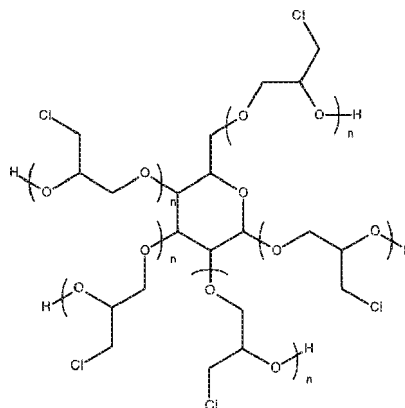


- formule (I) dans laquelle A est le reste du saccharose :



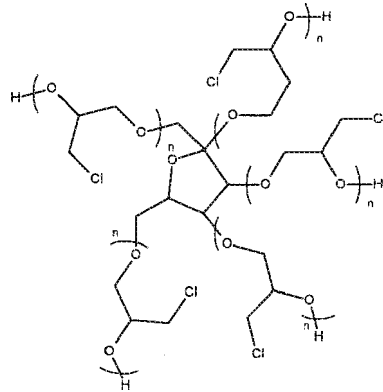
5

- formule (I) dans laquelle A est le reste du glucose :



10

- formule (I) dans laquelle A est le reste du fructose :



5

Les composés de formule (I') sont des composés de deuxième génération dans la mesure où le A' de ladite formule (I') est le reste d'un polyol de formule (I) (dont les au moins trois branches sont plus ou moins longues). Ledit polyol de formule (I) (qui a assuré la fonction de précurseur (voir ci-après)) présente une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à environ 5000 g/mol. Sa masse moléculaire est limitée en référence à la cinétique de la réaction. Avec un amorceur « trop gros », la cinétique de la réaction devient trop lente... Ledit polyol de formule (I) présente avantageusement une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à environ 4000 g/mol, très avantageusement une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à environ 3000 g/mol. On comprend que le nombre de branches o de la formule (I') est forcément égal au nombre de branches m du polyol (amorceur, « précurseur ») de formule (I) : $o = m$. La fonctionnalité des composés de formule (I') reste celle des polyols précurseurs, ici de formule (I). L'entier o est donc aussi au moins égal à 3, avantageusement au moins égal à 5 ($o \geq 5$), pour aussi une plus importante polyfonctionnalité. Il est aussi généralement

inférieur ou égal à 10 (i.e. généralement compris entre 3 et 10 ($3 \leq o \leq 10$), avantageusement entre 5 et 10 ($5 \leq o \leq 10$)). Pour ce qui concerne la longueur des chaînes à motif épichlorhydrine greffées sur les chaînes à motif épichlorhydrine du reste de polyol A', on a p, indépendamment de n, qui peut aussi être compris entre 1 et 50 ($1 \leq p \leq 50$), qui est aussi avantageusement compris entre 7 et 40 ($7 \leq p \leq 40$). On conçoit que si n est (déjà) important, il pourra être long d'obtenir aussi un(des) p important(s) (problème de la cinétique de la réaction de polymérisation). Les p de la formule (I') sont, comme les n de la formule (I), tous égaux ou au moins deux d'entre eux sont différents. Ici, aussi, on conçoit que toutes les branches (d'allongement des branches accrochées à A) ne croissent pas à la même vitesse.

Les composés de formule (I') peuvent donc exister selon de nombreuses variantes au vu des valeurs respectives de n (de A' : reste d'un polyol de formule (I)) et de p (nombre d'unités récurrentes « ajoutées » sur le polyol de formule (I)).

Les composés de formule (I') présentent, évidemment, du fait de l'allongement de leurs chaînes, du fait de l'incorporation de motifs épichlorhydrine supplémentaires dans leur structure une masse moléculaire plus élevée que celle de leur amorceur (précurseur) de formule (I).

La structure des composés de formule (I) et de ceux de formule (I') se comprend aisément en ayant en tête le procédé d'obtention, par polymérisation cationique, de PECHs conventionnelles et se comprend d'autant plus aisément à la considération de la description ci-après du procédé d'obtention desdits composés. L'invention décrite ci-dessus en termes de produit s'appréhende aussi tout-à-fait en termes de produit-par-procédé.

La masse moléculaire des composés de l'invention (masse moléculaire (pour les composés non polymériques) ou masse moléculaire moyenne en nombre (pour les composés polymériques)) découle à l'évidence de leur formule (donc de la nature de A, des valeurs de m et de celles de n (pour les composés de formule (I)), et en sus de celles de p (pour les composés de formule (I')). Elle dépend bien évidemment du nombre d'unités récurrentes (« ECH ») présentes dans ladite formule.

Elle est *a minima* d'environ 370 g/mol (le calcul théorique donne 366,6 g/mol pour le {propane triol + 3 ECH} $((92 + (3 \times 92,524) - 3 = 366,572))$).

Elle est généralement, au vu des applications recherchées pour le PAG préparé à partir de la PECH de formule (I) ou (I'), au maximum d'environ 15000 g/mol, avantageusement au maximum d'environ 12000 g/mol.

