



HAL
open science

Recherche de nouveaux solvants éco-compatibles de substitution dans le cadre de REACH

Lyonnelle Sandjong Kuigwa

► **To cite this version:**

Lyonnelle Sandjong Kuigwa. Recherche de nouveaux solvants éco-compatibles de substitution dans le cadre de REACH. Polymères. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10157 . tel-02003543

HAL Id: tel-02003543

<https://theses.hal.science/tel-02003543>

Submitted on 1 Feb 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

spécialité Chimie

soutenue à huis clos le 11 Octobre 2013 par

SANDJONG KUIGWA Lyonnelle

Recherche de nouveaux solvants éco-compatibles de substitution dans le cadre de REACH

Directeur de thèse : Professeur Bruno ANDRIOLETTI

Composition du JURY :

Dr. Sylvain CAILLOL	Université de Montpellier	rapporteur
Prof. Henri CRAMAIL	Université de Bordeaux	rapporteur
Prof. Pierre LANTÉRI	Université Claude Bernard Lyon I	examinateur
Dr. Bernard SILLION	Université Claude Bernard Lyon I	examinateur
Dr. Florence ANDRIOLETTI	Entreprise IVA-Essex	examinatrice
Dr. Eric FRAMERY	Université Claude Bernard Lyon I	co-encadrant
Prof. Bruno ANDRIOLETTI	Université Claude Bernard Lyon I	directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Administrateur provisoire : M. N. LEBOISNE

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier le professeur Henri Cramail et le docteur Sylvain Caillol pour avoir accepté de juger ce manuscrit en tant que rapporteurs, le professeur Pierre Lantéri, le docteur Bernard Sillion et le docteur Florence Andrioletti pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'aimerais ensuite remercier le professeur Bruno Andrioletti pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de son laboratoire de recherche, pour m'avoir encadrée durant mes trois ans de thèse et m'avoir transmis beaucoup de son savoir. Je te remercie Bruno pour ces moments de partage et d'échange.

Le docteur Eric Framery mon co-encadrant de thèse, pour son écoute, sa disponibilité et son aide durant ces trois années. Je te remercie pour les compétences que tu as pu me transmettre durant cette thèse et ton soutien.

Le docteur Florence Andrioletti de l'entreprise IVA-Essex, pour m'avoir accueillie au sein de son service de R&D, m'avoir permis de voir tous les aspects de la synthèse du polymère jusqu'à l'utilisation finale du polymère.

Un grand merci à Catherine Goux-Henry et à Ludivine Jean-Gérard, maître de conférence et chargée de recherche au sein du laboratoire pour votre disponibilité pendant ma thèse, vos conseils et votre aide sur les différents sujets de ma thèse. Merci beaucoup Kty et Ludi.

J'aimerais remercier le docteur Florence Szydlo, qui a travaillé sur le sujet ANR-NESOREACH pendant une année de postdoc, pour son aide et son écoute avant le début de ma thèse, pour tout le travail qu'elle a pu effectuer pendant cette année. Un grand merci à toi Florence, tu m'as beaucoup aidée et je te remercie pour ta disponibilité durant ces années.

Ce projet a été mené à bien grâce à l'excellente collaboration de tous les acteurs de « NESOREACH » : le laboratoire ISA, l'entreprise IVA, Lyon ingénierie et le laboratoire CASYEN. Merci à Catherine Oudin, Pierre Lantéri, Cécile Cren, Claire Bordes, Florence Andrioletti, Amélie Levet, Eric Framery et Bruno Andrioletti.

Un grand merci à Audrey Ledoux avec qui j'ai travaillé pendant 3 mois sur les synthèses de solvants partiellement bio-sourcés dérivés de la biomasse. Tu es une amie en or en plus d'être une partenaire très efficace avec un savoir énorme. J'ai rencontré une amie ; je suis heureuse que tu fasses partie de ma vie ma bichette.

Je remercie plus particulièrement les employés de l'entreprise IVA du service R&D avec qui j'ai travaillé : Civ-Ly Ung sur la synthèse de polyamide-imide et Olivier Fanjat sur la synthèse de polyesterimide. Merci à tous les deux, nous avons très bien travaillé, beaucoup échangé et beaucoup avancé. Ces trois années en votre compagnie ont été un pur bonheur, merci beaucoup. Un grand

merci à Médoune, à JC, à Anne-Marie et à Jean-Vivien pour les moments de discussion sur le sujet, pour votre aide et vos conseils. Merci à l'équipe R&D et analyses de IVA. Je remercie également les autres services pour le partage et les échanges sur leur travail.

Ces années m'ont permis de rencontrer des copines exceptionnelles: une spéciale dédicace à mes amies Karolina, Audrey, Meriem, Shuai, Raphaëlle et Marine. Ces années passées avec vous ont été exceptionnelles. Je suis très heureuse d'avoir fait votre connaissance et qu'on soit amies.

Un merci aux garçons du labo Laurent, François et Eric. Je vous souhaite plein de choses pour la fin de votre thèse ou stage et je suis contente d'avoir fait votre connaissance, heureuse des moments passés ensemble.

Et tous les stagiaires qui sont passés au laboratoire avec qui nous avons passé d'excellents moments. Je tiens à remercier les étudiants des autres laboratoires (CASYEN, COSMO, LCO2, SURCOOF) avec qui on a passé d'excellents moments. Je vous souhaite à tous beaucoup de bonheur pour la suite de vos années de thèse.

Aux encadrants des autres laboratoires (Seb, Dominique, David, Paolo, Rodolphe) merci pour les discussions avec vous, les moments passés ensemble, vos conseils.

Un grand merci à Simon, ton aide m'a été très précieuse.

Je tiens à remercier l'ANR pour avoir financé mon sujet de thèse.

Je ne saurais terminer sans remercier mon mari Christophe, ma famille et mes amis qui m'ont soutenu durant ces années de thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	3
REACH	5
Problématique de l'entreprise IVA	6
Objectifs de la thèse.....	11
CHAPITRE 1 : RECHERCHE DE NOUVEAUX SOLVANTS ÉCO-COMPATIBLES DE SUBSTITUTION POUR REMPLACER LA N-METHYLPYRROLIDONE DANS LA SYNTHÈSE DE POLYAMIDE-IMIDE (PAI).....	13
INTRODUCTION	15
Chimie des isocyanates	15
PREMIÈRE PARTIE: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU POLYAMIDE-IMIDE.....	21
I. Synthèse de polyamide-imide.....	22
I - 1. Voie diisocyanate.....	22
I - 1 - 1. La température.....	24
I - 1 - 2. Nature du solvant.....	24
II. Étude mécanistique (formation des amides et des imides)	28
II - 1. Formation des amides : réaction entre un isocyanate et un acide carboxylique	28
II - 2. Formation des imides : réaction entre un isocyanate et un anhydride acide	35
DEUXIÈME PARTIE: RÉSULTATS ET DISCUSSION	41
I. Synthèse des « building-blocks » pour la caractérisation infrarouge du polyamide- imide : acquisition d'une table infrarouge	41
I - 1. Synthèse des authentiques.....	42
I - 2. Etude des réactions secondaires.....	45
II. Étude de la réactivité entre les isocyanates et les autres réactifs de départs.....	47
II - 1. Étude de la réactivité entre le tolylisocyanate / phénylisocyanate et la N- méthylpyrrolidone.....	47
II - 1 - 1. Analyse RMN.....	47
II - 1 - 2. Analyse IR	55
II - 2. Étude de la réactivité entre le phénylisocyanate et les acides carboxyliques	57
II - 2 - 1. Réactivité entre le phénylisocyanate et l'acide formique	57
II - 2 - 2. Réactivité entre le phénylisocyanate et l'acide téréphtalique	60
II - 3. Étude de la réactivité entre le phénylisocyanate et l'anhydride d'acide	61
III. Synthèse du polyamide-imide dans la N-méthylpyrrolidone par suivi IR <i>in situ</i> : « empreinte digitale » du polyamide-imide, son mécanisme de formation.....	64
III - 1. Synthèse du polyamide-imide dans la NMP par suivi IR <i>in situ</i>.....	64
III - 2. Mécanisme général de formation du polyamide-imide.....	68
IV. Synthèse du polyamide-imide dans de nouveaux solvants	72
IV - 1. Famille des urées	72
IV - 2. Famille des solvants soufrés	74
IV - 3. Famille des cétones et autres.....	76
IV - 4. Famille des amides.....	76
IV - 4 - 1. Amides linéaires	76
IV - 4 - 2. Amides cycliques	79
V. Tests d'application	85

Conclusions et perspectives	87
Partie expérimentale	89
CHAPITRE 2 : RECHERCHE DE NOUVEAUX SOLVANTS « ÉCO-COMPATIBLES » DE SUBSTITUTION POUR REMPLACER LE CRÉSOL ET LE PHÉNOL DANS LA SYNTHÈSE DU POLYESTERIMIDE (PEI)	99
Introduction :	101
Première partie : Etude bibliographique de la synthèse de polyesterimide	103
I. Synthèse du DiAcide Dilmide (DADI)	104
I - 1. Voie MDI.....	105
II. Synthèse du polyester	110
III. Remplacement du crésol dans la synthèse du PEI	111
Deuxième partie : Résultats et discussion	115
I. Synthèse des « building-blocks » pour la caractérisation infrarouge du polyesterimide	115
II. Étude du rôle du solvant dans la première étape de synthèse.....	119
II - 1. Étude de la réactivité entre le phénylisocyanate et le crésol : formation du carbamate 119	
II - 2. Étude de la réactivité entre le carbamate et l'anhydride phtalique	120
II - 3. Étude de la réactivité entre le carbamate et l'anhydride trimellitique.....	120
III. Synthèse du polyester-imide dans le crésol suivi IR <i>in situ</i> et <i>ex situ</i> du polyester- imide et son mécanisme de formation.....	121
III - 1. Synthèse du polyesterimide dans le crésol suivi IR <i>in situ</i> et <i>ex-situ</i>	121
III - 2. Mécanisme de formation du polyesterimide	125
IV. Synthèse du DADI dans de nouveaux solvants	125
IV - 1. Dans le Solvesso 100.....	125
IV - 2. Dans le carbonate de propylène (CP)	126
IV - 3. Dans l'alcool benzylique (AB).....	127
IV - 4. Dans l'acétophénone.....	128
IV - 4 - 1. Procédé Bayer	128
IV - 4 - 2. Tentative de la synthèse de DADI en variant la température de réaction.....	130
IV - 4 - 3. Procédé IVA.....	133
V. Synthèse du polyesterimide dans de nouveaux solvants	134
V - 1. Synthèse du polyesterimide dans l'alcool benzylique.....	134
V - 2. Synthèse du polyesterimide dans l'acétophénone.....	136
VI. Synthèse d'un pilote de 120 kg de polyesterimide dans l'acétophénone chez IVA et tests d'application du polymère.....	141
VI - 1. Synthèse de 120 kg de polyesterimide dans l'acétophénone	141
VI - 2. Tests d'applications : Développement en production.....	146
Partie expérimentale	151
CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE DE SOLVANTS PARTIELLEMENT BIO-SOURCÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE LÉVULINIQUE	157
Introduction	159
Première partie : Partie bibliographique	161

I. Étude bibliographique de la synthèse de solvants analogues à la <i>N</i>-méthylpyrrolidone (NMP)	161
I - 1. Étude bibliographique sur la substitution de la NMP	161
I - 2. Étude bibliographique sur la synthèse de solvants analogues à la NMP	164
I - 2 - 1. A partir de la gamma-valérolactone (GVL)	164
I - 2 - 2. A partir de l'acide lévulinique (AL)	168
Deuxième partie : Résultats et discussion	175
I. Étude de la réaction par catalyse homogène au ruthénium et le mécanisme de formation des 5-méthyl-<i>N</i>-alkylpyrrolidones	175
I - 1. Étude de la réaction de formation des 5-méthyl- <i>N</i> -alkylpyrrolidones par catalyse homogène au ruthénium	175
I - 2. Mécanisme de formation des 5-méthyl- <i>N</i> -alkylpyrrolidones	181
II. Vers une diminution de la charge catalytique	183
II - 1. Réaction sans catalyseur	183
II - 2. Mécanisme de formation des 5-méthyl- <i>N</i> -(alkyl ou aryl)-pyrrolidones sans catalyseur : mécanisme de Leuckart-wallach	189
III. Synthèse de PAI dans de nouveaux solvants	190
Partie expérimentale	193
Conclusions générales et perspectives	205
Références bibliographiques	209

Abréviations :

AA	Motif Amide Amide
AB	Alcool benzylique
ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
AF	Acide formique
AI	Motif Amide Imide
AL	Acide lévulinique
CFC	Chlorofluorocarbure
CMR	Cancérogène mutagène reprotoxique
CP	Carbonate de propylène
DADI	DiAcideDiImide
DL	Dose létale
DMAc	Diméthylacétamide
DMEU	Diméthyl- <i>N,N'</i> éthylène urée
DMF	Diméthylformamide
DMPU	1,3-Diméthyl-3,4,5,6-tetrahydro-2-(1H)-pyrimidinone
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMT	Diméthyltéréphtalate
DPGDME	Dipropylène glycol diméthyl éther
ES	Extrait sec
GCMS	Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
GPC	Chromatographie par Perméation de Gel
GVL	Gamma-valérolactone
HCFC	Hydrochlorofluorocarbure
II	Motif Imide Imide
IR	Infra-Rouge
IVA	Insulation Vernis Alcatel
Kt	Kilotonnes
MDA	Diamino-4,4' diphénylméthane
MDI	4,4'-méthylène di(phénylisocyanate)
MEG	Mono éthylène glycol
MIAK	Méthyl isoamyl cétone
NBP	<i>N</i> -butylpyrrolidone
NEP	<i>N</i> -éthylpyrrolidone

NIPP	<i>N</i> -isopropylpyrrolidone
NMeBP	<i>N</i> -méthylbutylpyrrolidone
NMP	<i>N</i> -méthylpyrrolidone
NPP	<i>N</i> -propylpyrrolidone
PAI	Polyamide-imide
PEI	Polyester-imide
REACH	Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
S100	Solvesso 100
S150	Solvesso 150
SM	Spectrométrie de Masse
TBT	Tétrabutyle titanate
TER	Acide téréphtalique
Tg	Température de transition vitreuse
THEIC	Tris-2-hydroxyéthyl isocyanurate
TMA	Anhydride trimellitique
TMU	<i>N,N</i> - tétraméthylurée
UA	Motif Urée Amide
UU	Motif Urée Urée

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les solvants sont des substances qui peuvent dissoudre, diluer ou extraire d'autres composés sans les modifier chimiquement. Ils sont utilisés à cet effet dans une large gamme d'applications industrielles: pour le nettoyage, les peintures, les encres ou dans la synthèse de polymères. Il existe environ un millier de solvants différents dont une centaine est utilisée dans l'industrie.

L'ADEME a créé en 1994 en collaboration avec les pouvoirs publics, l'AGRICE (Agriculture pour la Chimie et l'Énergie) afin d'orienter, soutenir et structurer la recherche et le développement public et privé dans le domaine de la valorisation non alimentaire des productions agricoles. Un des axes prioritaires soutenu par l'AGRICE était la recherche et le développement dans le secteur des « agrosolvants », des solvants produits à partir des ressources agricoles susceptibles de substituer les solvants d'origine pétrochimique. Les agrosolvants sont issus - entre autres- de sources renouvelables des plantes oléagineuses (colza, tournesol), sucrières (betterave), amylacées (blé, avoine).

En 2000, le marché européen des solvants d'origine pétrochimique représentait **4,1 millions de tonnes**, avec pour principal consommateur le secteur des peintures et revêtements. Le schéma suivant récapitule les différents secteurs qui utilisent les solvants¹ tandis que celui des agrosolvants représentait **15 000 tonnes**.

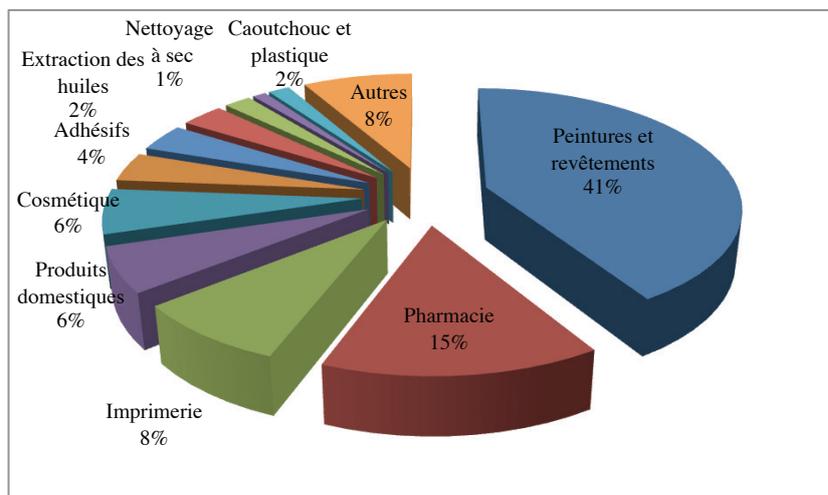


Schéma 1: Répartition du marché des solvants pétrochimiques en 2000 en Europe et selon les secteurs d'applications

En 2005, le marché mondial des solvants a atteint un volume total de **17,9 millions de tonnes** pour un chiffre d'affaire de 8 milliards d'euros. En France, la consommation de solvant était d'environ **548000 tonnes** répartie comme suit :

- **52%** de solvants **oxygénés**,
- **41%** de solvants **hydrocarbonés**,

¹ Sources : ESIG, ECSA, estimation Alcimed- 2000

- **5%** de solvants **halogénés**,
- **2%** d'autres solvants.

Pour rappel, il existe de nombreuses classifications des solvants dépendant de la nature chimique du composé, de sa polarité de ses propriétés physico-chimiques,² de son secteur d'utilisation, de sa dangerosité, de son origine (pétrolière ou agrosourcée), ..

Selon leur polarité, en effet, les solvants sont répartis en trois classes :

- Les solvants protiques polaires qui possèdent un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptible(s) de former des liaisons hydrogène.
- Les solvants polaires aprotiques qui possèdent un moment dipolaire non nul et ne possèdent pas d'atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogène.
- Les solvants apolaires aprotiques qui possèdent un moment dipolaire nul.

Les solvants peuvent être également répartis selon leur nature chimique à savoir solvants inorganiques ou organiques, sachant que les solvants organiques sont des composés qui contiennent des atomes de carbone. Les solvants organiques sont subdivisés en trois familles :

- Les solvants hydrocarbonés qui peuvent être aliphatiques (par exemple des alcanes) ou aromatiques (par exemple du benzène).
- Les solvants halogénés : hydrocarbures halogénés ou autres.
- Les solvants oxygénés possèdent au moins un atome d'oxygène.

Il est important de noter que l'origine du solvant n'a pas de conséquence sur sa dangerosité; un solvant bio-sourcé peut être néfaste pour l'homme ou l'environnement.

Les solvants pétrochimiques proviennent du pétrole. La plupart des solvants actuellement utilisés sont d'origine pétrochimique (benzène, acétone, dichlorométhane).

Comme dit précédemment, les bio-solvants proviennent de la valorisation de la biomasse végétale.

La raréfaction des ressources pétrolières, ainsi que la réglementation de plus en plus stricte sur l'utilisation de composés volatils, toxiques ou reprotoxiques incitent les industriels et académiques à se tourner vers de nouveaux solvants alternatifs souvent appelés « solvants verts »³. Il n'existe pas de définition officielle d'un solvant vert toutefois plusieurs définitions qui renvoient à l'adjectif « vert » peuvent faire référence aux douze principes de la « chimie verte »⁴. Cependant, le terme « solvant vert » peut être employé dans différents cas, comme dans le cas où le solvant est pétro-sourcée mais biodégradable.

Le terme « solvant vert » correspond à plusieurs définitions. C'est pourquoi différentes familles de

² Durand, M.; Molinier, V.; Kunz, W.; Aubry, J.-M. *Chem. Eur. J* **2011**, *17*, 5155–5164.

³ Moity, L.; Durand, M.; Benazzouz, A.; Pierlot, C.; Molinier, V.; Aubry, J.-M. *Green Chem* **2012**, *14*, 1132–1145.

⁴ Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, USA, **1998**.

solvants sont qualifiées de « solvants verts » : les solvants bio-sourcés, les liquides ioniques, les fluides supercritiques, les polymères liquides.

Bien avant l'entrée en vigueur de REACH sur la régulation des substances chimiques, différents protocoles ont vu le jour. En particulier, le **Protocole de Montréal** est un accord international modifiant la convention de Vienne sur la protection de la couche d'ozone adoptée le 22 mars 1985. C'est le premier protocole en matière d'environnement. Ce protocole impose la suppression de CFC et d'autres substances qui appauvrissent la couche d'ozone. Dix ans plus tard, le protocole de Kyoto a vu le jour. Ce protocole vise à réduire les gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone, le méthane. Puis est arrivée la réglementation REACH.

REACH

L'Union européenne a modernisé la législation en matière de substances chimiques et a mis en place le système REACH en Juin 2007, un système intégré d'enregistrement, d'évaluation, d'autorisation et de restrictions des substances chimiques. Son objectif est d'améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement tout en maintenant la compétitivité et en renforçant l'esprit d'innovation de l'industrie chimique européenne. Une agence européenne des produits chimiques a également été créée, avec comme mission de gérer au jour le jour les exigences relatives à REACH.

L'enregistrement constitue l'élément fondamental du système REACH. Les substances chimiques fabriquées ou importées à l'échelle d'une tonne ou plus par an doivent être obligatoirement enregistrées dans une base de données centrale gérée par l'Agence européenne des produits chimiques. Faute d'enregistrement, la substance ne peut être ni fabriquée ni mise sur le marché européen.

L'obligation d'enregistrement s'applique à partir du 1er juin 2008, mais un régime transitoire allant jusqu'au 1er juin 2018 (Schéma 2) a été proposé pour les substances produites à l'échelle d'une à cent tonnes. Juin 2013 est une date décisive car les substances utilisées à plus de cent tonnes par an (couvrant la majorité des produits utilisés dans l'industrie) devront être enregistrées.

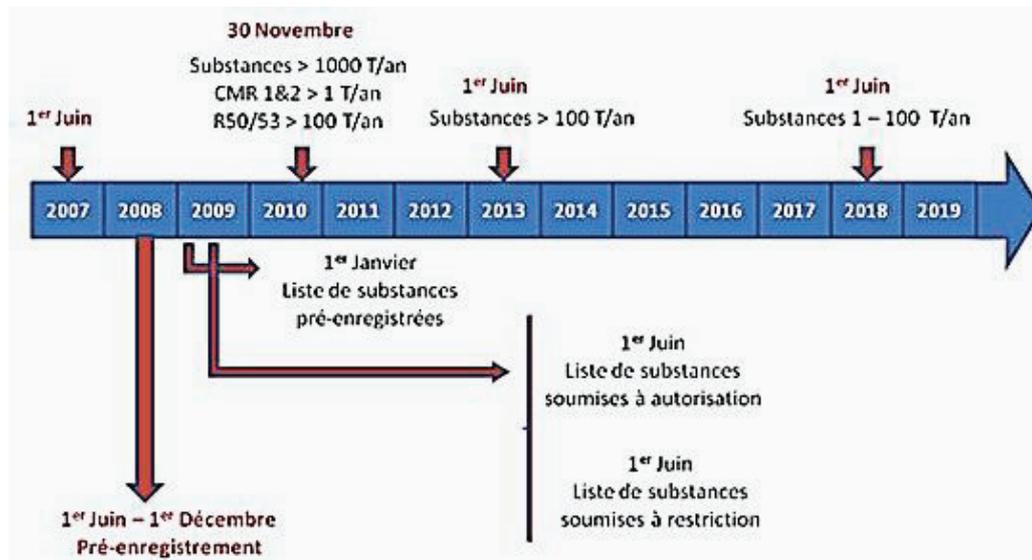


Schéma 2 : Échéances d'application du programme REACH

Quelques groupes de substances (énumérés dans le règlement) sont néanmoins exemptés de l'obligation d'enregistrement, tels que:

- **les polymères** (les monomères qui composent les polymères doivent pourtant être enregistrés);
- certaines substances pour lesquelles le risque estimé est négligeable (eau, glucose, ...);
- certaines substances existant dans la nature et non modifiées chimiquement;
- les substances utilisées dans le cadre de la recherche et le développement, sous certaines conditions.

Problématique de l'entreprise IVA

IVA est une entreprise spécialisée dans la synthèse et la formulation de polymères, connus dans le commerce sous le nom de vernis d'émaillage. Ces polymères constituent une composante essentielle des bobinages électromagnétiques. IVA est la filiale européenne de la société Superior Essex spécialisée dans l'émaillage des fils de bobinages. Superior Essex est une composante de la multinationale LS CABLE spécialisée dans la fabrication de câbles électriques, mécaniques et fibres optiques.

De nos jours, la demande mondiale en fils de bobinage est de 3000 Kilotonnes. Les vernis d'émaillage représentent environ 10% de la masse totale soient 300 000 tonnes. Le Schéma 3 représente la répartition mondiale de la demande en bobinage électromagnétique pour l'année 2011 dont la majorité se trouve en Asie.

La demande européenne pour les vernis d'émaillage est de 45 000 tonnes par an. IVA est le deuxième plus grand producteur du marché européen, avec une production annuelle de 15 000 tonnes de vernis et un chiffre d'affaire de 40 millions d'euros par an.

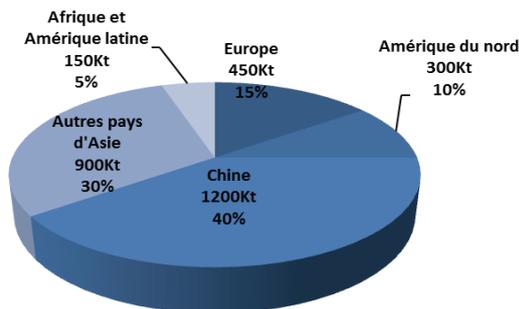


Schéma 3 : Demande mondiale du fil émaillé en 2011

Les vernis d'émaillage sont donc des polymères qui permettent le revêtement de fils de cuivre par une technique appelée émaillage. Les fils recouverts de polymères, connus sous le nom de fil de bobinage sont ensuite enroulés et utilisés pour les bobinages électromagnétiques présents dans bon nombre d'appareils de notre quotidien. Par exemple, une voiture contient plusieurs kilogrammes de fil émaillé sur l'ensemble de ses pièces. Un micro-ondes en contient 1.1 kg à lui seul.

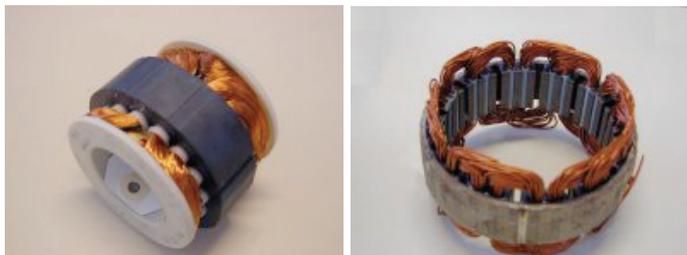


Schéma 4 : Alternateur de voiture et pompe de chauffage

Pour obtenir un matériau résistant, et notamment avoir des qualités physico-chimiques optimales spécifiques en fonction de leur utilisation, l'émaillage du fil doit remplir de nombreuses conditions :

- **La protection thermique** : l'émail doit rester stable en température (dans le cas des moteurs).
- **La protection chimique** : le vernis doit résister aux liquides réfrigérants des compresseurs de réfrigérateurs.
- **L'isolation électrique** : entre les spires du bobinage électromagnétique, les fils conducteurs doivent pouvoir remplir leur rôle pleinement avec le moins de pertes possibles, et bien sûr sans aucun risque de courts-circuits.
- **Résistance mécanique** : le vernis doit résister aux vibrations subies durant le fonctionnement.
- **La bonne adhérence du vernis sur le cuivre.**

Impact environnemental

IVA commercialise sur le marché une large gamme de polymères (polyvinyl acétoformal, polyuréthane, polyester, polyamide, THEIC polyester, polyesterimide, THEIC polyesterimide et polyamide-imide). Certains sont synthétisés dans des solvants particulièrement toxiques (NMP, crésol, phénol), chacun ayant des propriétés adaptées à une application et répondant notamment à des exigences de résistances mécaniques et électriques. Le Tableau 1 récapitule quelques-unes des applications de ces polymères, classés selon leur stabilité thermique.

Famille de polymère	Stabilité thermique	Applications
Polyuréthane	120°C	Radio – TV
	155°C	Électroménager
	180°C	Connexion
THEIC Polyester	180°C	Automobile
Polyester-imide THEIC	200°C	Automobile, électroménager
Polyamide-imide	220°C	Industrie nucléaire

Tableau 1 : Différentes familles de vernis d'émaillage et leur application

Durant le processus d'émaillage décrit, les fils de cuivre sont recouverts de vernis et passés dans un four à 400-750°C. Ce traitement permet aux solvants de s'évaporer et à la couche de durcir pour former un film.

Les vapeurs de solvants sont récupérées et brûlées dans une chambre à combustion en présence d'un catalyseur. Ce procédé possède un inconvénient majeur : les solvants (NMP, crésol et phénol) utilisés en très grande quantité sont très toxiques pour l'environnement et les opérateurs.

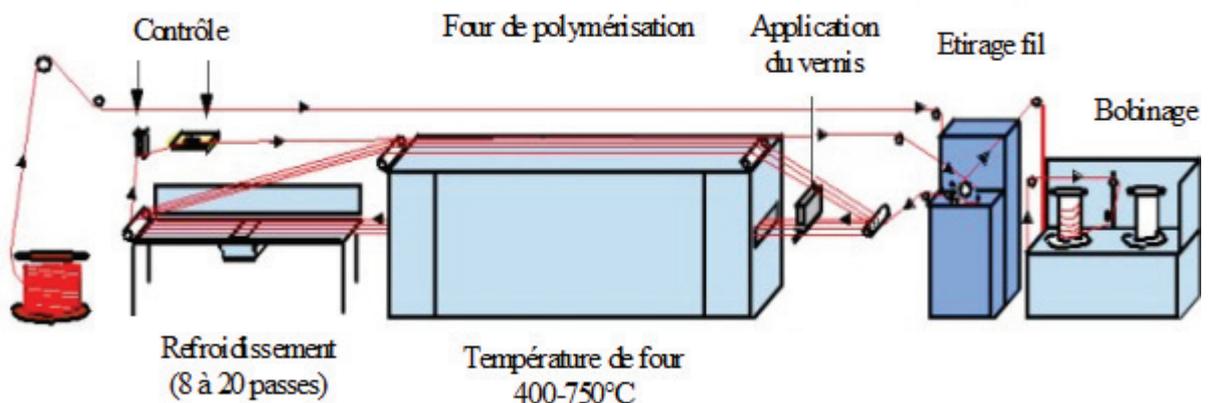


Schéma 5 : Application du vernis

Les réglementations prévues par le programme REACH constituent un véritable défi pour IVA. En effet, la problématique de substitution de produits jugés potentiellement dangereux concerne deux domaines:

- La toxicité des monomères utilisés dans la synthèse des polymères (par exemple les isocyanates employés dans la synthèse des polyamide-imides et d'autres polymères).
- La toxicité des solvants pour la synthèse des polymères, employés à plus d'une tonne par an. Parmi eux le crésol utilisé pour la synthèse des polyuréthanes (PU), des polyesters-imides (PEI), ou encore la *N*-méthylpyrrolidone pour la synthèse des polyamides-imides (PAI).

Comme bien d'autres entreprises du secteur de la chimie, IVA s'emploie à anticiper les plans de réglementation du programme REACH par la recherche et développement de nouvelles voies de synthèse de ces polymères, ainsi que par la **substitution** des solvants toxiques.

Objectifs de la thèse

Notre étude est axée sur la recherche de nouveaux solvants éco-compatibles dans le cadre de la directive Européenne REACH. Ce projet a été réalisé en collaboration avec le laboratoire ISA (Institut des Sciences Analytiques UMR 5280) et avec l'entreprise IVA afin de développer une méthode de prédiction des solvants de moindre toxicité dans le cadre du projet. Pour notre part, le projet a consisté à substituer ces solvants toxiques par d'autres solvants possédant une toxicité moindre et permettant de synthétiser les vernis avec les mêmes propriétés (masse moléculaire, viscosité, Tg,...).

Pour cela, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la caractérisation des polymères constituant les vernis (les polyesters-imides et les polyamides-imides) en synthétisant des « authentiques » qui ont été caractérisés entre autres par analyse infra-rouge.

Ensuite, nous avons procédé à l'étude mécanistique des processus de polymérisation impliqués dans la synthèse des vernis d'émaillage afin de mettre en évidence les rôles des différents réactifs ainsi que des solvants.

Enfin, nous avons effectué un criblage de différents solvants peu ou pas toxiques afin de réaliser la synthèse des polymères dans un solvant ou mélange de solvants.

D'autre part, nous avons synthétisé des solvants partiellement bio-sourcés analogues à la *N*-méthylpyrrolidone. Ces solvants synthétisés à partir de l'acide lévulinique ont été utilisés pour réaliser la synthèse de polyamide-imide.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres.

- Chapitre 1 : Remplacement de la NMP dans la synthèse de polyamide-imide (PAI)
- Chapitre 2 : Remplacement du crésol et du phénol dans la synthèse de polyesterimide (PEI)
- Chapitre 3 : Synthèse de solvants partiellement bio-sourcés pour remplacer la NMP

**CHAPITRE 1 : RECHERCHE DE NOUVEAUX SOLVANTS ÉCO-COMPATIBLES
DE SUBSTITUTION POUR REMPLACER LA *N*-METHYLPYRROLIDONE DANS
LA SYNTHÈSE DE POLYAMIDE-IMIDE (PAI)**

INTRODUCTION

En règle générale, les polymères sont caractérisés par leurs propriétés thermiques (analyse calorimétrique différentielle, température de transition vitreuse,...), propriétés physico-chimiques (viscosité, solubilité,...) et mécaniques (résistance à la traction, frottements, chocs,...). Pour déterminer leurs structures, les techniques d'analyse généralement utilisées sont la spectroscopie infra-rouge, la RMN et l'analyse élémentaire.. Des études ont permis de mieux comprendre la microstructure des polyamides-imides à partir des analyses de RMN ^1H et ^{13}C du polyamide-imide aussi bien en solution que sous forme de poudre^{5,6}. IVA synthétise le polyamide-imide par réaction de polycondensation entre un diisocyanate, l'anhydride trimellitique et deux acides carboxyliques en solution dans la *N*-méthylpyrrolidone selon un profil thermique bien défini pour des raisons de cinétique et de propriétés physiques du polymère attendu. Le polymère utilisé se présente sous la forme d'une solution dans la NMP avec un extrait sec de l'ordre de 36% massique formant ainsi ce qui est appelé un vernis d'émaillage. Le schéma suivant illustre la composition d'un vernis d'émaillage.

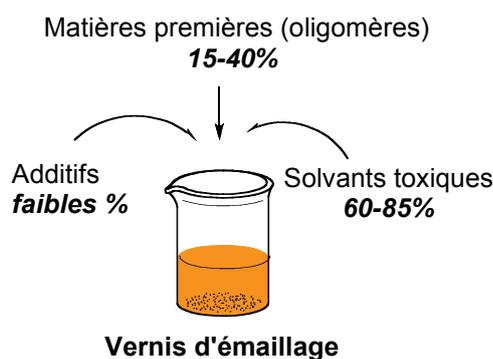


Schéma 6 : Vernis d'émaillage

Avant de présenter la partie bibliographique, nous allons tout d'abord rappeler quelques éléments de la chimie des isocyanates en ne décrivant pas sa réactivité avec les alcools, les acides carboxyliques et les anhydrides acides car nous la présenterons plus tard.

Chimie des isocyanates

Les isocyanates ont été synthétisés pour la première fois par Wurtz en 1848, mais plus d'un siècle a été nécessaire pour se rendre compte de l'importance des diisocyanates dans la synthèse de macromolécules⁷. Les isocyanates aliphatiques et aromatiques sont largement utilisés pour la synthèse de « building-blocks » des molécules plus grandes. Leur utilisation massive est en partie due à la capacité qu'ont les isocyanates à subir des additions nucléophiles de différents substrats. L'écriture

⁵ (a) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T. *Macromol. Chem. Phys* **1996**, *1232*, 1217–1232.

(b) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T.; Dubois, J.; Michaud, P. *Macromol. Chem. Phys* **1997**, *198*, 2017–2026.

⁶ (a) Nieto, J. L.; De la Campa, J. G.; De Abajo, J. *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 557–569.

(b) De la Campa, J. G.; De Abajo, J.; Nieto, J. L. *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 571–578.

⁷ Arnold, R. ; Nelson, J. ; Verbanc, J. *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 47–76.

des formes de résonance révèle que la densité de charge est plus importante sur l'oxygène que sur le carbone (Schéma 7).

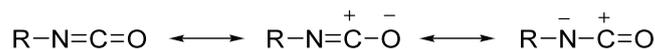
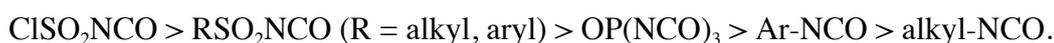


Schéma 7 : Formes de résonance de l'isocyanate

En conséquence, les composés possédant des hydrogènes labiles réagiront avec le carbone électrophile de l'isocyanate et n'importe quel groupement R déficitaire en électron contribuera à augmenter la charge positive sur le carbone de l'isocyanate et ainsi augmentera la réactivité de la fonction isocyanate (Schéma 8). A l'inverse, les substituants donateurs d'électrons diminueront la réactivité de la fonction isocyanate.



Avec Ar = (p-NO₂C₆H₄- > p-ClC₆H₄- > p-CH₃C₆H₄- > p-CH₃OC₆H₄-)

Schéma 8 : Réactivité des isocyanates

D'autre part, la possibilité d'attaque nucléophile sur le carbone de l'isocyanate augmente avec le pouvoir nucléophile du réactif. Ainsi, nous pouvons classer la réactivité des substrats nucléophiles comme suit : amines aliphatiques plus réactives que amines aromatiques, elle mêmes plus réactives que les alcools, les phénols, et enfin les thiols (Schéma 9).



Schéma 9 : Réactivité des substrats nucléophiles

L'effet stérique sera également un facteur influençant la réactivité.

Nous décrirons par la suite les réactions les plus importantes impliquant les isocyanates, intervenant lors de processus de polymérisation.

1. Oligomérisation et polymérisation des isocyanates

En présence de bases ou acides de Lewis, les isocyanates peuvent dimériser ou trimériser pour conduire respectivement à la formation d'uretdione (Schéma 10) ou d'isocyanurate (Schéma 12).

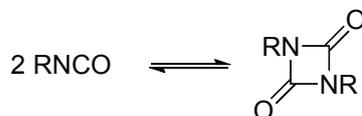


Schéma 10 : Formation des uretdiones

La catalyse basique du phénylisocyanate en son dimère est connue depuis 1858⁸. Cette réaction de cycloaddition [2+2] est une réaction réversible et a lieu à température ambiante. Le dimère est stable à température ambiante et sa dissociation se fait à haute température. En présence de catalyseurs basiques, les isocyanates aliphatiques dimérisent difficilement. Ils ont plutôt tendance à trimériser

⁸ Buckles, R. E.; McGrew, L.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3582-3586.

mais l'utilisation de catalyseur spécifique tel que le pentachlorure d'antimoine (SbCl_5)⁹, ou la tributylphosphine $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ permettent d'obtenir des dimères aliphatiques avec de très faibles rendements.