Selon une variante, ladite masse moléculaire est comprise entre une masse moléculaire d'environ 370 g/mol et une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 3000 g/mol. On a avantageusement, selon cette variante, une masse moléculaire moyenne en nombre entre environ 1000 et environ 3000 g/mol. Les composés de l'invention ayant de telles masses moléculaires répondent généralement à la formule (I) et sont opportunément obtenus en mettant en œuvre la première variante du procédé décrit ci-après (pour l'obtention de composés de formule (I)) (i.e. ils sont opportunément obtenus selon le protocole n° 1 des exemples (dans des conditions dites « standards » du rapport molaire amorceur/épichlorhydrine mise à réagir (voir ci-après))).

Selon une autre variante (indépendante de la première), ladite masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre environ 1000 et environ 6000 g/mol. Les composés de l'invention ayant de telles masses moléculaires répondent généralement à la formule (I) mais aussi

possiblement à la formule (I'). Ils peuvent opportunément être obtenus en mettant en œuvre a) la seconde variante du procédé décrit ci-après (pour l'obtention de composés de formule (I)) (i.e. ils sont opportunément obtenus selon le protocole n° 2 des exemples (dans des conditions dites « optimisées » du rapport molaire amorceur/épichlorhydrine mise à réagir (voir ci-après))) ou b) possiblement la première ou la seconde variante du procédé décrit ci-après (i.e. selon donc le protocole n° 1 ou le protocole n° 2 des exemples (dans des conditions dites « standards » ou dans des conditions dites « optimisées »)) pour la préparation d'un composé de formule (I) puis la première ou la seconde variante du procédé ci-après (i.e. selon donc le protocole n° 1 ou le protocole n° 2 des exemples (dans des conditions dites « standards » ou dans des conditions dites « optimisées » (voir ci-après))) pour la préparation d'un composé de formule (I') (voir le protocole n°3 des exemples).

15 Selon une autre variante (indépendantes des deux précédentes), ladite masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre environ 4000 et environ 15000 g/mol. Les composés de l'invention ayant de telles masses moléculaires répondent possiblement à la formule (I) mais plus généralement à la formule (I'). Ils peuvent opportunément être obtenus en mettant en œuvre a) possiblement la seconde variante du procédé décrit ci-après (pour l'obtention de composés de formule (I)) (i.e. ils sont opportunément obtenus selon le protocole n° 2 des exemples (dans des conditions dites « optimisées » du rapport molaire amorceur/épichlorhydrine mise à réagir (voir ci-après))) mais b) plus généralement la première ou la seconde variante du procédé décrit ci-après (i.e. selon donc le protocole n° 1 ou le protocole n° 2 des exemples (dans des conditions dites « standards » ou dans des conditions dites « optimisées » (voir ci-après))) pour la préparation d'un composé de formule (I) puis la première ou la seconde variante du procédé ci-après

(dans des conditions dites « standards » ou dans des conditions dites « optimisées » (voir ci-après)) pour la préparation d'un composé de formule (I') (voir le protocole n°3 des exemples).

5 Les composés de l'invention peuvent présenter des masses moléculaires moyennes en nombre tout à fait analogues à celles des polyépichlorhydrines (PECH) obtenues selon le procédé de l'art antérieur, en utilisant le dichloroéthane (DCE) comme solvant et un amorceur difonctionnel. Ils présentent toutefois, à masses moléculaires moyennes en nombre analogues, une structure non linéaire, plus dense.

10 Les composés de l'invention, tout particulièrement ceux de formule (I') (mais non exclusivement ceux-ci) peuvent aussi présenter des masses moléculaires moyennes en nombre supérieures à celles des polyépichlorhydrines (PECH) obtenues selon le procédé de l'art antérieur, en utilisant le dichloroéthane (DCE) comme solvant et un amorceur difonctionnel.

15 On préconise ci-après des variantes de procédé, dont la mise en œuvre permet une gestion de la masse moléculaire du composé préparé.

Selon son deuxième objet, la présente invention concerne donc la préparation des composés de formule (I) et des composés de formule (I')
20 décrits ci-dessus (lesdits composés s'analysant comme des composés susceptibles d'être obtenus par ledit procédé).

Elle concerne plus exactement un procédé de préparation d'au moins un dérivé polyhydroxytélchélique d'épichlorhydrine de formule (I) ou (I'). Ledit procédé comprend :

25 - pour la préparation d'au moins un dérivé polyhydroxytélchélique d'épichlorhydrine de formule (I), l'addition, avec contrôle de la température, d'épichlorhydrine (ECH), dans un milieu constitué essentiellement d'un solvant organique (S) et renfermant, outre ledit solvant organique (S), au moins un amorceur de type polyol, au moins un

catalyseur de type acide de Lewis (C) et éventuellement aussi au moins un co-catalyseur acide (C') ; ledit solvant organique (S) étant choisi parmi les solvants aliphatiques chlorés et les solvants aromatiques, miscibles avec l'épichlorhydrine et ledit au moins un amorceur, de type polyol, répondant à la formule $A-(OH)_m$ dans laquelle m est un entier au moins égal à 3, 5
avantageusement au moins égal à 5 et présentant une masse moléculaire comprise entre 92 et environ 500 g/mol ; et

- pour la préparation d'au moins un dérivé polyhydroxytélechélique d'épichlorhydrine de formule (I'), celle préalable d'au moins un dérivé polyhydroxytélechélique d'épichlorhydrine de formule (I) dont la masse moléculaire moyenne en nombre est inférieure à environ 5000 g/mol dans 10
les conditions indiquées ci-dessus et l'utilisation dudit au moins un dérivé polyhydroxytélechélique d'épichlorhydrine de formule (I) ainsi préparé comme amorceur dans une réaction du même type.

15 On comprend que les procédés en cause sont des procédés de polymérisation cationique de l'épichlorhydrine selon l'art antérieur qui utilisent des amorceurs originaux (au moins trifonctionnels). On rappelle, à toutes fins utiles, l'abus de langage, en ce qui concerne le terme « polymérisation » si la quantité d'épichlorhydrine ajoutée est faible, voire 20
strictement limitée, en référence au nombre de fonctions hydroxyle réactives de l'amorceur A ($n = 1$).

En référence à la masse moléculaire de l'amorceur polyol de formule $A-(OH)_m$ (masse moléculaire minimale (92 g/mol) et masse moléculaire maximale (environ 500 g/mol)) et à la masse moléculaire 25
moyenne en nombre de l'amorceur polyol de formule (I) (M_n inférieure à environ 5000 g/mol) , on peut se référer à ce qui a été écrit ci-dessus. En référence à la nature exacte de l'amorceur de formule $A-(OH)_m$, on rappelle que le au moins un polyol peut notamment être choisi parmi le triméthyloléthane (TME), le tris(hydroxyméthyl)propane (TMP),

le trishydroxyméthylnitrométhane (TNM), un butanetriol, le pentaérythritol (PETT), le di(triméthyloléthane) (DTME), le di(triméthylolpropane) (DTMP), le saccharose, le glucose, le fructose, le dipentaérythritol (DPETT), le tripentaérythritol (TPETT), la cellulose et leurs mélanges ;
5 que ledit au moins un polyol est avantageusement choisi parmi le tris(hydroxyméthyl)nitrométhane (TNM), le glucose, le fructose, le dipentaérythritol (DPETT), le saccharose, le tripentaérythritol (TPETT) et la cellulose ; que ledit au moins un polyol est très avantageusement choisi parmi le glucose, le fructose, le dipentaérythritol (DPETT), le saccharose,
10 le tripentaérythritol (TPETT) et la cellulose.

On rappelle également que l'utilisation de plusieurs amorceurs ou d'un unique amorceur se transformant au moins en partie en au moins un autre amorceur conduit à des mélanges. Pour une meilleure gestion des réactions en cause, on préfère utiliser un unique amorceur de formule
15 $A-(OH)_m$ (on a alors, comme précisé ci-dessus, toutes les molécules préparées répondant à la formule (I) mais pas forcément toutes à la même formule (I) : n n'étant pas forcément le même sur les m branches d'une molécule et lesdites m branches de différentes longueurs n'étant pas forcément distribuées de la même façon pour toutes les molécules de
20 formule (I)) puis, éventuellement, celle d'un amorceur, reste du polyol de formule (I), obtenu à partir dudit amorceur de formule $A-(OH)_m$ (à ce second niveau aussi, toutes les branches des molécules ne sont pas forcément prolongées du même nombre de motifs, avec la même distribution sur toute les molécules).

25 En référence au solvant organique, choisi parmi les solvants aliphatiques chlorés (tels le dichlorométhane, le dichloroéthane (DCE), le chloroforme...) et les solvants aromatiques (tels le toluène, le xylène...), on comprend bien évidemment qu'il est miscible avec l'épichlorhydrine (ECH). Comme indiqué ci-dessus, on préconise vivement

de ne plus utiliser le dichloroéthane (DCE). On préconise vivement l'utilisation d'un solvant choisi parmi le chloroforme et le toluène. Il est du mérite des inventeurs d'avoir montré que la polymérisation cationique au sein de ces solvants est tout à fait gérable.

5 Pour ce qui concerne les catalyseurs et co-catalyseurs, l'enseignement de l'art antérieur peut être transposé au contexte de l'invention.

Les inventeurs ont remarqué que des composés de type différents étaient obtenus en fonction du rapport (molaire) : nombre de mole(s)
10 d'amorceur (mise(s) à réagir)/nombre de mole(s) d'épichlorhydrine (total, mise(s) à réagir).

Ledit rapport molaire : nombre de mole(s) d'amorceur (mise(s) à réagir)/nombre de mole(s) d'épichlorhydrine (total, mise(s) à réagir) est généralement compris entre 0,003 % et 5 %. On a compris que ce
15 rapport molaire « s'apprécie » à la fin de l'addition de l'épichlorhydrine.