Différentes phosphines telles que des trialkylphosphines, des aryldialkylphosphines, des hexaalkylphosphorotriamides ainsi que différentes amines telles que la pyridine, le 2-diméthylimidazole et la tétraméthylguanidine permettent de dimériser des isocyanates aromatiques. Certains catalyseurs organométalliques comme $\text{Me}_3\text{SiPPh}_2$, Et_3SnSEt et Et_3SnPh sont aussi efficaces pour la dimérisation des isocyanates. Il est également possible d'obtenir des dimères de phénylisocyanates en l'absence de catalyseur, à haute température et sous pression. Le dimère est formé dans des conditions de pression comprises entre 250 – 780 mPa et de températures se situant entre 120 – 200°C.

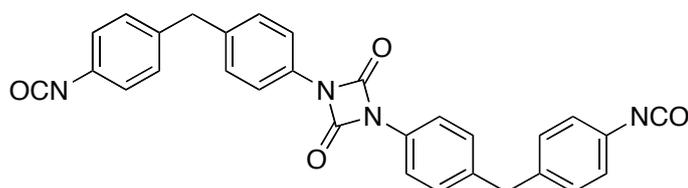


Schéma 11 : Uretdione du MDI

Ainsi à 200°C, la dissociation de l'uretione en 4,4'-MDI est pratiquement totale. A 120°C, le mélange d'équilibre contient 6.3% de dimère. Il est donc nécessaire de chauffer le MDI aux alentours de 200°C et de refroidir ensuite rapidement pour geler l'équilibre. Le dimère se forme lentement lorsque le stockage est prolongé à température ambiante. C'est pour cette raison que l'isocyanate est parfois stocké dans un réfrigérateur.

Contrairement à la dimérisation, la trimérisation est une réaction irréversible et le trimère est stable au delà de 150°C. Bon nombre de catalyseurs basiques permettent de trimériser aussi bien des isocyanates aliphatiques qu'aromatiques. C'est le cas de l'oxyde de lithium, du formiate de sodium, des métaux alcalins, des composés métallo organiques comme R_3SiSR , R_3SnOR , R_3SnSR . La liste des métaux n'est pas exhaustive à ceux cités ici. Les solvants de type amide ou urée sont suffisamment basiques pour catalyser ces réactions¹⁰. Ces réactions sont en général des réactions secondaires indésirables lors des réactions de polycondensations.

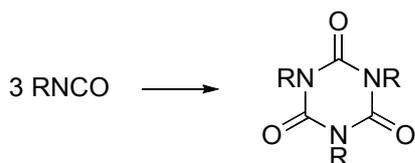


Schéma 12 : Formation des isocyanurates

⁹ Kuhn, N. ; Schwarz, W. ; Schmidt, A. *Chem. Ber* **1977**, *110*, 1130–1139.

¹⁰ Spirkova, M.; Kubin, M.; Spacek, P.; Krakovsky, I.; Dusek, K. *J. Appl. Polym. Sci* **1994**, *53*, 1435–1446.

Shashoua¹¹ avait observé l'homopolymérisation anionique des alkylisocyanates en 1959.

La réaction a lieu habituellement dans le DMF à -50°C en présence d'initiateurs tels que le cyanure de sodium ou des sels de métaux alcalins. Ces polymères ne sont en général pas stables et lorsqu'ils sont chauffés, ils se décomposent en leurs monomères et trimères.

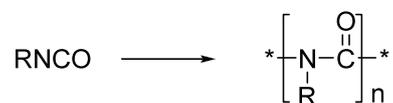


Schéma 13 : Homopolymérisation

2. Réaction avec de l'eau

Les isocyanates sont très sensibles à l'eau. En présence d'eau, la réaction produit d'abord un acide carbamique instable qui se transforme en amine primaire en libérant du dioxyde de carbone. L'amine obtenue réagit par addition sur l'isocyanate pour conduire à la formation d'une urée disubstituée. Le schéma suivant décrit la formation de l'urée.

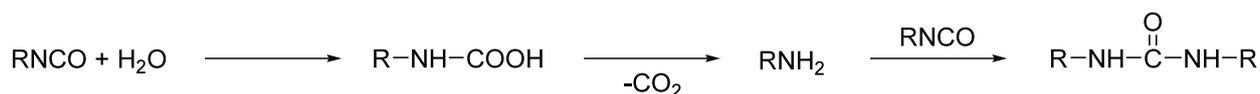


Schéma 14 : Formation de l'urée

La catastrophe de Bhopal¹² de 1984, est un exemple grave de la présence d'une quantité importante d'eau en présence d'isocyanate. Après une introduction accidentelle d'eau dans un container contenant de l'isocyanate de méthyle (MIC), l'usine a relargué le MIC sous forme de gaz, tuant plus de 4000 personnes et affectant plus de 300000 personnes.

L'urée formée est susceptible de réagir de nouveau avec l'isocyanate pour conduire à la formation des biurets.

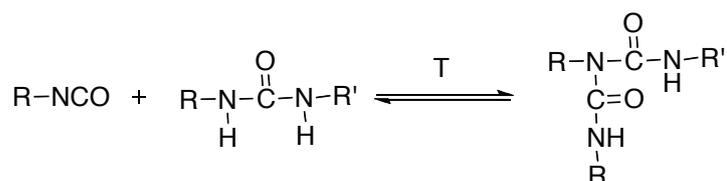


Schéma 15 : Formations des biurets

Cette réaction est un équilibre qui redonne l'urée et l'isocyanate lorsque la température dépasse 120°C.

¹¹ Shashoua, V. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3156.

¹² <http://www.universcience.fr/fr/science-actualites/enquete-as/wl/1248100299460/catastrophe-de-bhopal-vingt-cinq-ans-apres/>

L'étude de la réactivité entre un isocyanate et un alcool sera abordée dans le second chapitre lors de l'étude bibliographique de l'intermédiaire DiAcide DiImide (DADI). Nous présenterons également la réactivité des isocyanates sur les acides carboxyliques et les anhydrides d'acide dans ce chapitre du manuscrit. Ce rappel sur la chimie des isocyanates n'est pas exhaustif. Pour une étude plus approfondie, on pourra se reporter à la récente revue de Ganachaud *et al.*¹³ qui décrit très bien la chimie des isocyanates dans la chimie des polyuréthanes ou bien se reporter à la revue de l'entreprise Monsanto publié en 1948¹⁴ qui décrit la synthèse des isocyanates et leurs réactivités. On pourra également se référer au manuscrit d'Arnold *et al.*¹⁵ publié en 1956 et d'Ozaki¹⁶ sur les récentes avancés de la chimie des isocyanates. Nous allons par la suite présenter une étude bibliographique sur la synthèse des polyamides-imides, suivie du mécanisme de formation des amides et des imides décrite dans la littérature. Ces propositions mécanistiques ne sont pas exhaustives.

¹³ Delebecq, E.; Pascault, J.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118.

¹⁴ Saunders, J. H.; Slocombe, R. J. *Chem. Rev.* **1948**, *43*, 203–218.

¹⁵ Arnold, R.; Nelson, J.; Verbanc, J. *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 47–76.

¹⁶ Ozaki, S. *Chem. Rev.* **1971**, *72*, 457-496.

PREMIÈRE PARTIE: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU POLYAMIDE-IMIDE

Bien que les polyimides constituent une classe très performante de polymères, en raison de la rigidité du cycle imide, de leur résistance thermique très élevée (décomposition du polymère aux alentours de 500°C), il est difficile de les mettre en œuvre en raison de leur infusibilité et de leur faible solubilité dans les solvants organiques. La méthode la plus couramment utilisée pour préparer les polyimides se fait en deux étapes. La première étape implique la formation du polyamique acide qui est un polymère soluble qui sera déposé sur le film. Cette étape est suivie d'un traitement thermique pour obtenir le film polyimide. Cette méthode présente toutefois beaucoup d'inconvénients tels que le caractère hydrolytique du polyamique acide qui pourrait poser des problèmes lors de l'étape finale.

L'incorporation des fonctions amides permet de rendre le polymère plus soluble et permet d'obtenir des propriétés de haute stabilité thermique et de malléabilité du copolymère.

Murray¹⁷ rappelle dans sa revue la chimie des polyamides-imides et leurs applications. Il existe trois voies de synthèse de polyamides-imides mais uniquement deux parmi les trois sont développées dans l'industrie. Les deux principales voies de synthèse font intervenir des diamines et des diisocyanates aromatiques. Toutefois, il est important de rappeler les premières synthèses de polyamide-imide décrites dans la littérature.

Les résines polyamides-imides aliphatiques ont été développées pour la première fois par Frosch¹⁸ en 1947. Ces polyamides-imides étaient synthétisés à partir de diamine aliphatique et de l'acide propan-1,2,3-tricarboxylique. Ces polymères aliphatiques n'ont jamais pu être commercialisés en raison de leurs propriétés thermiques très faibles. La société Dupont¹⁹ fut la première à breveter la synthèse de polyamide-imide en utilisant des monomères aromatiques à partir de l'anhydride trimellitique et d'une diamine telle que la 4,4'-méthylènediphénylamine (MDA).

En 1966, Amoco fût la première entreprise à commercialiser les résines polyamides-imides²⁰.

¹⁷ Murray, T. J. *Macromol. Mater. Eng* **2008**, 293, 350–360.

¹⁸ Frosch, C. J. U.S. Patent 2,421,024, May 27, 1947.

¹⁹ Du Pont de Nemours, E. I. G.B. Patent 570,858, July 25, 1945.

²⁰ Lavin, E.; Markhart, A. H.; Santer, J. O. U.S Patent 3,260,691, July 12, 1966.

I. Synthèse de polyamide-imide

Dans ce chapitre, les principales voies de synthèse de polyamides-imides décrites dans la littérature sont reprises. Il existe trois voies de synthèses de PAI : la voie diamine, la voie diisocyanate et la voie développée par Higashi²¹ -Yamazaki²². Nous allons uniquement nous intéresser à la voie diisocyanate.

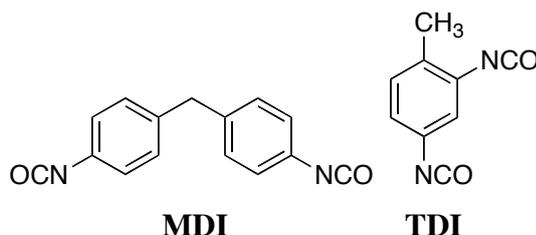
I - 1. Voie diisocyanate

Cette voie de synthèse décrit la formation des polyamides-imides à partir d'un diisocyanate aromatique et d'un anhydride d'acide.

L'entreprise Hitachi Chemical²³ fut la première à développer les résines polyamides-imides à partir des diisocyanates.

L'imide est formé par réaction entre un isocyanate et un anhydride d'acide. L'amide est formé en faisant réagir un isocyanate avec un acide carboxylique. Cette voie de synthèse conduit à la formation de dioxyde de carbone qui est facilement éliminé au cours de la synthèse.

Les diisocyanates généralement utilisés pour cette synthèse sont le MDI et le TDI.



Classiquement, un diisocyanate est chauffé en présence d'anhydride trimellitique dans la NMP. A la fin de la synthèse des solvants d'arrêt sont ajoutés. En général l'eau ou des solvants alcooliques conduisent à la formation des acides carboxyliques et des esters correspondants²⁴. Les agents bloquants utilisés sont des amines, des oximes, des monoacides ou des lactames. Un mécanisme possible de formation du polyamide-imide est illustré sur le schéma suivant :

²¹ Higashi, F.; Ogata, S-I.; Aoki, Y. *J. Polym. Sci : Polym. Chem. Ed* **1982**, *20*, 2081–2087.

²² Yamazaki, N.; Iguchi, T.; Higashi, F. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 3031-3034.

²³ Nakano, M.; Koyama, T. U.S. Patent 3,541,038, Nov 17, 1970.

²⁴ Yokelson, H. B.; Han, J. H.; Felberg, J. J. U.S Patent 5,187,254, Feb 16, 1993.

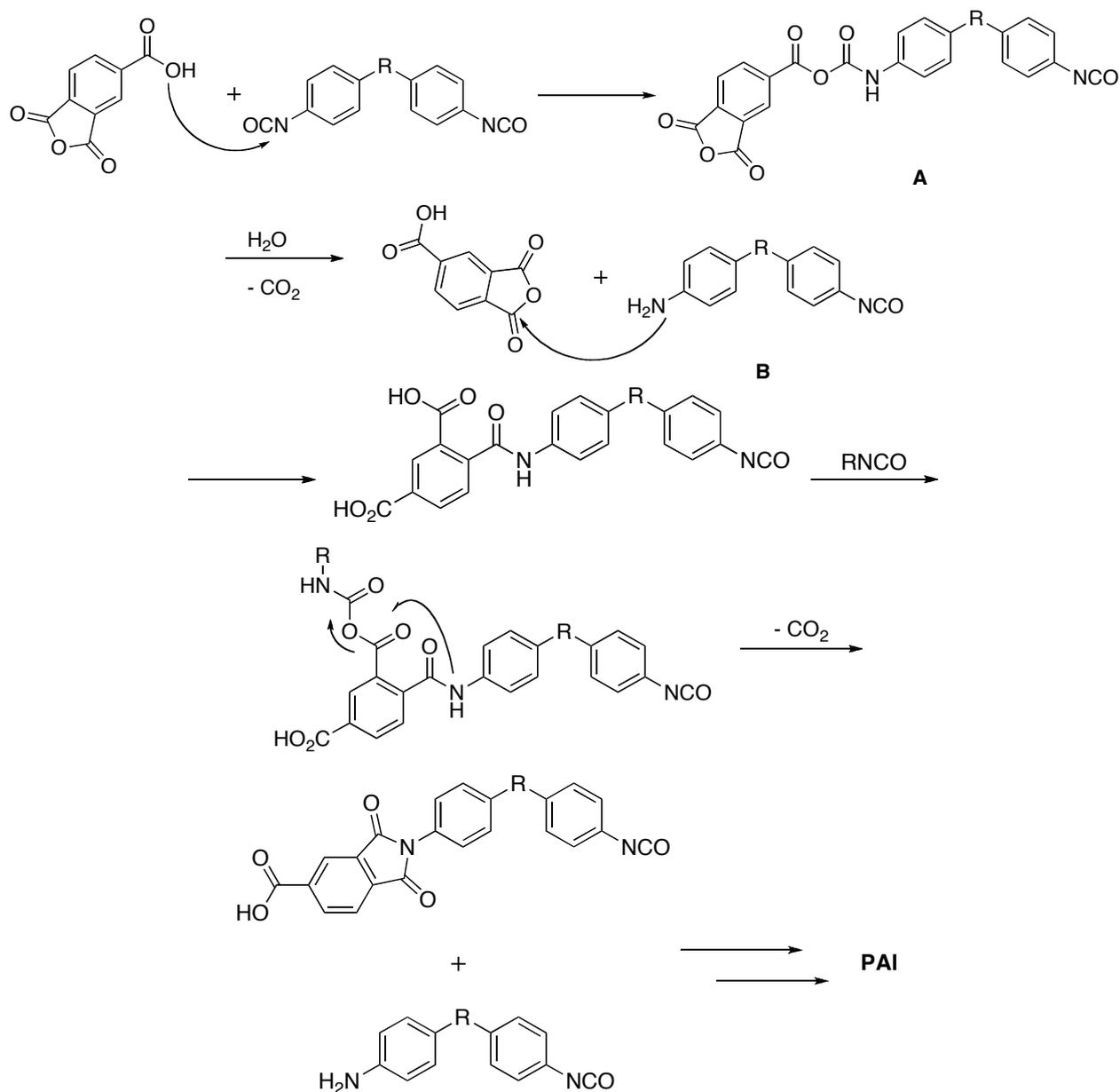


Schéma 16 : Mécanisme de formation de polyamide-imide par la voie diisocyanate

La synthèse se fait à des températures variant entre 25 et 200°C. Il est très important de chauffer progressivement le milieu pour éviter des réactions parasites (réaction entre l'isocyanate et le solvant par exemple à des températures élevées).

Ces polymères peuvent être obtenus en solution ou bien précipités pour différentes applications.

Il est important de noter que plusieurs facteurs peuvent avoir des conséquences sur la microstructure du polymère final ou sur ses propriétés. Il est donc important d'être rigoureux sur la température de synthèse, la nature du solvant de synthèse, la nature du catalyseur.

La microstructure du polyamide-imide à partir de diisocyanate et d'anhydride trimellitique dans la NMP a été beaucoup étudiée dans la littérature, notamment par des techniques d'analyse RMN.

Sintes-Zydowicz *et al.*⁵ ont montré que le PAI avait une distribution statistique. Les enchaînements imide-imide, amide-imide et amide-amide étaient observés. Ils ont également montré que des structures intermédiaires étaient formées et ont pu identifier les bouts de chaînes du polymère.

I - 1 - 1. La température

Les synthèses de PAI se font selon un profil thermique bien défini pour éviter les réactions secondaires. La synthèse de PAI est suivie par des mesures de viscosité. L'arrêt de la réaction se fait à la viscosité. L'augmentation de la viscosité est obtenue au delà de 100°C.

Une température élevée accélère la vitesse des réactions, mais favorise la formation des réactions secondaires.

I - 1 - 2. Nature du solvant

Comme dit précédemment, les solvants les plus utilisés sont des solvants polaires aprotiques. Ils peuvent réagir en présence d'isocyanate à des températures élevées ce qui peut conduire à des terminaisons de chaîne abaissant ainsi la masse molaire. Lorsqu'ils contiennent de l'eau, ils limitent également les masses moléculaires, par transformation des isocyanates en urée, et des anhydrides d'acide en diacides carboxyliques.

Dans ce qui suit, nous allons décrire les principales réactivités entre les isocyanates et les solvants de synthèse des polyamides-imides publiées dans la littérature.

a) Le DMSO

Lors de la synthèse d'un isocyanate ou diisocyanate aromatique avec un acide dans le DMSO, Sorenson²⁵ a obtenu un résultat surprenant. En effet, en faisant réagir deux équivalents d'isocyanate, un équivalent d'acide benzoïque et un équivalent de DMSO dans le benzène à reflux, il a obtenu un mélange de produits : une diphenylurée symétrique ou une polyurée, du dioxyde de carbone et un ester soufré. Cet ester soufré a été identifié par analyse élémentaire, et par oxydation du soufre en sulfone.

Le DMSO n'a pas joué le rôle de solvant dans la synthèse, mais celui de réactif. Il a proposé le mécanisme suivant illustré dans le Schéma 17. Lors de la formation de l'anhydride carbamique mixte, l'oxygène nucléophile du DMSO attaque le carbone électrophile de l'intermédiaire pour conduire à la formation d'un ester soufré.

⁵ (a) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T. *Macromol. Chem. Phys* **1996**, 1232, 1217–1232.

(b) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T.; Dubois, J.; Michaud, P. *Macromol. Chem. Phys* **1997**, 198, 2017–2026.

²⁵ Sorenson, W. R. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 978–980.