Selon une première variante (protocole n°1 des exemples), ledit rapport est compris entre 0,03 % et 5 %, avantageusement entre 0,03 % et 4 %. On peut parler de conditions « standards » (voir ci-dessus).

Selon une seconde variante (protocole n°2 des exemples), ledit
20 rapport est compris entre 0,003 % et moins de 0,03 %. On peut parler de conditions « optimisées » (voir ci-dessus), en vue *a priori* d'obtenir des polymères de plus fortes masses moléculaires.

En référence à l'augmentation de la masse moléculaire, il s'est en effet avéré opportun de minimiser la quantité d'amorceur utilisée (d'utiliser
25 la quantité minimale pour que la réaction démarre) et de maximiser alors la quantité d'épichlorhydrine mise à réagir (de faire réagir une quantité maximale d'épichlorhydrine, quitte à l'ajouter très lentement pendant longtemps).

Notons incidemment que des composés de formule (I) peuvent être obtenus selon l'une ou l'autre de ces deux variantes et utilisés comme amorceurs pour la préparation de composés de formule (I'), indépendamment, selon l'une ou l'autre desdites deux variantes.

5 On a bien évidemment compris que l'invention concerne très généralement les composés et polymères (mélanges de polymères) susceptibles d'être obtenus par le procédé tel que décrit ci-dessus (les formules (I) et (I') représentant « schématiquement » lesdits composés et polymères (mélanges de polymères)).

10 Selon un autre de ses objets, la présente invention concerne un matériau énergétique susceptible d'être obtenu par azidation d'au moins un dérivé polyhydroxytélechélique d'épichlorhydrine tel que décrit ci-dessus (de formule (I) ou de formule (I')), et/ou tel qu'obtenu par le
15 conventionnelle, mise en œuvre pour obtenir les PAGs à partir des PECHs : réaction desdites PECHS avec l'azoture de sodium (NaN_3), au sein d'un solvant (généralement le diméthylsulfoxyde (DMSO), à une température d'environ 80°C. Du fait de la pluralité et de la distribution dans l'espace des fonctions hydroxytélechéliques des polyépichlorhydrines
20 précurseur, les polyazotures de glycidyle hydroxytélechéliques correspondants sont susceptibles d'exister selon de nombreuses variantes et de présenter des propriétés mécaniques plus ou moins intéressantes. Il est en fait particulièrement opportun de disposer d'une palette de dérivés polyhydroxytélechéliques d'épichlorhydrine (précurseurs), à partir de
25 laquelle on peut élaborer des mélanges, en vue d'optimiser les propriétés mécaniques des PAGs correspondants. En tout état de cause, on conçoit que la densité du réseau final dépend, en premier lieu, de la valeur de m.

On se propose maintenant d'illustrer l'invention, de façon nullement limitative, sous ses aspects de produit et procédé.

EXEMPLES

I. Protocole n°1 d'obtention de dérivés polyhydroxytéléchéliques d'épichlorhydrine (amorceur = polyol de formule $A-(OH)_m$ et conditions « standards »)

Dans un réacteur de 500 ml équipé d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique, d'une double enveloppe reliée à un cryothermostat, d'une ampoule de coulée isobare et d'une prise de température, ont été introduits 60 mL de chloroforme avec **0,05 mol** d'amorceur (polyol), 0,021 mol d'acide trichloroacétique (co-catalyseur) et 0,006 mol de tétrachlorure d'étain (catalyseur). Le milieu a été agité à 30°C puis l'épichlorhydrine (**1,47 mol**) a été additionnée, au goutte à goutte, via l'ampoule de coulée. L'ajout du « monomère », à très faible débit, a permis un contrôle de la température (maintenue à 30°C).

A l'issue de l'addition de l'épichlorhydrine, on a ajouté, au milieu ayant réagi, 100 mL d'eau. La phase aqueuse générée a ensuite été éliminée. Une solution carbonatée a alors été ajoutée, jusqu'à l'obtention d'un pH de 7 dans la nouvelle phase aqueuse. La phase organique, contenant le produit synthétisé, a alors été extraite. Un dernier lavage à l'eau distillée a été effectué pour l'obtention d'une solution produit synthétisé + chloroforme. Le chloroforme a été évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit isolé a finalement été séché sur sulfate de magnésium.

Ce protocole n°1 a été mis en œuvre de nombreuses fois avec différents amorceurs, dans différents solvants, et notamment :

- avec un amorceur difonctionnel ($m = 2$) : le chloropropane diol (CLPD), dans le chloroforme et dans le toluène. Les résultats obtenus (rendements de la réaction, caractéristiques du produit préparé (masse

moléculaire moyenne en nombre (M_n , déterminée par chromatographie d'exclusion stérique) et dispersité (I_p)) sont précisés ci-après et répertoriés dans la première partie du tableau des résultats ci-après :

Exemple A : Solvant = chloroforme et Amorceur = CLPD

5 Rendement : 83 %, $M_n = 1322 \text{ g/mol}$ et $I_p = 1,22$

Exemple B : Solvant = Toluène et Amorceur = CLPD

Rendement : 71%, $M_n = 1519 \text{ g/mol}$ et $I_p = 1,15$

- avec, selon l'invention, des amorceurs plurifonctionnels ($m \geq 3$): le dipentaérythritol (DPETT ; $m = 6$), le tris(hydroxyméthyl)nitrométhane (TNM ; $m = 3$), le tripentaérythritol (TPETT ; $m = 8$), le saccharose ($m = 8$), dans le chloroforme et le toluène. Les résultats obtenus (rendements de la réaction, caractéristiques du produit préparé (masse moléculaire moyenne en nombre (M_n , déterminée par chromatographie d'exclusion stérique) et dispersité (I_p))

10

15 sont donnés dans la première partie du tableau des résultats ci-après.

Exemple 1a : Solvant = chloroforme et Amorceur = DPETT

Rendement : 73 %, $M_n = 1565 \text{ g/mol}$ et $I_p = 1,8$

Le DPETT est très peu soluble dans le milieu mais la réaction est très exothermique ce qui compense la cinétique de réaction et permet

20 d'avoir un bon rendement.

Exemple 1b : Solvant = chloroforme et Amorceur = TNM

Rendement : 69 %, $M_n = 1945 \text{ g/mol}$ et $I_p = 1,6$

Le TNM est aussi partiellement soluble dans le chloroforme.

Exemple 1c : Solvant = chloroforme et Amorceur = TPETT

25 Rendement : 76 %, $M_n = 1224 \text{ g/mol}$ et $I_p = 3,22$

Exemple 1d : Solvant = chloroforme et Amorceur = Saccharose

Rendement : 68 %, $M_n = 2000 \text{ g/mol}$ et $I_p = 1,48$

Exemple 2a : Solvant = toluène et Amorceur = DPETT

Rendement : 38 %, **Mn = 1200 g/mol** et $I_p = 1,68$

Le DPETT est soluble dans le milieu.

Exemple 2b : Solvant = toluène et Amorceur = TNM

5 Rendement : 68 %, **Mn = 2176 g/mol** et $I_p = 1,35$

Le TNM est soluble dans le toluène.

Exemple 2c : Solvant = toluène et Amorceur = TPETT

Rendement : 39 %, **Mn = 1623 g/mol** et $I_p = 1,4$

10 Des rendements significatifs (de 38 à 76 %) ont été obtenus, confirmant la possibilité d'obtenir selon l'invention (en mettant en œuvre un procédé « basique » de polymérisation cationique avec un amorceur plurifonctionnel ($m \geq 3$) dans un solvant autre que le DCE) des PECHs, de masse moléculaire moyenne en nombre de 1200 à 2000 g/mol. On
15 comprend que le procédé de l'invention permet ainsi de préparer des PECHs présentant des masses moléculaires moyennes similaires à celles de PECHs obtenues avec des amorceurs difonctionnels ($m = 2$) dans le DCE).

20 Les PECHs obtenues présentent toujours au moins 3 fonctionnalités. Il en sera de même pour les PAGs correspondants ; d'où l'opportunité de générer par réticulation desdits PAGs des réseaux plus denses.

On a également compris l'intérêt de pouvoir disposer d'une palette de PECHs « différentes » pour l'obtention de mélanges opportuns.

25

II. Protocole n°2 d'obtention de dérivés polyhydroxytélechéliques d'épichlorhydrine (amorceur = polyol de formule A-(OH)_m et conditions « optimisées »)

5 Dans un réacteur de 500 ml équipé d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique, d'une double enveloppe reliée à un cryothermostat, d'une ampoule de coulée isobare et d'une prise de température, ont été introduits 60 mL de chloroforme avec **0,005 mol** d'amorceur (polyol), 0,021 mol d'acide trichloroacétique (co-catalyseur) et 0,006 mol de
10 tétrachlorure chlorure d'étain (catalyseur). Le milieu a été agité à 30°C puis l'épichlorhydrine (**5,82 mol**) a été additionnée, au goutte à goutte, via l'ampoule de coulée. L'ajout du monomère, à très faible débit, va permettre un contrôle de la température (maintenue à 30°C).

A l'issue de l'addition de l'épichlorhydrine, on a ajouté, au milieu
15 ayant réagi, 100 mL d'eau. La phase aqueuse générée a ensuite été éliminée. Une solution carbonatée a alors été ajoutée jusqu'à l'obtention d'un pH de 7 dans la nouvelle phase aqueuse. La phase organique, contenant le produit synthétisé, a alors été extraite. Un dernier lavage à l'eau distillée a été effectué pour l'obtention d'une solution produit
20 synthétisé + chloroforme. Le chloroforme a été évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit isolé a finalement été séché sur sulfate de magnésium.