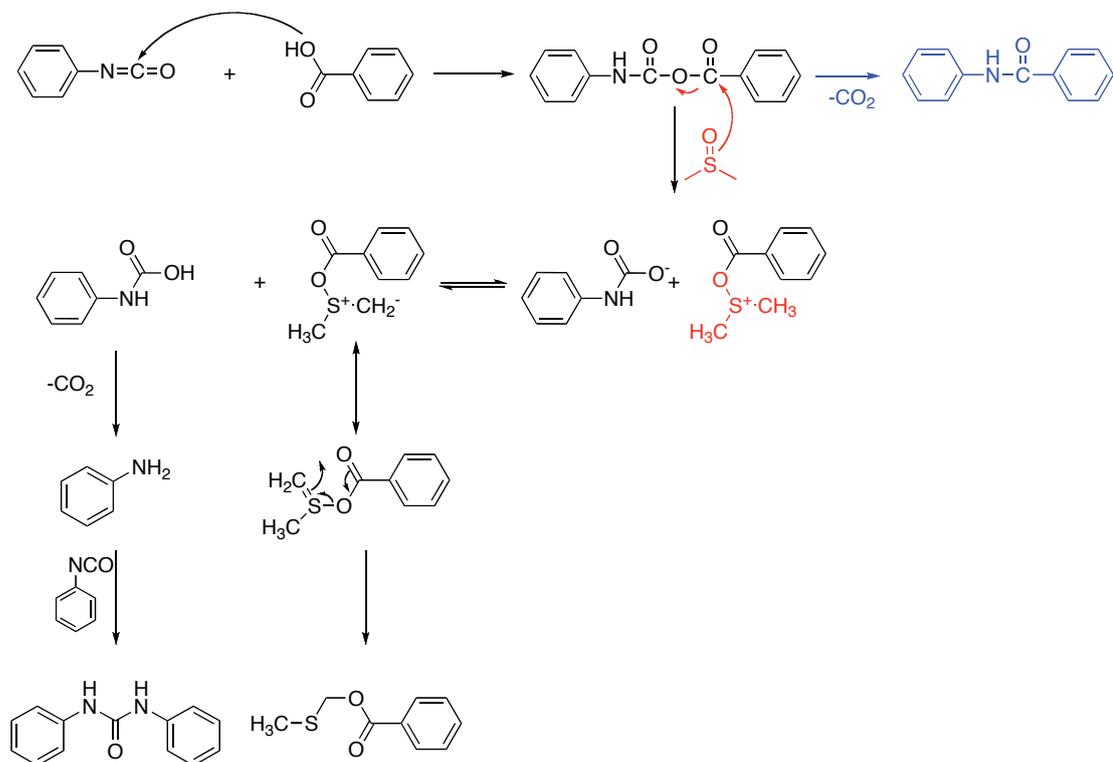


Schéma 17 : Mécanisme de formation de l'ester soufré

Carleton et Farrissey²⁶ ont mis en évidence qu'en présence de diméthylsulfoxyde, la réaction entre l'acide phtalanilique et le phénylisocyanate à 25°C conduit à la formation d'environ 30% de diphenylurée comportant un atome de soufre. Le mécanisme proposé Schéma 18 est le suivant. Cette fois-ci, le DMSO attaque l'atome de carbone proche de l'azote.

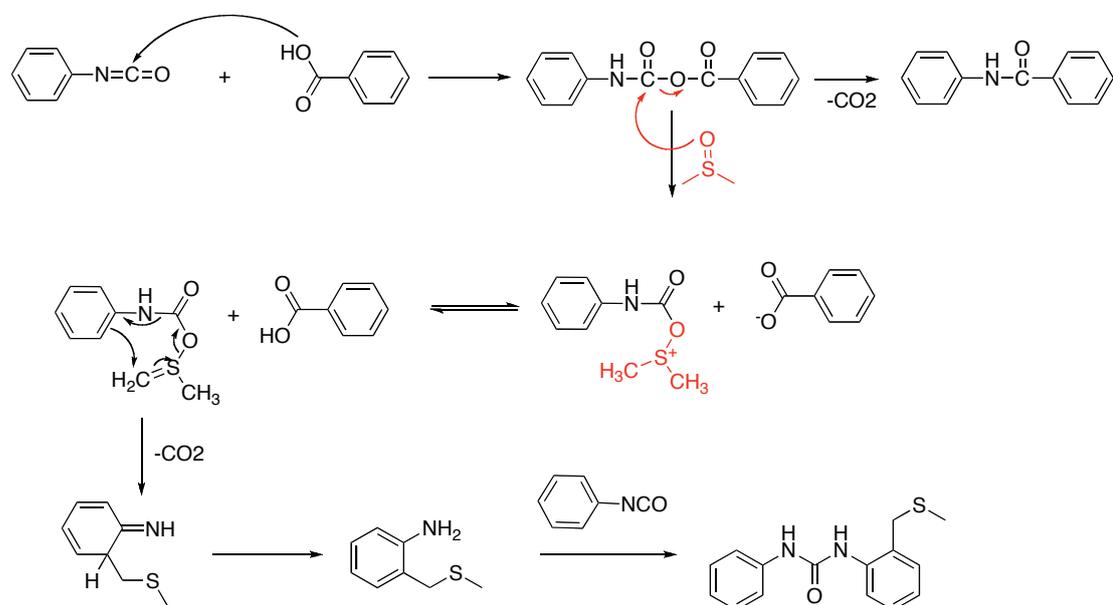


Schéma 18 : Formation d'une urée soufrée

Ainsi, le DMSO n'est pas un solvant inerte, il réagit en présence d'anhydride mixte.

²⁶ Carleton, P. S.; Farrissey, W. J. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3485–3488.

Barnard *et al.*²⁷ démontrèrent qu'en utilisant du DMSO anhydre, cette réaction n'avait pas lieu. Ils introduisent sous atmosphère inerte le DMSO anhydre et l'isocyanate dans un réacteur. Ils chauffent à 80°C pendant 16 h et à 100°C pendant 4 heures. Ils n'observent aucune réaction. Ils ont découvert qu'à température ambiante, lorsqu'ils ont un mélange isocyanate et DMSO et qu'ils ajoutent un peu d'eau, ils observent la formation de l'aniline et de l'urée.

Abramovitch *et al.*²⁸ ont également montré qu'en chauffant à 120°C pendant 136 heures le phénylisocyanate en présence de DMSO, dans le mélange réactionnel, était formé du triphénylisocyanurate (37%), de l'urée (16%) tandis qu'il restait 16% de réactif n'ayant pas réagi.

b) La NMP

Terney *et al.*²⁹ ont montré qu'en chauffant un mélange équimolaire de phénylisocyanate et de NMP à 235°C pendant 4 heures, il se formait dans le milieu réactionnel la 1-méthyl 2,3-diphényliminopyrrolidone.



Schéma 19 : Formation de la diphényliminopyrrolidone

Richter et Ulrich³⁰ montrent que le phénylisocyanate réagit avec la NMP pour conduire à la formation de différents produits en fonction de la température.

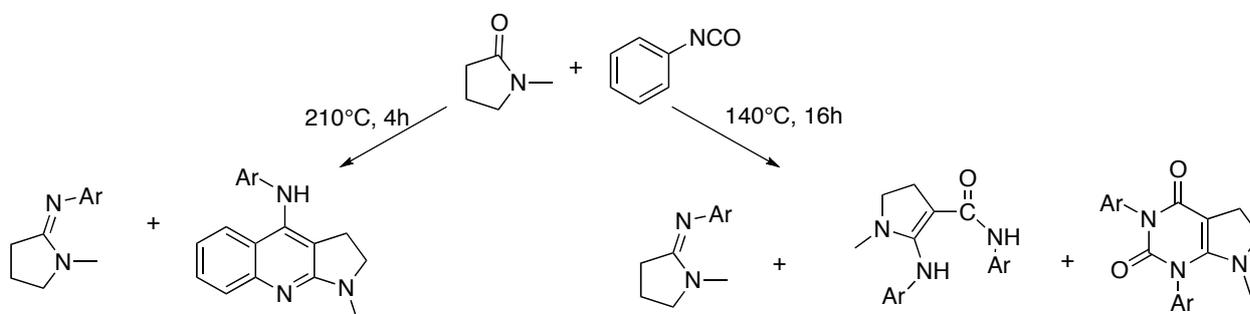


Schéma 20 : Formation des produits issus de la réaction entre le phénylisocyanate et la NMP

Le mécanisme de formation des différents composés est explicité dans le schéma suivant.

²⁷ Barnard, D.; Loadman, M. J.; Pepper, B. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 2843–2844.

²⁸ Abramovitch, R.; Sutherland, R.; Unni, A. K. V. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1065–1068.

²⁹ Terney, S.; Zielinski, J.; Hakala, J.; Sheffer, H. *J. Polym. Sci ; Part A-1 : Polym. Chem* **1970**, *13*, 683–692.

³⁰ Richter, R.; Ulrich, H. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2614–2617.

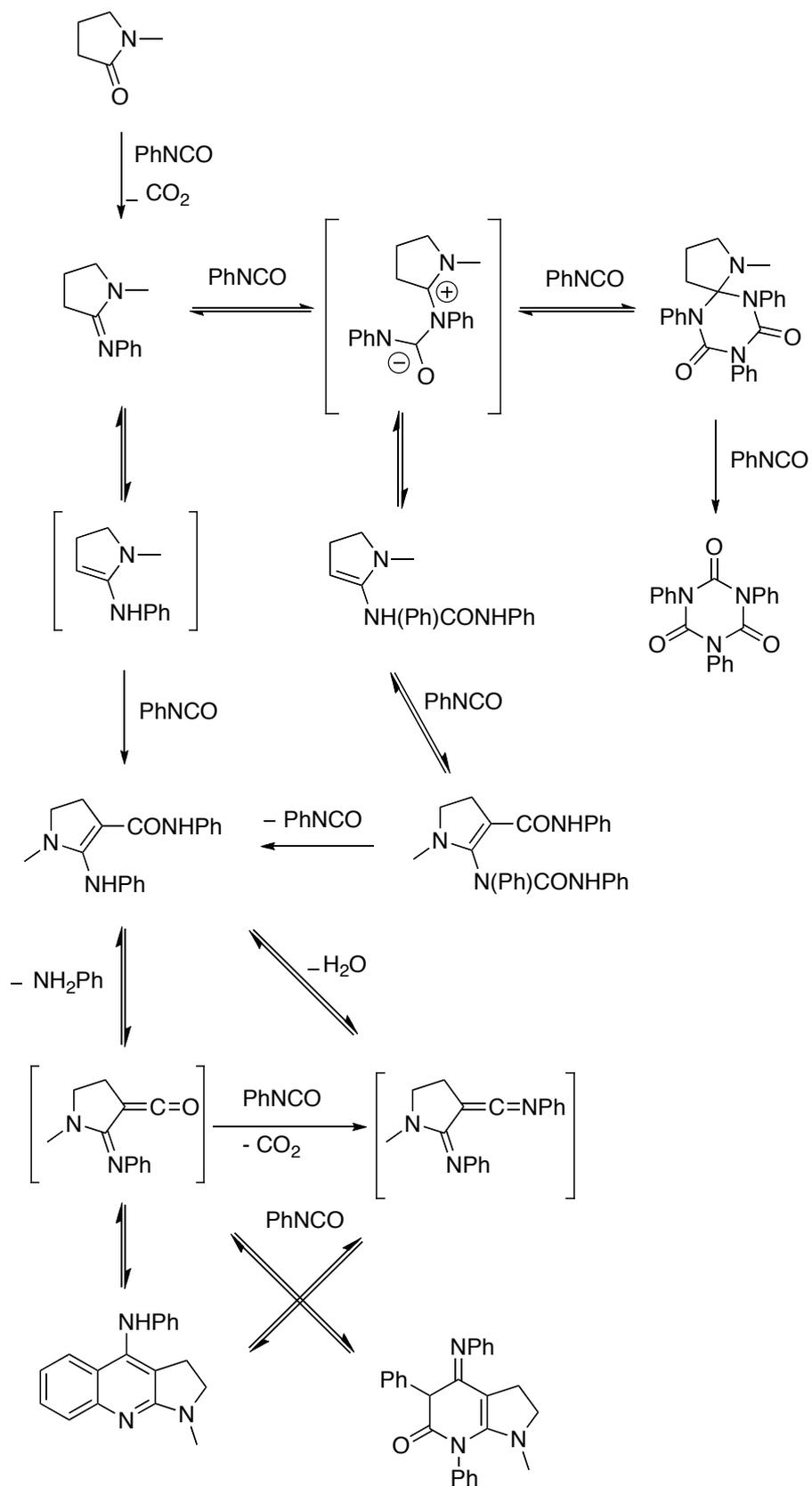


Schéma 21 : Mécanisme proposé par Richter *et al.*

Tous ces solvants réagissent avec les isocyanates sous certaines conditions. Malgré ces réactions secondaires potentielles, la NMP reste le solvant de choix dans la synthèse des polyamides-imides car elle solubilise les réactifs de départ et le polymère.

Pour la suite, nous allons nous intéresser à l'étude mécanistique de la formation des amides issus de la réaction entre un acide carboxylique et un isocyanate et des imides issus de la réaction entre un anhydride d'acide et un isocyanate.

II. Étude mécanistique (formation des amides et des imides)

II-1. Formation des amides : réaction entre un isocyanate et un acide carboxylique

La réaction entre un isocyanate et un acide carboxylique pour former un amide a été beaucoup étudiée. Différents mécanismes sont proposés pour la formation des amides.

Wurtz fut le premier à signaler que la réaction entre un isocyanate et un acide carboxylique conduit à la formation d'un amide et de dioxyde de carbone. Différentes publications font références de cette découverte par Wurtz - en autre – Blagbrough *et al.*³¹.

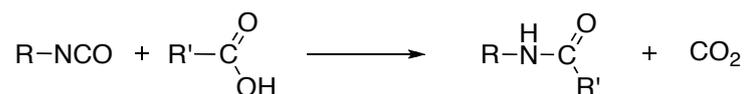


Schéma 22 : Formation de l'amide

Dieckmann et Breest³² ont montré que le premier produit obtenu lors de la réaction entre un isocyanate et un acide carboxylique est l'anhydride mixte carbamique. Du fait de l'instabilité de cet anhydride mixte, ce dernier se décompose pour former les produits des voies A et B (Schéma 24 et Schéma 25).

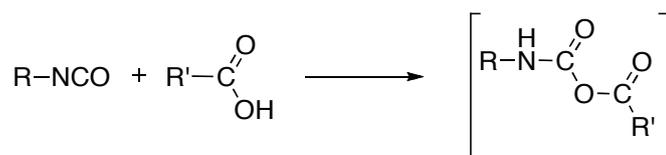


Schéma 23 : Formation de l'anhydride mixte

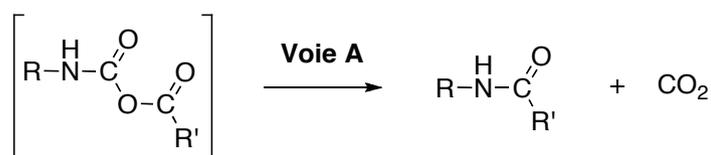


Schéma 24 : Formation directe de l'amide

³¹ Blagbrough, I. S.; Mackenzie, N. Ortiz, C.; Scott, A. I. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27,1252–1254.

³² Dieckmann, W.; Breest, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1906**, 39, 3052–3055.

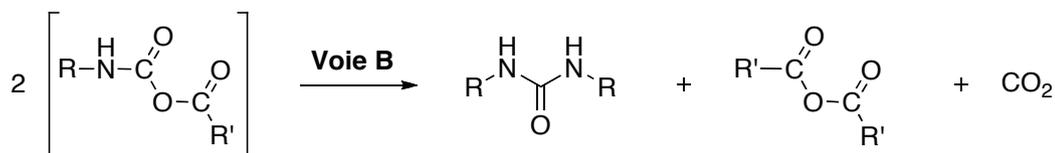


Schéma 25 : Formation de l'urée et de l'anhydride symétrique

La voie A passe par la formation directe de l'amide avec dégagement de dioxyde de carbone. La voie B illustre l'obtention des intermédiaires urée et anhydride d'acide symétrique.

Dieckmann et Naegeli^{32,33} ont pu isoler l'anhydride carbamique mixte à l'état solide ou en solution sous certaines conditions de synthèse mais il se décompose à température ambiante. En 1935, Naegeli³⁴ a montré qu'à température élevée (supérieure à 135°C), l'urée et l'anhydride d'acide symétrique réagissent pour conduire à la formation de l'amide et du dioxyde de carbone.

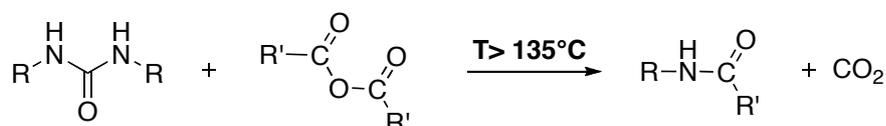


Schéma 26 : Formation d'un amide à partir d'une urée et anhydride symétrique

Naegeli *et al*³³ ont constaté que les conditions de température ont une influence sur les pourcentages d'amide et d'urée obtenus en fin de synthèse. Lorsque la température est élevée et que le temps de réaction est long, dans le milieu réactionnel l'amide est obtenue majoritairement. Ce résultat est en accord avec le fait qu'à température élevée, l'urée formée durant la synthèse réagit pour conduire à la formation de l'amide.

Parmi d'autres, Fry³⁵ a étudié la provenance du dégagement du dioxyde de carbone. Pour ce faire, il a utilisé un acide carboxylique marqué au carbone 14. Il a fait réagir un isocyanate avec un acide carboxylique marqué puis a étudié l'activité des produits formés. Comme Naegeli ou Dieckmann, Fry montre que la réaction se forme selon deux voies. La voie A qui est la formation directe de l'amide et du dégagement du dioxyde de carbone. A partir de la mesure des activités, il constate que l'amide formé possède une activité similaire à celle de l'acide carboxylique de départ. Et la voie B qui passe par la formation de l'urée et de l'anhydride. A température supérieure à 135°C, l'urée et l'anhydride conduisent à la formation de l'amide. Il démontre ainsi que l'anhydride symétrique formé *in situ* possède une activité et non l'urée. L'amide résultant de cette réaction possède également une activité.

³³ Naegeli, C.; Tyabji, A. *Helv. Chim. Acta* **1935**, *18*, 142–160.

³⁴ Naegeli, C.; Tyabji, A. *Helv. Chim. Acta* **1934**, *17*, 931–957.

³⁵ Fry, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2686–2688.

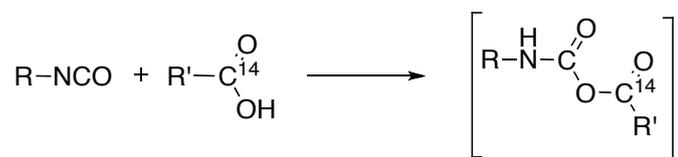


Schéma 27 : Formation de l'anhydride carbamique mixte marqué au carbone 14

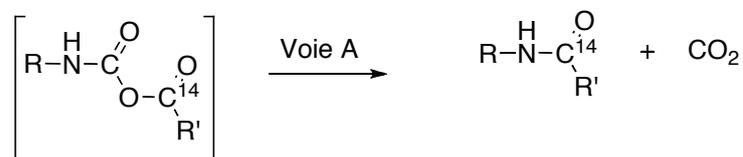


Schéma 28 : Formation directe de l'amide : le dioxyde de carbone provient de l'isocyanate

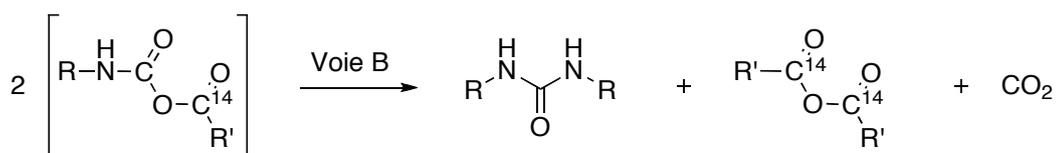


Schéma 29 : Formation de l'urée et de l'anhydride mixte : l'urée provient de l'isocyanate

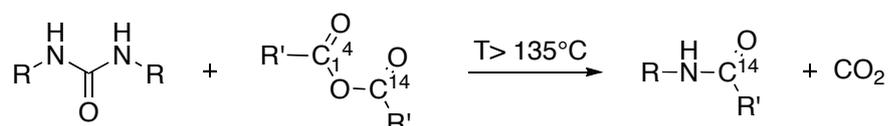


Schéma 30 : Formation de l'amide marqué au carbone 14

Il a montré ainsi que le dégagement du dioxyde de carbone provenait de l'isocyanate et non de l'acide carboxylique.