Ce protocole n°2 a été mis en œuvre de nombreuses fois avec différents amorceurs, dans différents solvants, et notamment :

25 - avec un amorceur difonctionnel ($m = 2$) : le chloropropane diol (CLPD) dans le chloroforme et dans le toluène. Les résultats obtenus (rendements de la réaction, caractéristiques du produit préparé (masse moléculaire moyenne en nombre (M_n), déterminée par chromatographie

d'exclusion stérique) et dispersité (I_p)) sont précisés ci-après et répertoriés dans la première partie du tableau des résultats ci-après :

Exemple A' : Solvant = chloroforme et Amorceur = CLPD

Rendement : 78 %, **Mn = 2866 g/mol** et $I_p = 1,27$

5 **Exemple B' : Solvant = Toluène et Amorceur = CLPD**

Rendement : 76 %, **Mn = 2932 g/mol** et $I_p = 1,29$

- avec, selon l'invention, des amorceurs plurifonctionnels ($m \geq 3$) : le dipentaérythritol (DPETT ; $m = 6$), le tris(hydroxyméthyl)nitrométhane (TNM ; $m = 3$), le tripentaérythritol (TPETT ; $m = 8$), le saccharose ($m = 7$) dans le chloroforme et le toluène. Les résultats obtenus (rendements de la réaction, caractéristiques du produit préparé (masse moléculaire moyenne en nombre (Mn, déterminée par chromatographie d'exclusion stérique) et dispersité (I_p)) sont donnés dans la première partie du tableau des résultats ci-après.

15 **Exemple 3a : Solvant = chloroforme et Amorceur = DPETT**

Rendement : 52 %, **Mn = 3190 g/mol** et $I_p = 2,35$

Le DPETT est très peu soluble dans le milieu mais la réaction est très exothermique ce qui compense la cinétique de réaction et permet d'avoir un bon rendement.

20 **Exemple 3b : Solvant = chloroforme et Amorceur = TNM**

Rendement : 42 %, **Mn = 3368 g/mol** et $I_p = 1,83$

Le TNM est aussi partiellement soluble dans le chloroforme.

Exemple 3c : Solvant = chloroforme et Amorceur = TPETT

Rendement : 51 %, **Mn = 5192 g/mol** et $I_p = 1,74$

25 **Exemple 3d : Solvant = chloroforme et Amorceur = Saccharose**

Rendement : 42 %, **Mn = 2502 g/mol** et $I_p = 2,97$

Exemple 4a : Solvant = toluène et Amorceur = DPETT

Rendement : 61 %, **Mn = 2258 g/mol** et $I_p = 3,46$

Le DPETT est soluble dans le milieu.

Exemple 4b : Solvant = toluène et Amorceur = TNM

Rendement : 30 %, **Mn = 1999 g/mol** et $I_p = 2,47$

Le TNM est soluble dans le toluène.

Exemple 4c : Solvant = toluène et Amorceur = TPETT

5 Rendement : 52 %, **Mn = 4703 g/mol** et $I_p = 2,58$

Exemple 4d : Solvant = toluène et Amorceur = Saccharose

Rendement : 52 %, **Mn = 2527 g/mol** et $I_p = 3,05$

Des rendements significatifs (de 30 à 61 %) ont été obtenus,
 10 confirmant la possibilité d'obtenir selon l'invention (en mettant en œuvre
 un procédé « optimisé » (avec faible quantité d'amorceur) de
 polymérisation cationique avec un amorceur plurifonctionnel ($m \geq 3$) dans
 un solvant autre que le DCE) des PECHs, de masse moléculaire moyenne
 en nombre de 1999 à 5192 g/mol. On comprend que le procédé de
 15 l'invention permet *a priori* de préparer ainsi des PECHs présentant des
 masses moléculaires moyennes plus élevées.

Les PECHs obtenues présentent toujours au moins 3
 fonctionnalités. Il en sera de même pour les PAGs correspondants ; d'où
 l'opportunité de générer par réticulation desdits PAGs des réseaux plus
 20 denses.

On a également compris l'intérêt de pouvoir disposer d'une palette
 de PECHs « différentes » pour l'obtention de mélanges opportuns.

III. **Protocole n°3 (= protocole n°1 (amorceur = polyol de formule A-(OH)_m et conditions « standards ») + protocole n° 2 (amorceur = polyol de formule (I) et conditions « optimisées ») d'obtention de dérivés polyhydroxytéléchéliques d'épichlorhydrine**

5

. Dans un premier temps, on a préparé un dérivé polyhydroxytéléchélique d'épichlorhydrine répondant à la formule (I), en utilisant le saccharose comme amorceur. On a opéré, dans le chloroforme, selon le protocole n°1, comme précisé dans l'exemple 1d ci-dessus. Le
10 dérivé préparé, isolé puis séché présentait donc une masse moléculaire en nombre (Mn) de 2000 g/mol (Ip = 1,48).

. Dans un second temps, ce dérivé de formule (I) a été utilisé comme amorceur pour obtenir un dérivé de formule (I'), présentant une masse moléculaire en nombre plus élevée. On a opéré dans le
15 chloroforme, selon le protocole n° 2, plus précisément avec 0,005 mol d'amorceur (dudit dérivé polyhydroxytéléchélique d'épichlorhydrine répondant à la formule (I)) et 5,83 mol d'épichlorhydrine.