Motoki *et al.*³⁶ s'intéressent à la réaction entre un isocyanate et l'acide benzoïque dans l'éther à température ambiante. Cette réaction conduit à la formation d'anhydride carbamique benzoïque avec d'excellents rendements.

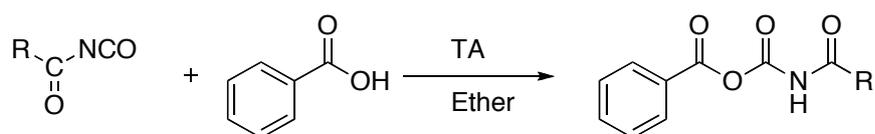


Schéma 31 : Formation des anhydrides carbamiques benzoïques

Le tableau suivant montre les résultats obtenus en variant la nature de l'isocyanate.

³⁶ Motoki, S.; Saito, T.; Kagami, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 775–776.

R	Rendement (%)	Tf (°C)
C ₆ H ₅	82	62-65
CH ₂ Cl	54	101-103
CHCl ₂	48	102-105
CCl ₃	80	70-73

Tableau 2 : Formation des anhydrides carbamiques benzoïques

Les spectres infrarouges de ces produits révèlent des bandes d'absorption à 3200 – 3300 cm⁻¹ correspondant à la bande N-H, 1800-1820, 1740-1760, 1690-1720 cm⁻¹ correspondant aux bandes C=O. Ces intermédiaires ont pu être isolés.

D'Olieslager *et al.*³⁷ ont montré à partir d'une étude cinétique que la réaction entre le phénylisocyanate et l'anhydride acétique conduit à la formation de différents intermédiaires réactionnels et de produits. Ils ont obtenu en début de synthèse l'anhydride carbamique mixte. Cette première observation s'apparente à celle décrite précédemment à savoir la formation de l'anhydride mixte dans un premier temps. L'étude par dosage potentiométrique du milieu réactionnel montre la présence de plusieurs espèces telles que les amines, les isocyanates, les anhydrides d'acide, les acides carboxyliques. Ils proposent donc comme mécanisme possible que l'anhydride mixte formé, réagit avec l'acide carboxylique de départ pour conduire à la formation d'un acide carbamique et d'un anhydride symétrique. L'acide carbamique conduit soit à la formation de l'amine. L'amine formée peut réagir soit avec l'isocyanate pour conduire à la formation de l'urée, soit avec l'anhydride d'acide pour conduire à la formation de l'amide. Dans ces conditions de synthèse, l'urée serait un produit final et non un intermédiaire de synthèse, tandis que l'amine serait un produit intermédiaire formé non pas uniquement par hydrolyse de l'isocyanate mais également lors des étapes intermédiaires de formation des produits finaux. Le Schéma 32 suivant résume le mécanisme proposé par D'Olieslager *et al.*³⁷.

³⁷ D'Olieslager, W.; Aguirre, I. *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1967**, *1*, 179–188.

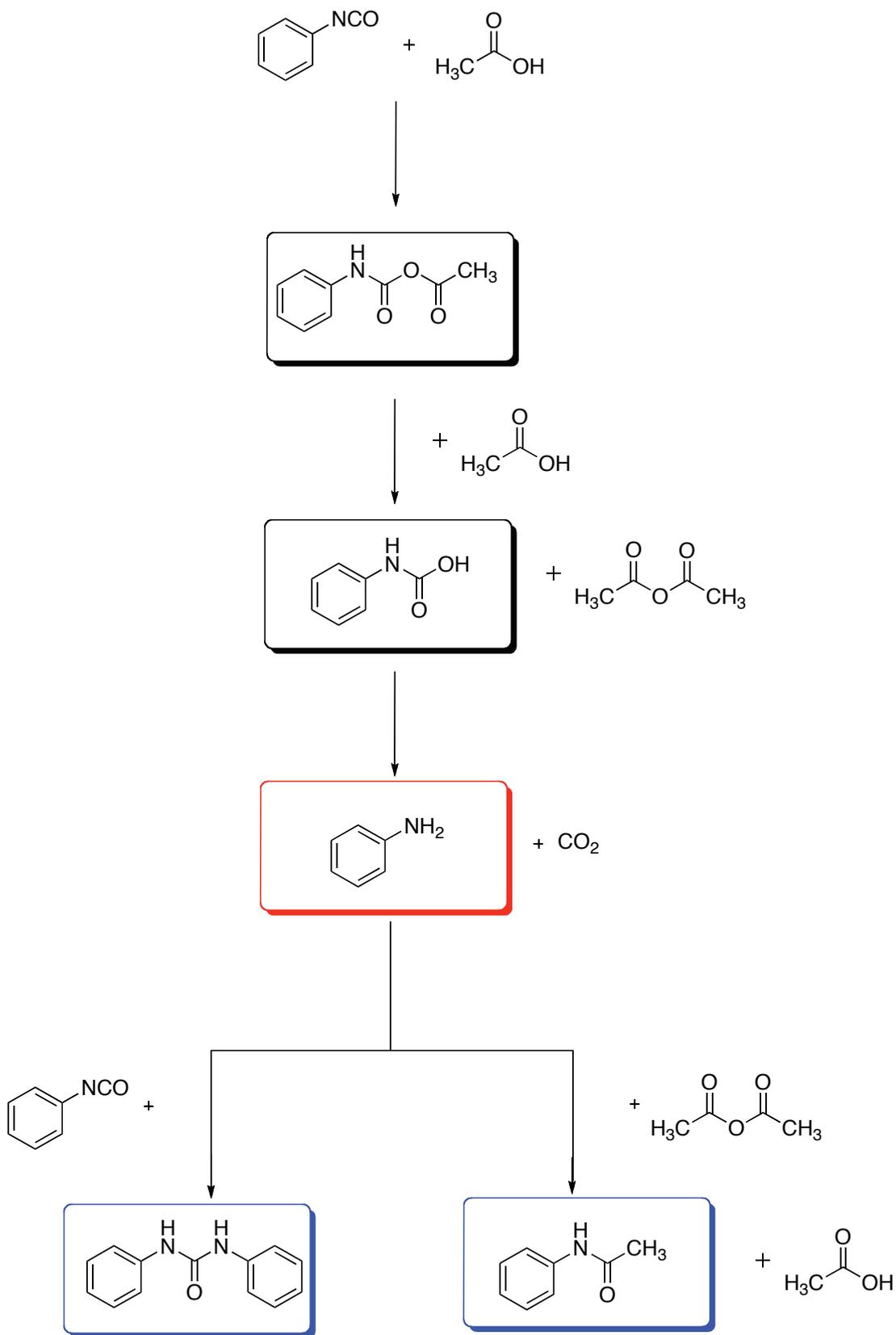


Schéma 32 : Proposition mécanistique D'Olieslager *et al.*

L'urée formée peut réagir avec de l'aniline formée *in situ* pour conduire à la formation d'une diphénylurée. Hoshino *et al.*³⁸ ont montré qu'une urée pouvait se dissocier en isocyanate et en amine. Cette réaction est réversible. La dissociation d'une diphénylurée procéderait à partir de la tautomérisation de l'urée. Cette étude a été effectuée à différentes températures (99,8°C, 105°C et 109,9°C).

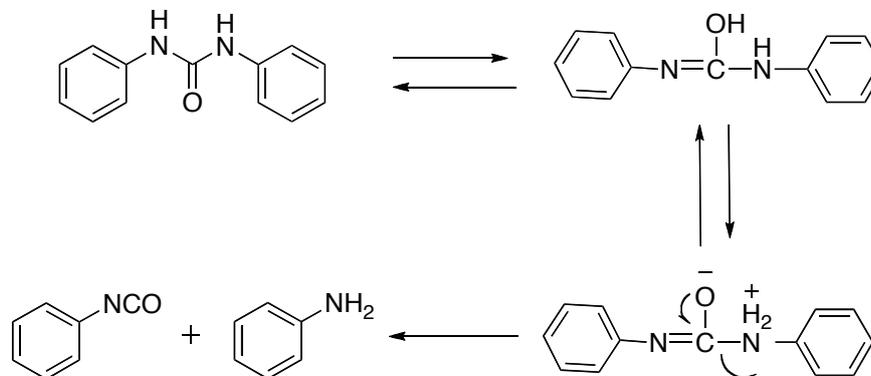


Schéma 33 : Dissociation de l'urée en amine et isocyanate

Ils ont prouvé la dissociation de l'urée en ces deux espèces par mesure de la constante de vitesse de la réaction entre une urée et l'acide acétique qui a joué le rôle de solvant. Cette mesure de constante de vitesse a été calculée en mesurant le volume de dioxyde de carbone dégagé dans la réaction. La dissociation thermique de la diphénylurée dans l'acide acétique peut conduire à la formation de ces différentes espèces :

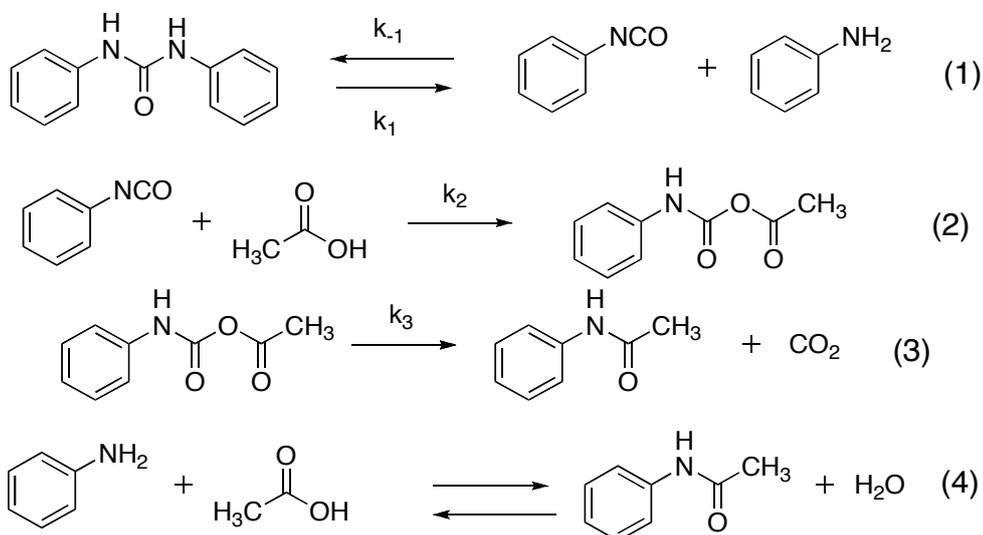


Schéma 34 : Dissociation thermique de la diphénylurée dans l'acide acétique

L'isocyanate formé peut réagir avec l'acide acétique pour former l'anhydride carbamique mixte.

³⁸ Hoshino, T.; Mukaiyama, T.; Hoshino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3097–3100.

L'anhydride carbamique mixte peut se décomposer et former l'amide et du dioxyde de carbone. L'amine formée par dissociation de l'urée peut réagir avec l'acide acétique pour conduire à la formation de l'amide et d'eau. L'urée formée *in situ* redonne l'isocyanate et l'amine.

Tenney et Blanchard³⁹ ont étudié la dissociation de l'urée en amine et isocyanate.

Mallakpour et Yousefian⁴⁰ ont montré qu'il est possible d'obtenir des amides en faisant réagir un isocyanate avec un acide carboxylique dans des liquides ioniques. Cette réaction conduit à la formation des amides avec de très bons rendements dans des conditions douces. Ils ont comparé la formation des amides en faisant la synthèse dans les liquides ioniques vs NMP (solvant toxique). Ils ont obtenu des meilleurs résultats dans les liquides ioniques que dans la NMP. La synthèse dans les liquides ioniques se fait plus rapidement (3 heures et demi à 75°C vs 6 heures à 100°C dans la NMP). Il est intéressant de noter que la formation des amides a été obtenue sans produit secondaire tel que les urées ou les anhydrides symétriques. C'est un très bon compromis en matière de solvant. Toutefois dans notre étude, nous ne pouvons pas utiliser les liquides ioniques qui sont chers et de température d'ébullition supérieure à 200°C.

Sintès-Zydowicz *et al.*⁵ pensent que la formation de l'urée correspond au mécanisme proposé par D'Olieslager lors de la synthèse entre un isocyanate et un acide carboxylique pour conduire à la formation d'un amide. A partir de l'étude de la microstructure des polyamides-imides, ils montrent que les fonctions amides sont toutes formées aux alentours de 100°C.

Conclusions :

Dans la littérature, plusieurs mécanismes sont proposés pour la formation d'amide à partir d'un isocyanate et d'un acide carboxylique. Nous pouvons retenir que tous les travaux mentionnent le passage par l'anhydride carbamique mixte en première étape de synthèse. Des études montrent d'autre part que cet anhydride carbamique mixte peut soit conduire directement à la formation de l'amide et du dioxyde de carbone ou bien conduire à la formation d'urée et d'anhydride mixte. A haute température, ces espèces sont connues pour réagir entre elles pour former l'amide et le dioxyde de carbone. D'Olieslager propose que les espèces formées en fin de synthèse sont l'urée et l'amide. Sintès-Zydowicz *et al.*⁵ en étudiant la microstructure des polyamides-imides montrent que dans ces conditions, l'urée, une structure intermédiaire qui serait dérivée de l'anhydride trimellitique, les amides et les imides se forment dans le milieu. Nous allons maintenant présenter l'étude bibliographique concernant la formation d'imide aromatique à partir d'isocyanate aromatique et d'anhydride acide aromatique.

³⁹ Tenney, L. D.; Blanchard, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1816–1820.

⁴⁰ Mallakpour, S.; Yousefian, H. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 1220–1223.

⁵ (a) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T. *Macromol. Chem. Phys* **1996**, *1232*, 1217–1232.

(b) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T.; Dubois, J.; Michaud, P. *Macromol. Chem. Phys* **1997**, *198*, 2017–2026.

II - 2. Formation des imides : réaction entre un isocyanate et un anhydride acide

En étudiant la réactivité entre un isocyanate et un acide carboxylique pour conduire à la formation d'un amide, Wurtz s'est également intéressé à l'étude de la réactivité entre l'isocyanate d'éthyle et l'anhydride acétique. Il a découvert que les deux espèces réagissaient pour conduire à la formation d'un imide. Ötvös *et al.*⁴¹ l'ont rappelé dans leur publication.

Depuis plus d'un siècle cette réaction était connue mais elle n'avait pas été exploitée. Hurd et Prapas⁴² ont fait réagir un phénylisocyanate en présence d'un anhydride phtalique à 180°C et ont obtenu le *N*-phénylphthalimide avec un rendement de 85%. Ils proposent un mécanisme de formation des imides passant par une première étape d'addition de l'anhydride sur l'isocyanate. L'anhydride acide mixte formé est un produit instable qui subit un réarrangement intra- ou intermoléculaire par transfert d'un groupement carbonyle qui libère du dioxyde de carbone. Ils montrent également que les solvants polaires facilitent la polarisation de l'anhydride d'acide.

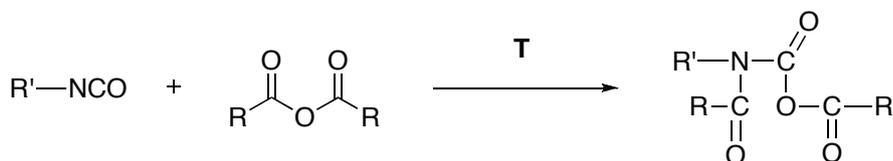


Schéma 35 : Formation de l'anhydride acide mixte

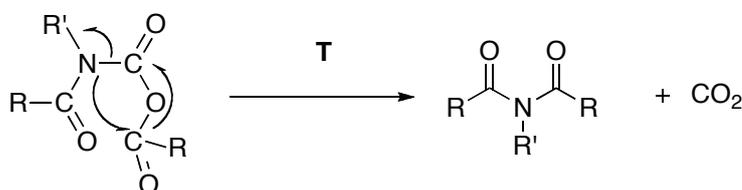


Schéma 36 : Formation de l'imide par réarrangement intramoléculaire

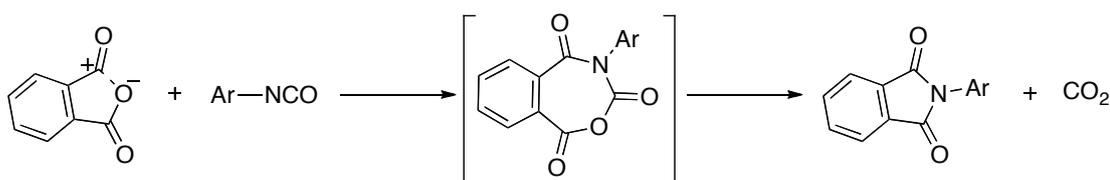


Schéma 37 : Passage par un intermédiaire cyclique à 7 chaînons pour la formation de l'imide

Ötvös *et al.*⁴¹ ont voulu comprendre d'où provenait la formation du dioxyde de carbone lorsqu'un isocyanate et un anhydride réagissaient ensemble pour former un imide.

L'atome de carbone du dioxyde de carbone libéré lors de la réaction pourrait venir aussi bien du groupement carbonyle de l'isocyanate que du groupement carbonyle de l'anhydride. Ainsi, dans le

⁴¹ Ötvös, L.; Marton, J.; Meisel-Agoston, J. *Tetrahedron Lett.* **1960**, 15–18.

⁴² Hurd, C. D.; Prapas, A. G. *J. Org. Chem.* **1958**, *24*, 388–392.

⁴¹ Ötvös, L.; Marton, J.; Meisel-Agoston, J. *Tetrahedron Lett.* **1960**, 15–18.

cas où le carbone de l'anhydride est marqué au carbone 14, l'activité du produit doit être en accord avec celle de l'anhydride. Dans le cas contraire, il devrait être réduit de moitié. Afin de comprendre le mécanisme, ils ont utilisé le phényl- et le naphtylisocyanate et l'anhydride acétique marqué au carbone 14. Le Tableau 3 montre les résultats des activités obtenues :

Produits	Activités ($\mu\text{C}/\text{mM}$)
Anhydride acétique	6538
Diacétanilide	6534
N-diacétyl-alpha-naphtylamine	6540

Tableau 3 : Activité molaire des produits

Les expériences ont montré qu'avec ces composés, le dioxyde de carbone généré provenait de l'isocyanate.



Schéma 38 : Dégagement du dioxyde de carbone

Le mécanisme de formation de l'imide serait probablement analogue au mécanisme proposé par Naegeli³³ et Fry³⁵ lors de l'étude de la réactivité entre un acide carboxylique et un isocyanate pour conduire à la formation d'un amide.

En se basant sur cette supposition, la première étape serait la formation de l'anhydride mixte suivie soit du transfert intramoléculaire ou intermoléculaire du groupement acyle.

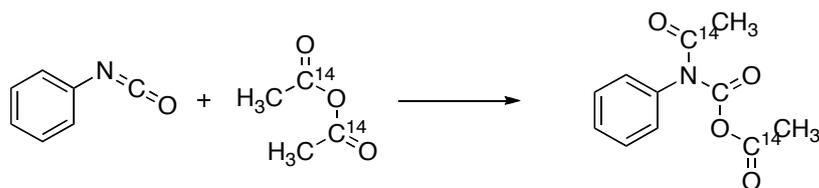


Schéma 39 : Anhydride mixte

Meyers⁴³ confirme le passage par un cycle à 7 centres proposé par Hurd et Prapas lorsqu'un anhydride cyclique est utilisé pour la synthèse des imides. En effet, en faisant réagir un mélange équimolaire de MDI et d'anhydride pyromellitique dans le DMF à 130°C pendant 2 heures, il obtient deux polymères : un polymère soluble dans le DMF (I) et un polymère insoluble (II). Par analyse

³³ Naegeli, C.; Tyabji, A. *Helv. Chim. Acta* **1935**, 18, 142–160.