20 **Exemple 5a : Solvant = chloroforme et Amorceur = polymère obtenu à l'exemple 1d**

Rendement : 59 %, **Mn = 8949 g/mol** et Ip = 3,04

25 On confirme ici que cette variante de mise en œuvre du procédé de l'invention permet d'obtenir des dérivés polyhydroxytéléchéliques d'épichlorhydrine de forte masse moléculaire moyenne.

Les résultats obtenus dans chacun des exemples ci-dessus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

TABLEAU DES RESULTATS

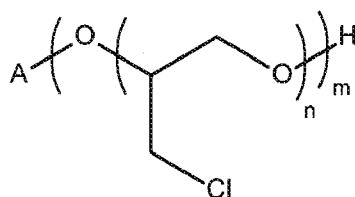
Résultats	ρ (%)	Mn (g/mol)	Ip	ρ (%)	Mn (g/mol)	Ip
Solvant	Chloroforme			Toluène		
Amorceur Procédé						
CLPD						
• protocole n° 1	83	1322	1,22	71	1519	1,15
• protocole n° 2	78	2866	1,27	76	2932	1,29
DPETT						
• protocole n° 1	73	1565	1,8	38	1200	1,68
• protocole n° 2	52	3190	2,35	61	2258	
TNM						
• protocole n° 1	69	1945	1,6	68	2176	1,35
• protocole n° 2	42	3368	1,83	30	1999	2,47
TPETT						
• protocole n° 1	76	1224	3,22	39	1623	1,4
• protocole n° 2	51	5192	1,74	57	4703	1,79
Saccharose						
• protocole n° 1	68	2000*	1,48			
• protocole n° 2	42	2502	2,97	52	2527	3,05
PECH*						
• protocole n° 1						
• protocole n° 2	59	8949	3,04			

Revendications

1. Dérivés polyhydroxytélechéliques d'épichlorhydrine :

- répondant à la formule (I) :

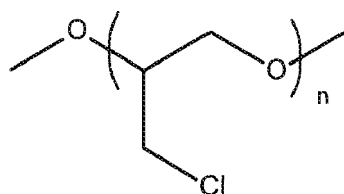
5



dans laquelle

- A est le reste d'un polyol de formule $\text{A}-(\text{OH})_m$, dans laquelle m est un entier au moins égal à 3 ($m \geq 3$), ledit polyol présentant une masse moléculaire comprise entre 92 et environ 500 g/mol, et
- n est un entier, pas forcément le même pour tous les m groupes

10



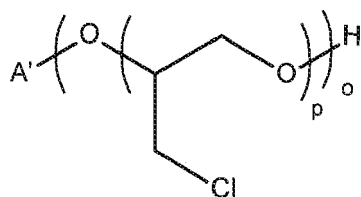
, compris entre 1 et 50 ($1 \leq n \leq 50$),

ainsi que les mélanges d'au moins deux tels dérivés de formule (I) avec des A différents ;

15

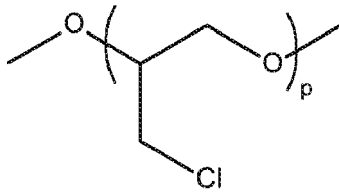
ou

- répondant à la formule (I') :



dans laquelle

- A' est le reste d'un polyol de formule (I) ci-dessus, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est inférieure à environ 5000 g/mol, $o = m$, et
- p est un entier, pas forcément le même pour tous les o groupes



5 , compris entre 1 et < 50 ($1 \leq p \leq 50$) ;

ainsi que les mélanges d'au moins deux tels dérivés de formule (I') avec des A' différents ;

ainsi que les mélanges d'au moins un dérivé de formule (I) et d'au moins un dérivé de formule (I').

10

2. Dérivés polyhydroxytéléchéliques d'épichlorhydrine selon la revendication 1, de formule (I) ou de formule (I'), dans laquelle m est au moins égal à 5.

15 3. Dérivés polyhydroxytéléchéliques d'épichlorhydrine selon la revendication 1 ou 2, de formule (I) ou de formule (I'), dans laquelle m est inférieur ou égal à 10.

20 4. Dérivés polyhydroxytéléchéliques d'épichlorhydrine selon la revendication 1,

caractérisés en ce que A est le reste d'un polyol choisi parmi le triméthyloléthane (TME), le tris(hydroxyméthyl)propane (TMP), le tris(hydroxyméthyl)nitrométhane (TNM), un butanetriol, le pentaérythritol (PETT), le di(triméthyloléthane) (DTME), le di(triméthylolpropane) (DTMP), le saccharose, le glucose, le fructose, le dipentaérythritol (DPETT), le tripentaérythritol (TPETT) et la cellulose ;

25

caractérisés en ce que A est avantageusement le reste d'un polyol choisi parmi le tris(hydroxyméthyl)nitrométhane (TNM), le glucose, le fructose, le dipentaérythritol (DPETT), le saccharose, le tripentaérythritol (TPETT) et la cellulose ;

- 5 caractérisés en ce que A est très avantageusement choisi parmi le glucose, le fructose, le dipentaérythritol (DPETT), le saccharose, le tripentaérythritol (TPETT) et la cellulose.