³⁵ Fry, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2686–2688.

⁴³ Meyers, R. A. *J. Polym. Sci ; Part A-1: Polym. Chem.* **1969**, 7, 2757–2762.

infra-rouge, il constate que le spectre infra-rouge du polymère (I) est assez proche de celui du (II) à l'exception d'une bande supplémentaire à 1660 cm^{-1} qu'il attribue à une élongation C=O d'un uréthane. Le spectre (II) correspond à un polyimide. En chauffant le polymère (I) à 130°C , il se dégage du milieu réactionnel du dioxyde de carbone. Il en déduit que (I) est un intermédiaire dans la formation de l'imide (II).

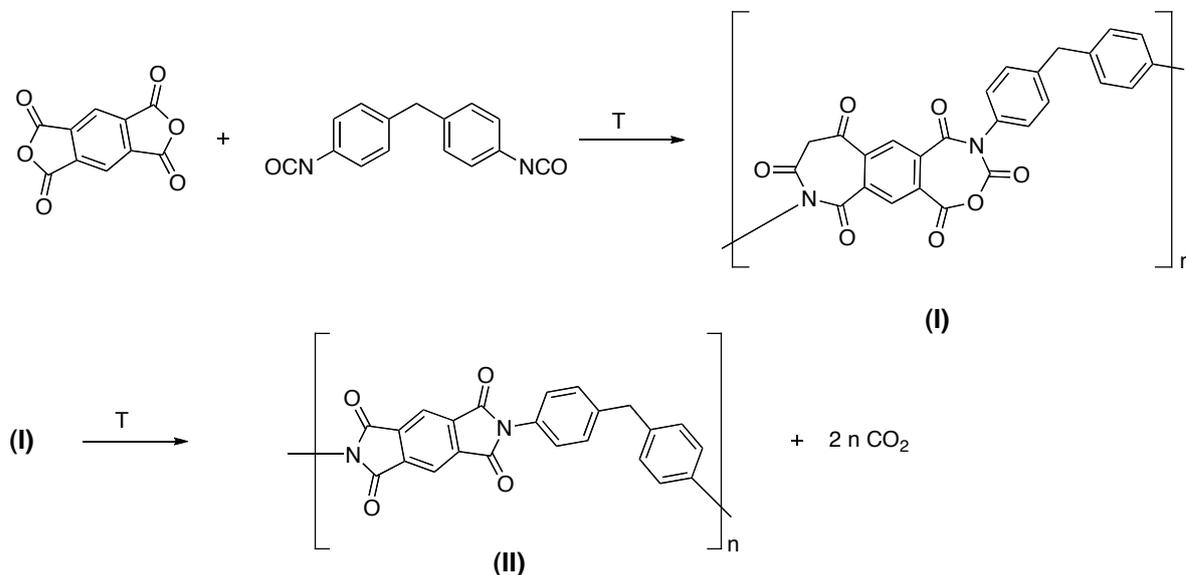


Schéma 40 : Proposition mécanistique de Meyers pour la formation d'un polyimide

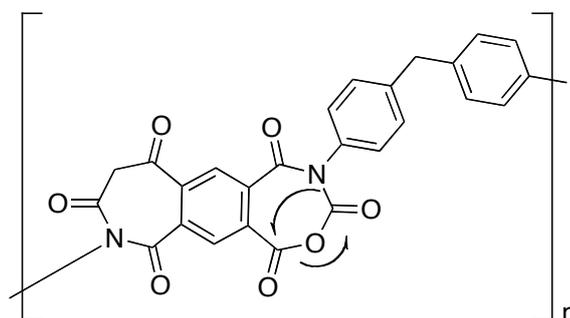


Schéma 41 : Formation de l'imide et dégagement du dioxyde de carbone

Carleton *et al.*²⁶ n'étaient pas d'accord avec la proposition mécanistique de Meyers. Ils ne pensaient pas que la réaction passait par un cycle à 7 chaînons. En voulant reproduire la réaction de Hurd et Prapas dans la pyridine anhydre, ils n'ont observé aucun dégagement du dioxyde de carbone dans le milieu. Ils se sont rendus compte que la présence d'eau dans le milieu réactionnel permettait d'obtenir l'imide assez rapidement. Pour expliquer ce résultat inattendu, ils proposent un mécanisme qui fait intervenir l'urée comme intermédiaire réactionnel.

²⁶ Carleton, P. S.; Farrissey, W. J. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3485–3488.

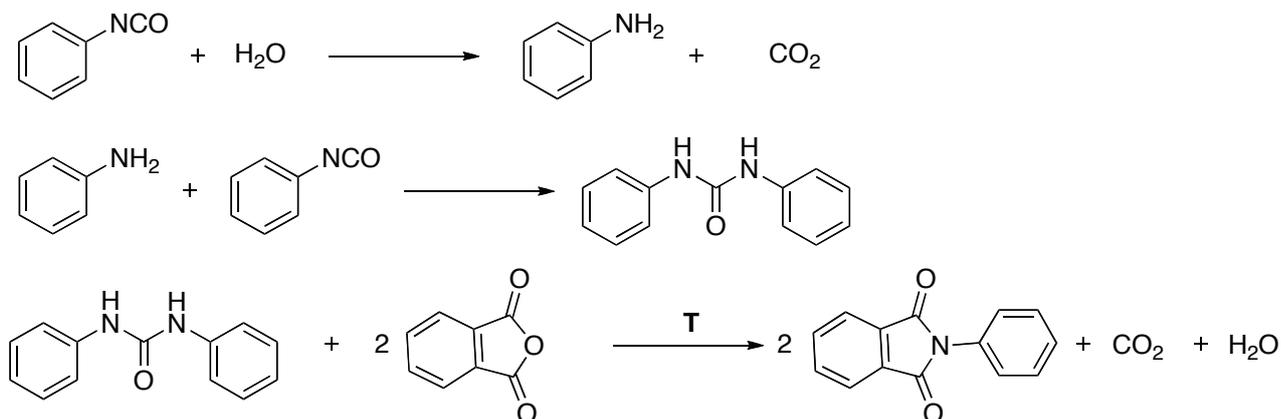


Schéma 42 : Formation de l'imide à partir de la réaction entre une urée et un anhydride cyclique

Outre la formation de l'urée, Carleton et Farrissey pensent qu'en présence d'eau, l'amine formée *in situ* par réaction entre l'isocyanate et l'eau, pourrait réagir avec l'anhydride phthalique pour conduire à la formation d'un acide amique. Cet acide amique se cyclise à température élevée pour conduire à la formation de l'imide et du dioxyde de carbone.

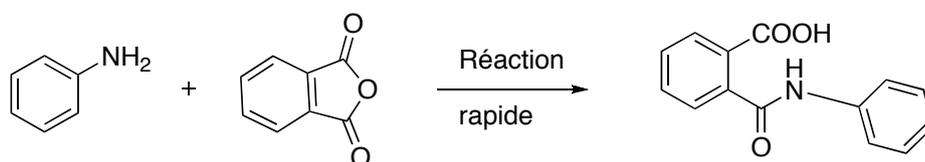


Schéma 43 : Formation de l'acide amique

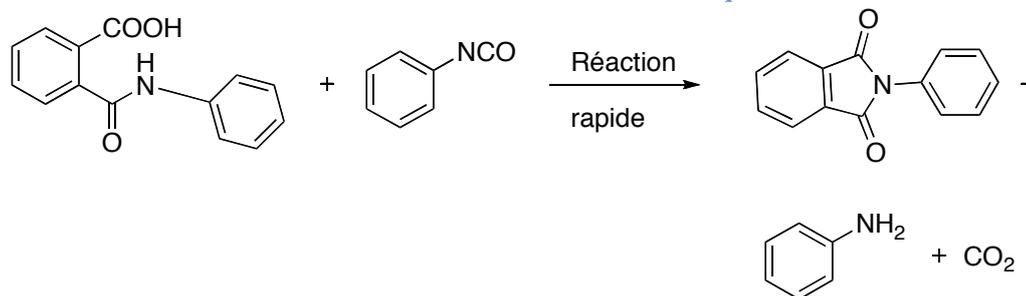


Schéma 44 : Formation de l'imide et reformation de l'aniline

En reproduisant l'expérience de Meyers, Carleton et Farrissey²⁶ obtiennent les deux polymères (I) et (II). Toutefois, l'interprétation des bandes IR est différente. Le polymère (I) est un polymère composé d'un mélange d'acide amique (1660 cm^{-1}) et d'imide (1725 et 1775 cm^{-1}) et non d'un mélange d'uréthane et d'imide. Ils notent également qu'ils n'observent aucune trace d'urée dans le milieu. Ils pensent donc que la réaction passerait par un intermédiaire acide amique.

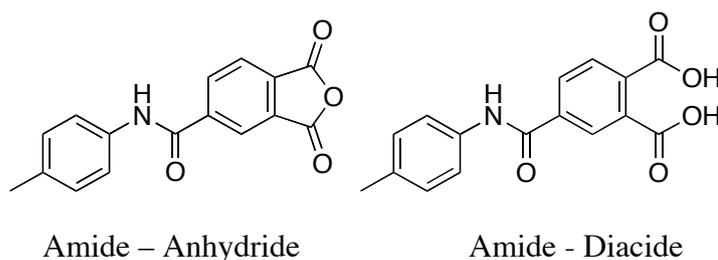
Sintès-Zydowicz *et al.*⁵ ont montré en étudiant la microstructure de la formation du PAI synthétisé dans la NMP à différentes températures que l'imide n'est pas entièrement formé. L'anhydride d'acide en présence d'isocyanate conduit aussi bien à la formation d'imide que d'intermédiaires réactionnels

²⁶ Carleton, P. S.; Farrissey, W. J. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3485–3488.

⁵ a) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T. *Macromol. Chem. Phys* **1996**, *1232*, 1217–1232.

(b) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T.; Dubois, J.; Michaud, P. *Macromol. Chem. Phys* **1997**, *198*, 2017–2026.

comme un amide-anhydride ou amide-diacide. Le pourcentage final d'imide est inférieur au pourcentage théorique.



Ces intermédiaires réactionnels réagissent à des températures élevées en présence d'urée pour conduire à la formation d'imide.

Khajavi et *al*⁴⁴ montrent qu'en faisant réagir un phénylisocyanate avec un anhydride phthalique dans le DMAc en utilisant un appareil à micro-onde, ils obtiennent un imide. Cette réaction est efficace car elle permet d'obtenir d'excellents rendements (supérieur à 88%) en très peu de temps de réaction (compris entre une minute et deux minutes et 5 secondes) à une puissance de 210 watt.

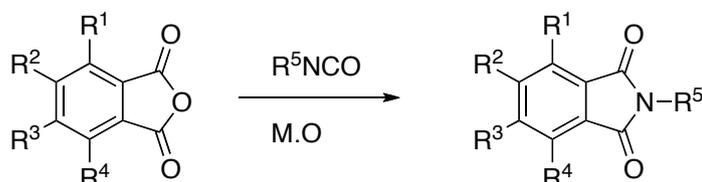


Schéma 45 : Formation des imides au micro-onde

Conclusions :

Comme pour la formation de l'amide, la formation de l'imide par réaction entre un isocyanate et un anhydride a été étudiée par différents groupes. L'intermédiaire réactionnel reste assez flou. En effet, plusieurs intermédiaires sont proposés (uréthane, acide amique ou amide anhydride). La formation de l'anhydride acide mixte serait le premier intermédiaire formé. Mais il est difficile de dire par quelle voie se forme l'imide : cyclisation de l'acide amique ou bien dégagement du dioxyde de carbone par passage au cycle à 7. Les études de la microstructure ont montré que le pourcentage expérimental d'imide formé est très inférieur au pourcentage théorique.

La NMP, solvant de synthèse du PAI a été classée toxique, repro-toxique et irritant pour les yeux, le système respiratoire et la peau en Décembre 2010 pour un taux de concentration supérieur à 10% présent dans la formulation de polymères.

L'un des objectifs de cette thèse est de remplacer la NMP par un solvant ou un mélange de solvant de moindre toxicité « éco-compatible » dans le cadre de REACH dans la synthèse du PAI.

⁴⁴ Khajavi, M. S. ; Nikpour, F.; Hjihadi, M. J. *Chem. Research (S)* **1996**, 96–97.

Pour ce faire, nous allons dans un premier temps, faire la synthèse des « buildings-blocks » de manière à avoir les bandes caractéristiques de ces molécules qui sont très similaires à la structure du PAI. Ensuite, nous allons essayer de comprendre le rôle du solvant dans la synthèse du PAI.

Puis, nous allons réaliser la synthèse du PAI dans les conditions établies par IVA en faisant un suivi IR *in situ* durant la réaction. Ce qui nous permettra d'établir une table des vibrations caractéristiques du PAI.

Enfin, nous pourrons comparer ces données IR à celles obtenues lors de la synthèse du PAI dans de nouveaux solvants.

Ces études nous permettront de comprendre le mécanisme réactionnel mis en jeu lors des réactions entre les isocyanates et les acides carboxyliques pour former des fonctions amides et entre les isocyanates et les anhydrides d'acide pour former des fonctions imides.

DEUXIÈME PARTIE: RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans le cadre de l'étude de la substitution de la *N*-méthylpyrrolidone dans la synthèse de polyamide-imides, notre démarche a été la suivante. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la préparation de « building-blocks » afin de les caractériser par infrarouge. Ensuite, nous avons réalisé l'étude de la réactivité des isocyanates avec les autres réactifs présents dans la synthèse de polymérisation. Puis, nous avons synthétisé le polyamide-imide dans la *N*-méthylpyrrolidone en faisant un suivi de la réaction par analyse infrarouge *in situ*. De cette étude, une table caractéristique des bandes infrarouge du polyamide-imide a pu être établie. Enfin, nous avons fait un criblage de différents solvants afin de substituer la *N*-méthylpyrrolidone dans la synthèse du polyamide-imide.

I. Synthèse des « building-blocks » pour la caractérisation infrarouge du polyamide-imide : acquisition d'une table infrarouge

Afin de pouvoir identifier au mieux le polyamide-imide synthétisé dans les conditions de l'entreprise IVA, nous avons dans un premier temps, réalisé la synthèse des « authentiques ». Pour rappel la synthèse de polyamide-imide synthétisé chez IVA est illustrée sur le schéma suivant.

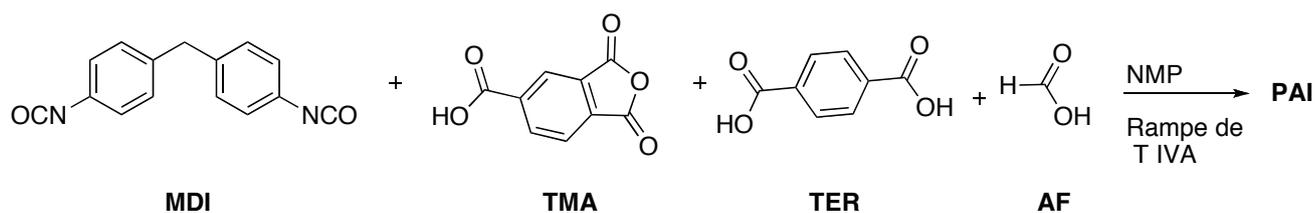


Schéma 46 : Schéma réactionnel d'un polyamide-imide

La synthèse de polyamide-imide s'obtient par polycondensation d'un diisocyanate (le MDI), d'un anhydride d'acide (le TMA) et de deux acides carboxyliques (le TER et l'AF) en solution dans la *N*-méthylpyrrolidone (NMP) selon une rampe de température bien définie. Afin d'identifier le polyamide-imide, nous avons fait la synthèse de modèles moléculaires qu'on retrouve dans la structure du polyamide-imide et réalisé les spectres infrarouges.

Bien que la synthèse soit réalisée en présence d'acide formique et d'acide téréphtalique, leurs proportions dans le milieu sont trop faibles pour être visualisées en analyse infrarouge *in situ*.

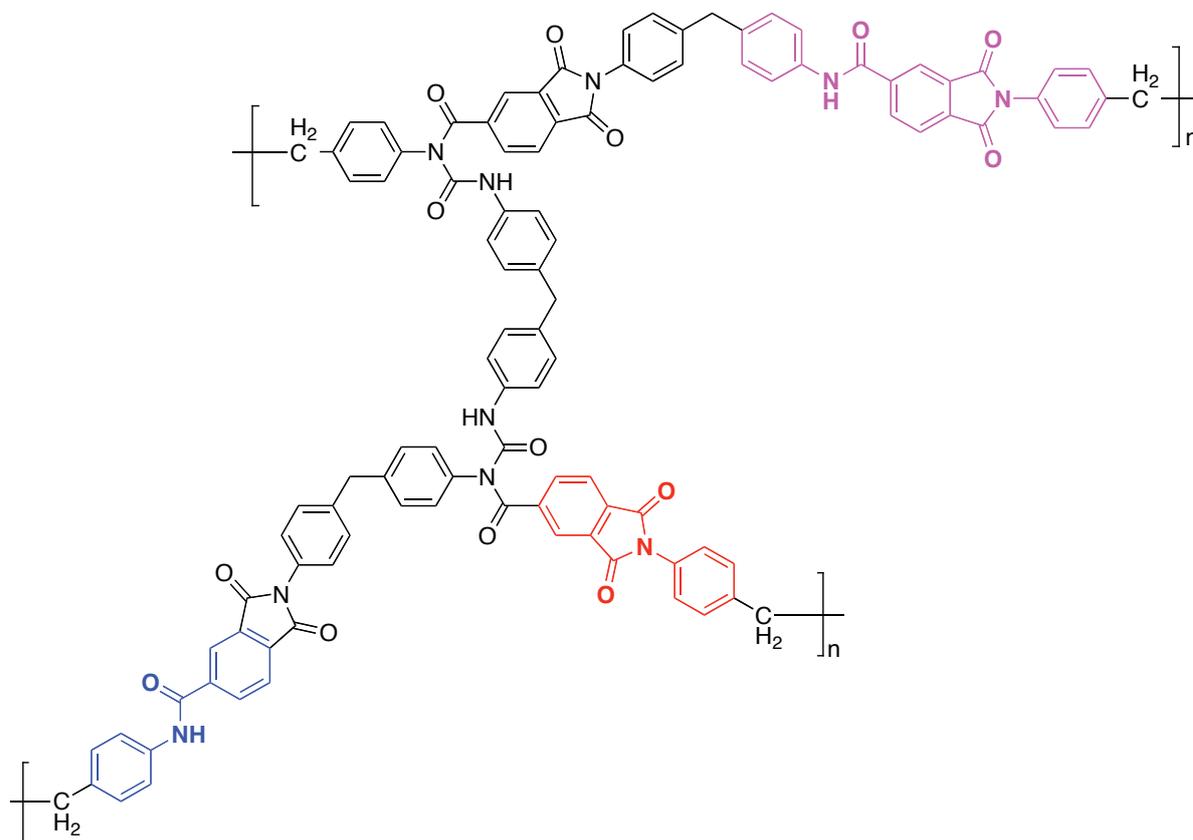


Schéma 47 : Structure du polyamide-imide

I - 1. Synthèse des authentiques

Les polyamides-imides sont des polymères contenant des fonctions amides et imides. En partant du schéma de la structure du polyamide-imide, nous avons synthétisé un amide aromatique (Schéma 48), un imide aromatique (Schéma 49) et un enchaînement amide et imide aromatiques (Schéma 50).