- 10 5. Dérivés polyhydroxytélechéliques d'épichlorhydrine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, de formule (I) dans laquelle n est un entier compris entre 7 et 40 ($7 \leq n \leq 40$) ou de formule (I') dans laquelle n et p sont, indépendamment, des entiers compris entre 7 et 40 ($7 \leq p \leq 40$).

- 15 6. Dérivés polyhydroxytélechéliques d'épichlorhydrine selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dont la masse moléculaire est comprise entre une masse moléculaire d'environ 370 g/mol et une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 15000 g/mol, avantageusement entre une masse moléculaire d'environ 370 g/mol et
20 une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 12000 g/mol.

7. Procédé de préparation d'au moins un dérivé polyhydroxytélechéliques d'épichlorhydrine selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 25 - pour la préparation d'au moins un dérivé polyhydroxytélechéliques d'épichlorhydrine de formule (I), l'addition, avec contrôle de la température, d'épichlorhydrine (ECH), dans un milieu constitué essentiellement d'un solvant organique (S) et renfermant, outre ledit solvant organique (S), au moins un amorceur de type polyol, au moins un

- catalyseur de type acide de Lewis (C) et éventuellement aussi au moins un
 co-catalyseur acide (C'), ledit solvant organique (S) étant choisi parmi les
 solvants aliphatiques chlorés et les solvants aromatiques, miscibles avec
 l'épichlorhydrine et ledit au moins un amorceur, de type polyol, répondant
 5 à la formule $A-(OH)_m$ dans laquelle m est un entier au moins égal à 3,
 avantageusement au moins égal à 5 et présentant une masse moléculaire
 comprise entre 92 et environ 500 g/mol ; et
 - pour la préparation d'au moins un dérivé polyhydroxytélechélique
 d'épichlorhydrine de formule (I'), celle préalable d'au moins un dérivé
 10 polyhydroxytélechélique d'épichlorhydrine de formule (I) dont la masse
 moléculaire moyenne en nombre est inférieure à environ 5000 g/mol dans
 les conditions indiquées ci-dessus et l'utilisation dudit au moins un dérivé
 polyhydroxytélechélique d'épichlorhydrine de formule (I) ainsi préparé
 comme amorceur dans une réaction du même type.
- 15
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit solvant (S)
 est choisi parmi le chloroforme et le toluène.
9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que, à
 20 la fin de l'addition de l'épichlorhydrine, le rapport molaire
 amorceur/épichlorhydrine est compris entre 0,003 % et 5 %.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit rapport
 molaire est compris entre 0,003 % et moins de 0,03 % ou
 25 entre 0,03 % et 5 %, avantageusement entre 0,03 %
 et 4 %.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé
 en ce qu'il comprend la préparation d'un dérivé polyhydroxytélechélique

d'épichlorhydrine de formule (I) avec un unique amorceur de formule $A-(OH)_m$, puis éventuellement la préparation d'un dérivé polyhydroxytéléchélique d'épichlorhydrine de formule (I') avec ledit dérivé polyhydroxytéléchélique d'épichlorhydrine de formule (I) comme amorceur.

12. Matériau énergétique susceptible d'être obtenu par azidation d'au moins un dérivé polyhydroxytéléchélique d'épichlorhydrine, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, et/ou obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement
nationalFA 859749
FR 1801113

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CA 1 184 943 A (MINNESOTA MINING & MFG) 2 avril 1985 (1985-04-02) * exemple 38; tableau 4 * * revendications 1-4 * -----	1-12	C08G65/28 C08G65/24 C08B11/08 C07C43/12 C06B23/00
X	G. SMITHA ET AL: "Chiral dendrigraft polymer for asymmetric synthesis of isoquinuclidines", RSC ADVANCES, vol. 6, no. 88, 1 janvier 2016 (2016-01-01), pages 85643-85658, XP055597514, DOI: 10.1039/C6RA15548K * scheme 1 *	1-12	
X	& G Smitha ET AL: "Supporting Information Chiral dendrigraft polymer for asymmetric synthesis of isoquinuclidines", , 2 septembre 2016 (2016-09-02), XP055597469, Extrait de l'Internet: URL:http://www.rsc.org/suppdata/c6/ra/c6ra 15548k/c6ra15548k1.pdf [extrait le 2019-06-18] * scheme 1 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08G
X	JP 2010 174241 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 12 août 2010 (2010-08-12) * alinéa [0040] * * exemple 5 * * revendications 1-5 * -----	1-12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 juin 2019		Mensah, Laure	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1801113 FA 859749**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-06-2019**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CA 1184943	A	02-04-1985	AUCUN	

JP 2010174241	A	12-08-2010	AUCUN	