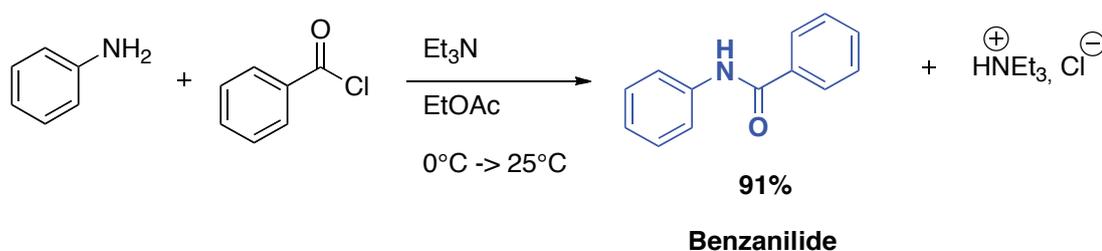


Schéma 48 : Synthèse de la benzanilide

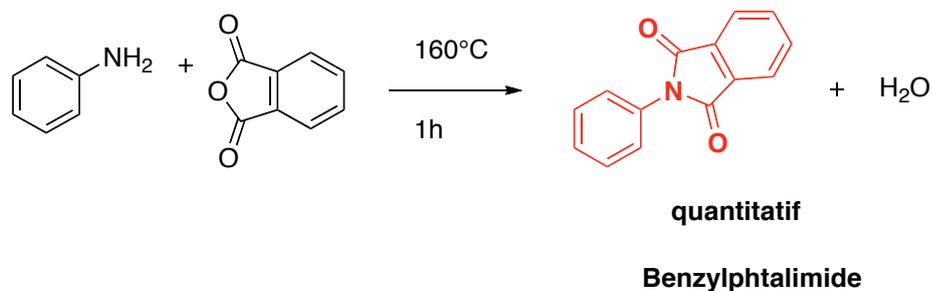
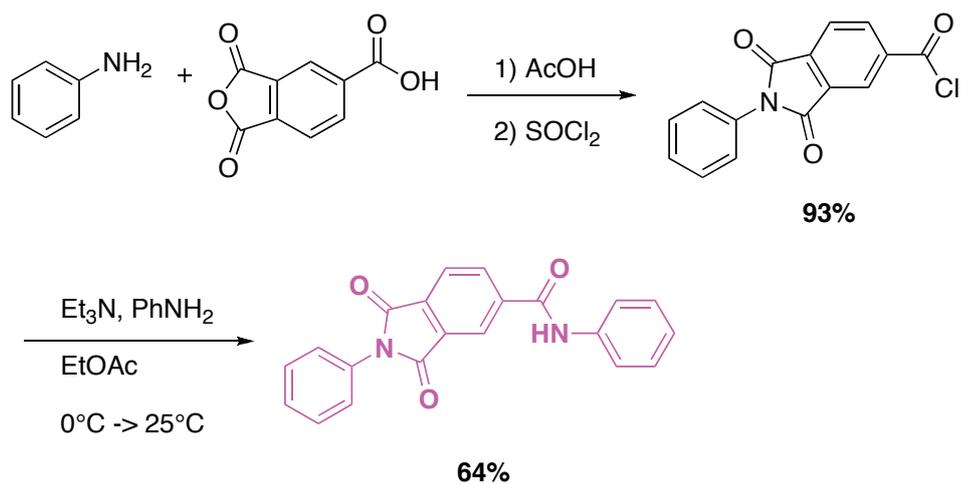


Schéma 49 : Synthèse de la benzylphthalimide



1,3-dioxo-N,2-diphenylisoindoline-5-carboxamide

Schéma 50 : Synthèse de l'imide amide

Ces structures que l'on retrouve dans le polyamide-imide ont été analysées en infrarouge. Le Tableau 4 récapitule les bandes caractéristiques des « building-blocks ».

L'élongation C=O des amides se trouve aux alentours de 1654 cm^{-1} . Les élongations C=O symétriques et asymétriques du carbonyle des imides se trouvent aux alentours de 1724 et 1779 cm^{-1} .

L'élongation de la liaison C-N se situe aux alentours de 1380 cm^{-1} .

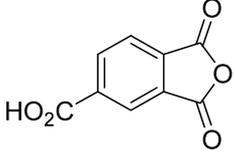
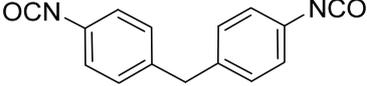
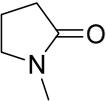
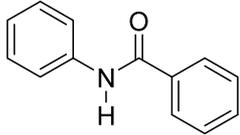
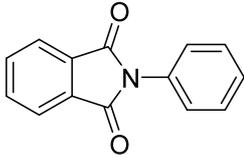
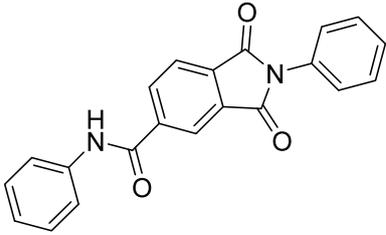
« Building-blocks » et réactifs de départ	Bandes IR	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	
		analyse <i>in situ</i>	analyse <i>ex situ</i>
Anhydride trimellitique (TMA) 	C=O anhydride C=O acide C-O-C acide C-O et C-C anhydride C-H aromatique	1780 1628 1231 884-921 721	1774 1226
Acide téréphtalique (TER) 	C=O C-O O-H	-	1673 1422 1279
Diisocyanate de diphenyl méthane (MDI) 	NCO	2266	2260
N-méthylpyrrolidone (NMP) 	C=O	1682	1674
Benzanilide 	C=O N-H	1655 3291	1653 3350
Benzylphthalimide 	C=O C-N	1716-1735 1377	1703-1734 1382
	C=O phtalimide C=O anilide C-N	1724 1654 1376	-

Tableau 4: Table infra-rouge des réactifs de départ et des « building-blocks »

I - 2. Etude des réactions secondaires

Comme nous l'avons présenté dans la partie bibliographique sur la chimie des isocyanates, ces derniers dimérisent ou trimérisent assez facilement, en présence de solvant basique. Dans nos conditions de synthèse, la NMP est utilisé comme solvant et est légèrement basique. Nous avons donc voulu voir si lors de la synthèse de notre polyamide-imide, nous formions les uretdiones et les isocyanurates. D'autre part, dans le milieu réactionnel, il était également possible de former des urées. En effet, la NMP est un solvant très hygroscopique. De ce fait une quantité infime d'eau dans le milieu réactionnel conduit à l'hydrolyse des isocyanates en urées. De plus, comme nous l'avons présenté dans la partie bibliographique sur la formation des amides, l'anhydride carbamique mixte peut conduire à la formation d'urée et d'anhydride d'acide.

C'est pourquoi nous avons synthétisé ces produits (Schéma 51 à Schéma 53) afin de les caractériser en infrarouge et voir si nous les obtenions dans le spectre infrarouge du polyamide-imide.

Dimérisation

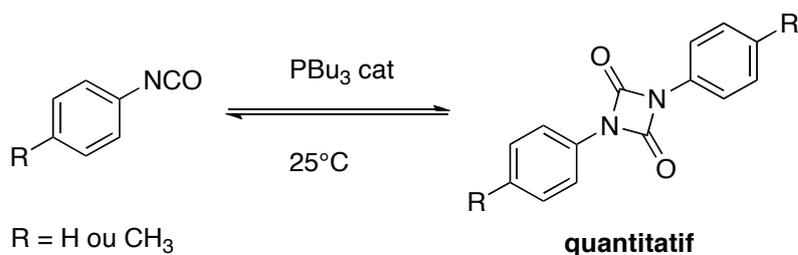


Schéma 51 : Formation de l'uretdione

Trimérisation

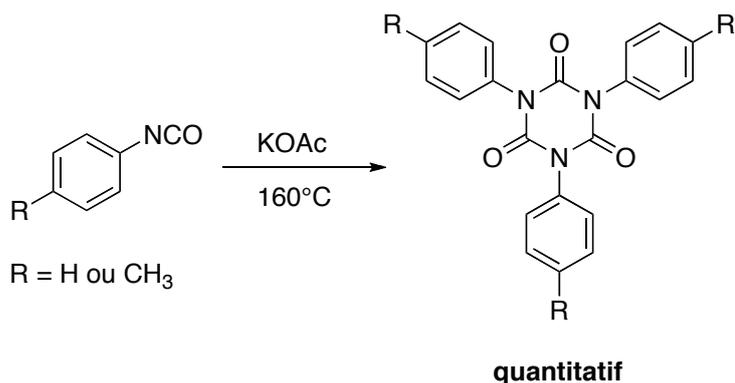


Schéma 52 : Formation de l'isocyanurate

Formation des urées :

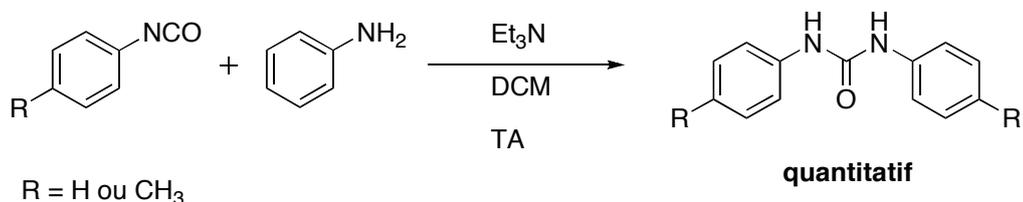


Schéma 53: Formation de l'urée

Le Tableau 5 dresse le bilan des bandes vibrationnelles caractéristiques des produits secondaires qui pourraient se former lors de la synthèse de polyamide-imide.

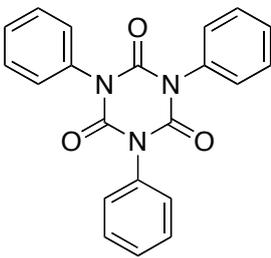
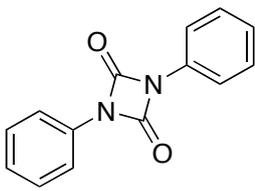
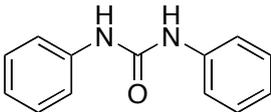
Produits secondaires	Bandes IR	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	
		Matrix	Nicolet
Triphénylisocyanurate 	C=O C-N	1702 1416	1706 1389
Diphényluretdione 	C=O C-N	1778 1383	1746 1400
Diphénylurée 	C=O N-H	-	1645 3027 - 3325

Tableau 5: Réactions secondaires

La synthèse des « building-blocks » a permis d'identifier les fonctions amides et imides qu'on retrouve dans la structure du polyamide-imide. Les produits issus des réactions secondaires ont été synthétisés et caractérisés permettant, lors de l'analyse infrarouge du polyamide-imide, de voir si ces sous-produits sont aussi formés.

Par la suite, nous avons réalisé l'étude de la réactivité entre l'isocyanate et les autres réactifs de départ.

II. Étude de la réactivité entre les isocyanates et les autres réactifs de départs

Nous avons utilisé comme modèle moléculaire du MDI, le phénylisocyanate.

II - 1. Étude de la réactivité entre le tolylisocyanate / phénylisocyanate et la *N*-méthylpyrrolidone

Afin de substituer la NMP dans la synthèse de polyamide-imide, il est important de comprendre son rôle dans la synthèse.

Nous avons étudié la réactivité des monoisocyanates (tolylisocyanate et phénylisocyanate) dans la NMP à différentes températures. Les réactions ont été suivies par analyse RMN et IR.

II - 1 - 1. Analyse de Spectrométrie RMN

Nous avons tout d'abord voulu comprendre l'influence de la température dans l'étude de la réactivité des isocyanates et de la NMP. La NMP est un solvant hygroscopique. Pour éviter la formation de réaction parasite entre l'eau présente dans la NMP et l'isocyanate, nous avons distillé la NMP sur l'hydruire de calcium avant toute utilisation. Puis nous avons réalisé l'étude de la réactivité entre l'isocyanate et la NMP sous atmosphère d'Argon.

Un mélange équimolaire de NMP et de tolylisocyanate est chauffé pendant 2 heures selon une montée en température allant de 20°C à 160°C avec un gradient de 20°C toutes les 20 minutes.

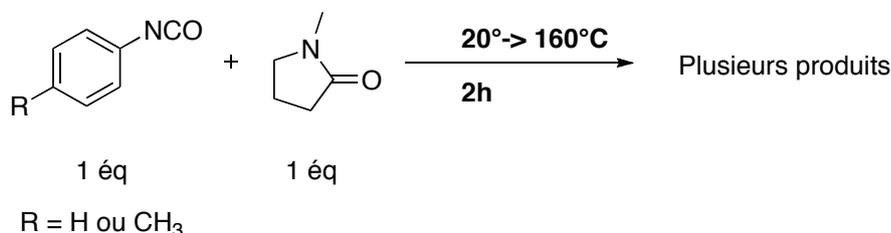


Schéma 54 : Mélange équimolaire NMP et tolylisocyanate / phénylisocyanate chauffé de 20 à 160°C pendant 2 heures.

Toutes les 20 minutes, différents échantillons ont été prélevés du milieu réactionnel et analysés en RMN. La figure suivante présente le spectre de l'échantillon qui correspond à $t_0 + 20$ minutes, soit à $T = 40^\circ\text{C}$ qui a été analysé en RMN ^1H dans du chloroforme deutéré (CDCl_3).

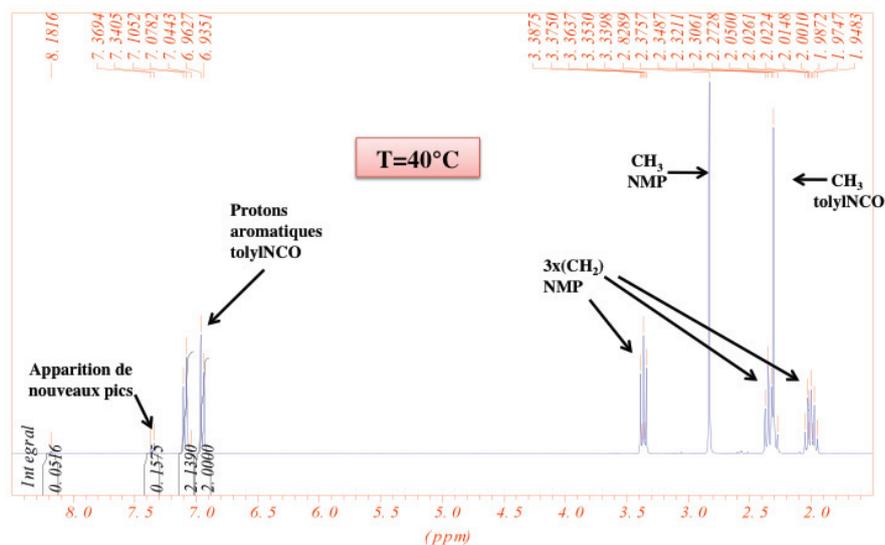


Figure 1 : Analyse RMN ^1H de l'échantillon $t_0 + 20$ minutes.

En RMN ^1H , de nouveaux pics sont apparus à $T = 40^\circ\text{C}$. En comparant les protons de la zone aromatique du milieu réactionnel avec ceux des dimères et trimères, nous nous sommes aperçus qu'ils étaient différents.

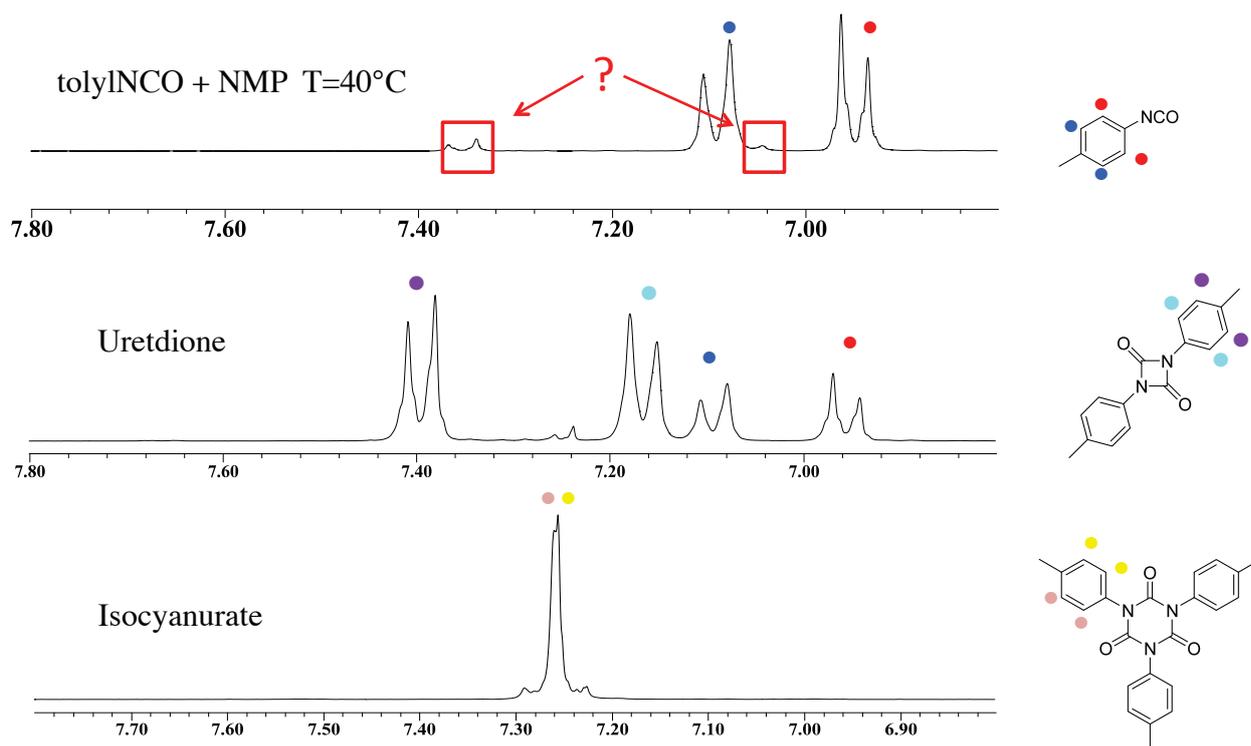


Figure 2 : Zoom sur la partie aromatique des spectres RMN ^1H du milieu réactionnel, de la tolyluretdione et du tolylisocyanurate

Lorsque nous avons réalisé la RMN ^1H de la tolyluretdione dans le CDCl_3 , nous avons constaté qu'en plus de notre produit, il y avait dans le milieu réactionnel du tolylisocyanate. En comparant notre

analyse RMN de proton avec celle de la ditolylurée, il s'avère que dans le milieu réactionnel, à T = 40°C, de l'urée se soit formée. Bien que le solvant ait été distillé au préalable, et que la réaction ait été faite sous Argon, dans le milieu réactionnel, il se forme de l'urée. La figure suivante montre la zone aromatique des spectres du milieu réactionnel et de la diphenylurée.

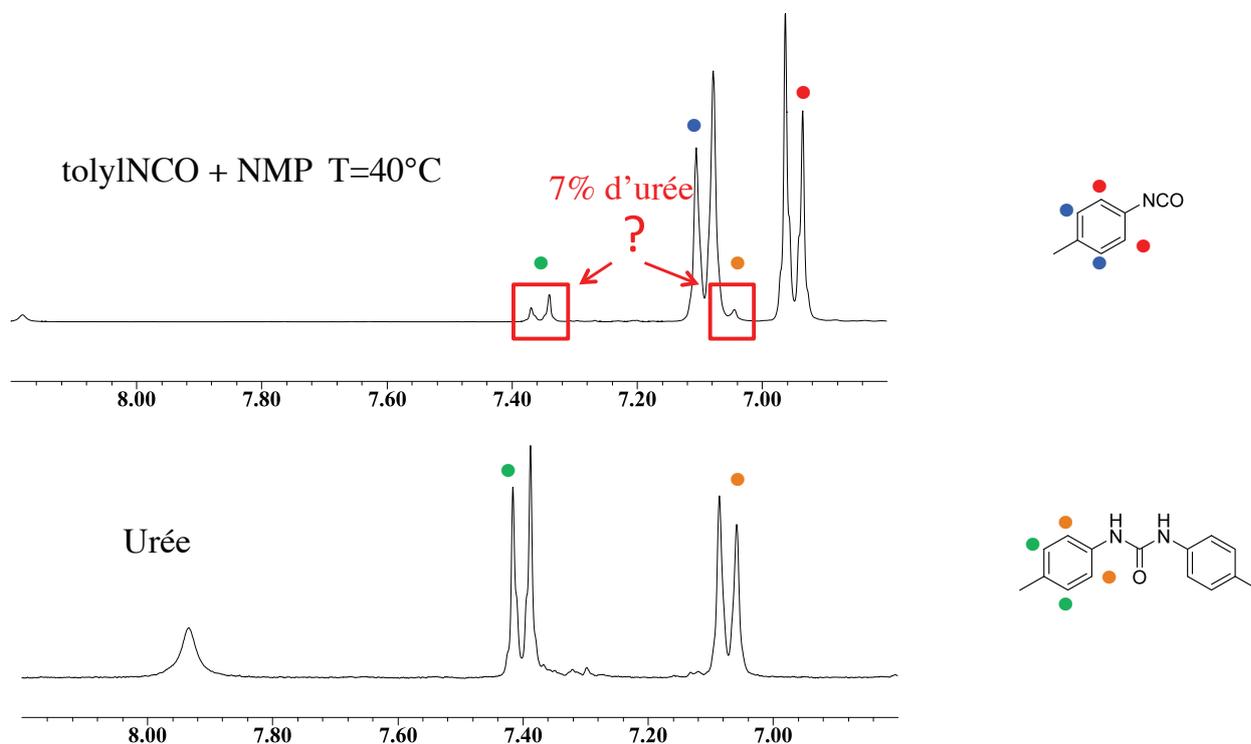


Figure 3 : Zoom sur la partie aromatique des spectres RMN ¹H du milieu réactionnel et de la ditolylurée

Lorsque la température du milieu réactionnel a atteint 160°C ($t_0 + 120$ minutes), l'analyse RMN montre la formation de pics identiques à ceux formés à 40°C.

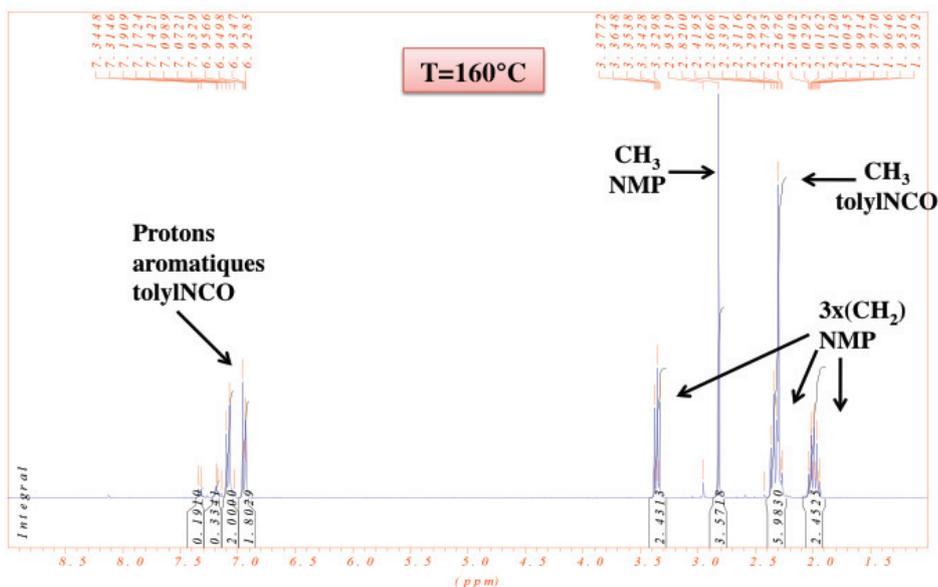


Figure 4 : Analyse RMN ¹H de l'échantillon à t₀ + 120 minutes

Lorsque le milieu réactionnel est refroidi, les solutions orangées obtenues de tous les échantillons de prélèvement ont cristallisé. En analysant par RMN, les cristaux blancs, le tritolylisocyanurate est obtenu.

Tous les échantillons prélevés lors de la synthèse sous Argon d'un mélange équimolaire entre la NMP et le tolylisocyanate comme décrit précédemment, ont été analysés en RMN ¹³C. On n'observe pas non plus de changement significatif en RMN ¹³C entre les échantillons prélevés.

Cette première étude montre que malgré les précautions prises pour être sous atmosphère inerte, l'urée se forme dans le milieu. De plus, la NMP joue le rôle de catalyseur et favorise la trimérisation de l'isocyanate.

Nous avons réalisé les mêmes expériences que précédemment en étudiant la réactivité entre la NMP et le phénylisocyanate, et nous avons obtenu les mêmes résultats.

Nous avons mis en évidence la réversibilité de la dimérisation du phénylisocyanate dans le CDCl₃ qui est un solvant légèrement acide. En préparant un échantillon de phényluretdione à analyser en RMN ¹H dans le CDCl₃, nous avons constaté que 15 minutes après la préparation en RMN ¹H, il y avait 20% de phénylisocyanate dans la solution analysée. Une heure quinze minutes plus tard, l'échantillon est de nouveau analysé et présente 65% d'isocyanate dans le milieu. 3h30 plus tard, 90% d'isocyanate se trouve dans le milieu. La décomposition de l'uretdione en isocyanate est quasi totale après 3h30 minutes dans le CDCl₃. Ce résultat est en accord avec ce qui est décrit dans la littérature à savoir que l'uretdione est réversible.

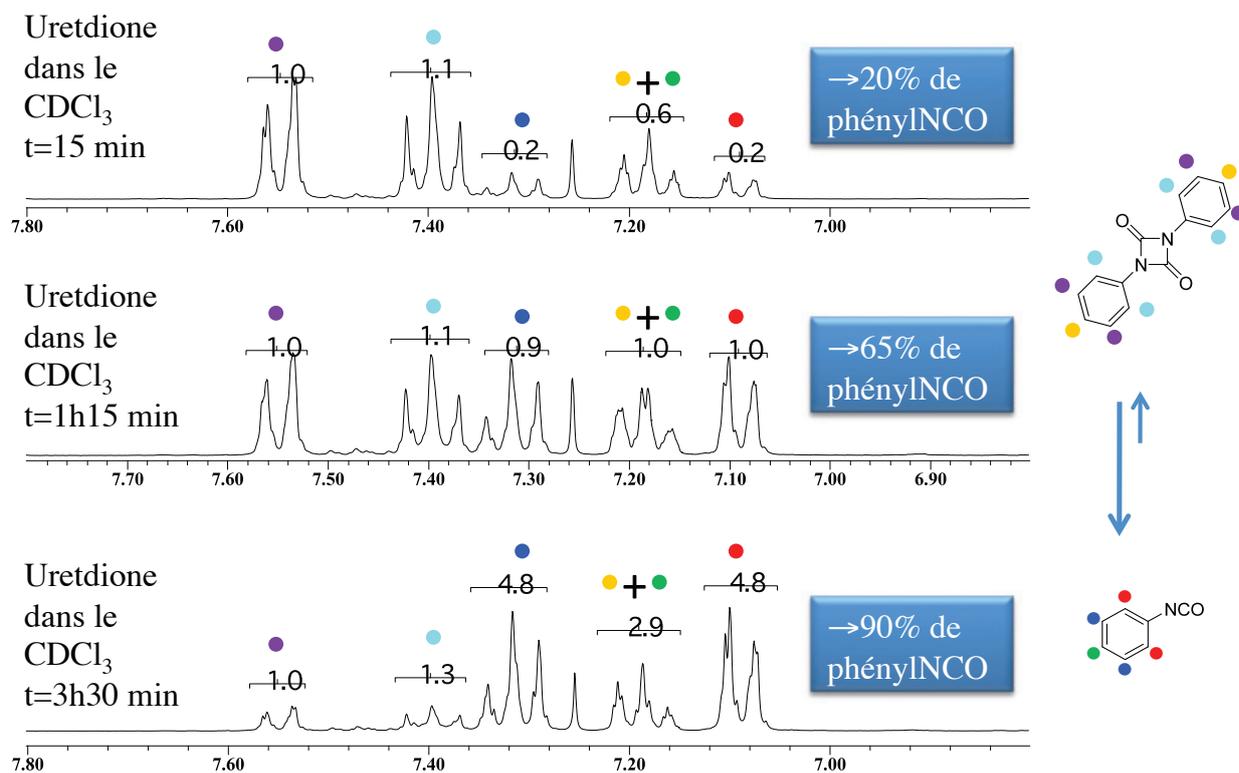


Figure 5 : Mise en évidence de la décomposition du phényluretdione dans le CDCl_3

Les cristaux blancs obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X. Le triphénylisocyanurate a été identifié.

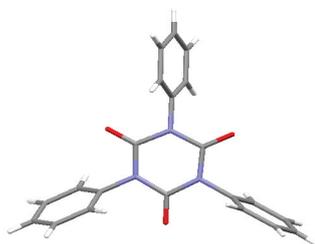


Schéma 55 : Structure RX du triphénylisocyanurate

Conclusions :

Sous Argon, l'étude de la réactivité entre les monoisocyanates et la NMP montre qu'il se forme très peu d'impuretés dans le milieu réactionnel. L'étude RMN ^1H révèle l'apparition d'urées (à hauteur de 7%) lorsque la NMP est chauffée en présence d'isocyanate. Les études RMN ont montré que le milieu réactionnel reste le même malgré le chauffage de la réaction.

La NMP a joué d'autre part un rôle de catalyseur et a permis la trimérisation de l'isocyanate. Cette réaction est indépendante de la température et du temps de réaction.

Cette première étude nous montre que le phénylisocyanate et le tolylisocyanate ont le même comportement vis à vis des synthèses. C'est pour cette raison que pour la suite des études de la

réactivité, nous allons utiliser le phénylisocyanate comme modèle moléculaire du MDI car ce réactif est moins cher que le tolylisocyanate.

➤ Étude de la réactivité entre mélange équimolaire de NMP et de phénylisocyanate en utilisant la rampe de température de IVA

En utilisant la rampe de température qu'utilise IVA pour la synthèse de PAI (données confidentielles), nous avons chauffé un mélange équimolaire de phénylisocyanate et de NMP à l'air. Après analyse RMN ^1H des premiers échantillons ($t < 120$ min), en plus du phénylisocyanate et de la NMP présents dans le milieu, comme précédemment, très peu d'impuretés sont visibles aux environs de 7.5 ppm.

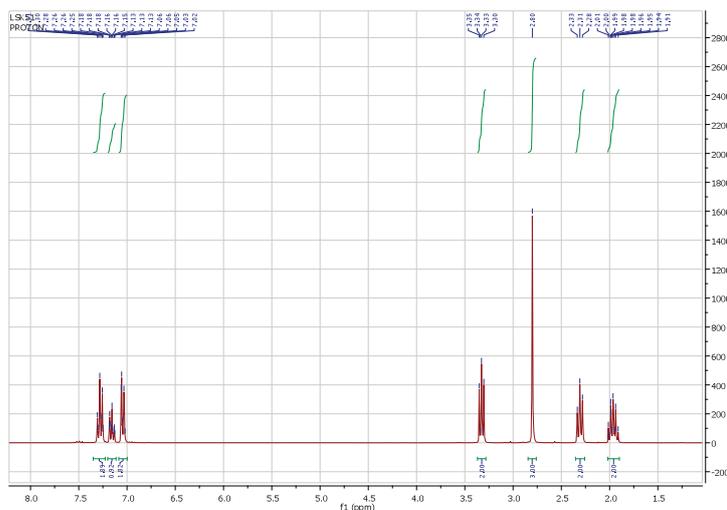


Figure 6 : Analyse RMN ^1H d'un mélange équimolaire entre la NMP et phénylisocyanate à $T = 80^\circ\text{C}$

Au delà de 120°C , de nouveaux signaux apparaissent. Il est difficile de savoir quels produits ont été formés car la zone aromatique est difficile à interpréter.

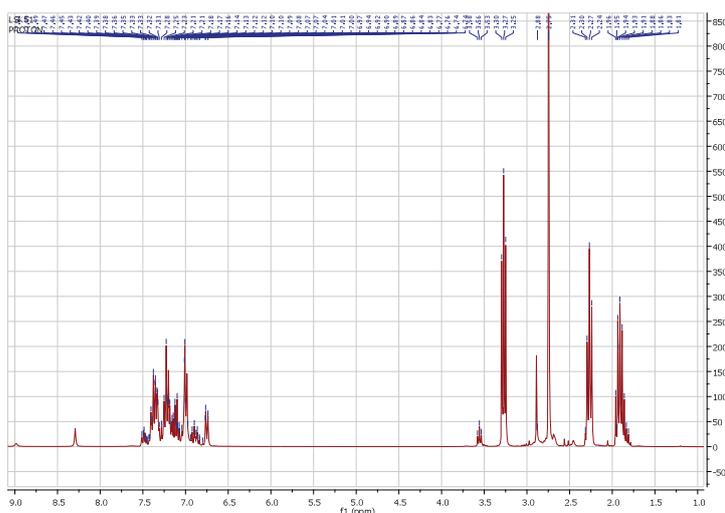


Figure 7 : Analyse RMN ^1H d'un mélange équimolaire entre la NMP et le phénylisocyanate à $T = 140^\circ\text{C}$

En analysant l'échantillon par spectrométrie de masse, il s'avère que plusieurs produits se sont formés. Ces espèces formées résultent de l'addition de plusieurs molécules d'isocyanate sur la NMP. Ces produits formés sont retrouvés dans le mécanisme proposé par Richter *et al.*³⁰ (Schéma 56).

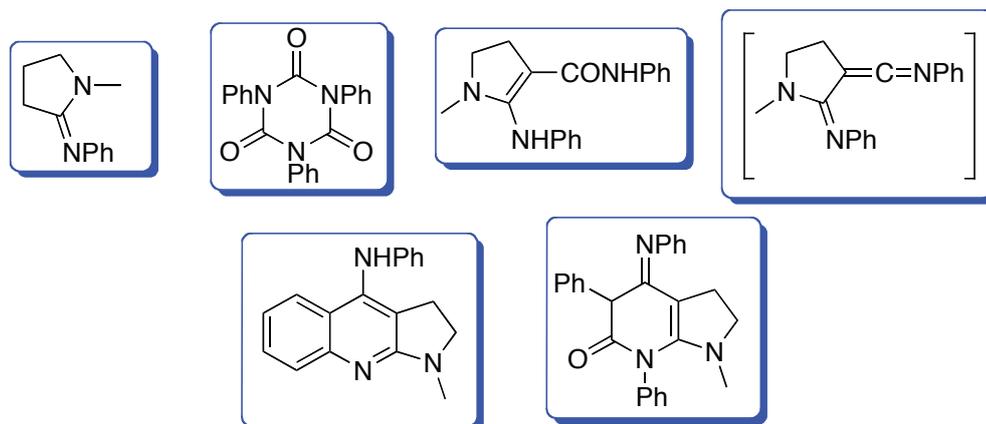


Schéma 56 : Produits obtenus par analyse de spectrométrie de masse lorsque la température est supérieure à 120°C

Ces résultats montrent qu'à l'air, des réactions entre l'isocyanate et la NMP ont lieu. D'autre part, ces réactions ne sont pas réversibles car la première étape du mécanisme de formation de tous ces produits passe par un intermédiaire commun qui est issu de la cycloaddition [2+2] entre l'isocyanate et la NMP. Le produit issu de la cycloaddition libère du dioxyde de carbone et l'intermédiaire.

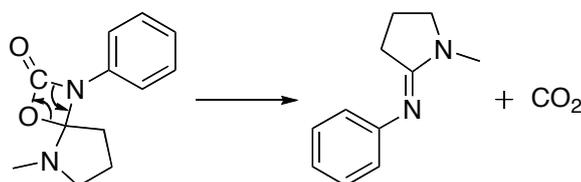
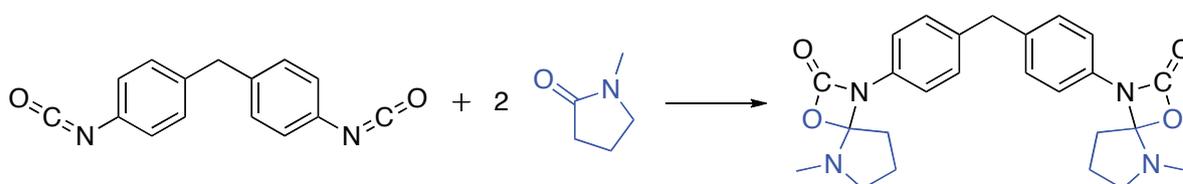


Schéma 57 : Formation de l'intermédiaire

L'étude suivante a été réalisée afin de comprendre le rôle de la NMP dans la synthèse du PAI et surtout de confirmer ou d'infirmer les propositions mécanistiques présentées par l'entreprise IVA.

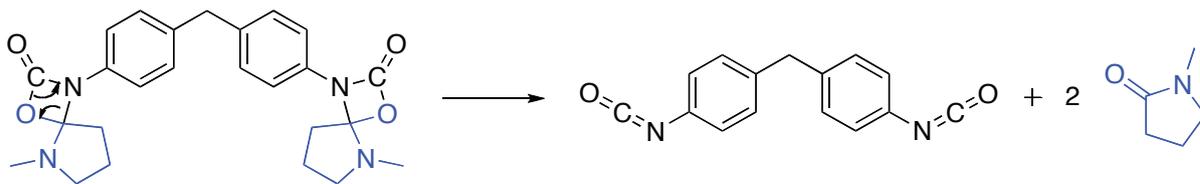
Proposition de mécanisme par IVA :

➤ Blocage du MDI par la NMP à T < 80°C



³⁰ Richter, R.; Ulrich, H. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2614–2617.

➤ **Déblochage du MDI 80°C < T < 90°C**



En plus du rôle de solvant, l'entreprise IVA a proposé que la NMP joue également un rôle de bloquant des fonctions isocyanates.

Nous avons donc étudié la réactivité entre la NMP et le phénylisocyanate dans les conditions de synthèse de IVA à savoir un équivalent d'isocyanate pour 5 équivalents de NMP. Comme pour les études précédentes, en cours de synthèse, nous avons prélevé différents échantillons et analysé le milieu réactionnel en RMN. Aux températures avoisinant 90°C, le phénylisocyanate réagit avec la NMP pour conduire à la formation de plusieurs produits. Ces produits sont identiques à ceux proposés par Richter *et al.*³⁰ dans son mécanisme.

Ces résultats montrent que la NMP ne joue pas un rôle de bloquant (réaction réversible) dans la réaction.

Conclusions :

Dans nos conditions de synthèse, la NMP réagit avec les isocyanates à des températures supérieures à 90°C pour conduire à la formation de différents produits de dégradation.

A l'air, les produits obtenus sont analogues à ceux proposés par Richter *et al.*.

Sous Argon, excepté la formation d'une faible quantité d'urée, il ne se forme dans le milieu réactionnel que de l'isocyanurate.

³⁰ Richter, R.; Ulrich, H. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2614–2617.

II - 1 - 2. Analyse IR

IR ex situ

Aucun signe de réaction entre la NMP et les isocyanates n'a été mis en évidence par analyse IR lorsqu'on chauffe à différentes températures sous Argon un mélange équimolaire de phénylisocyanate et de NMP.

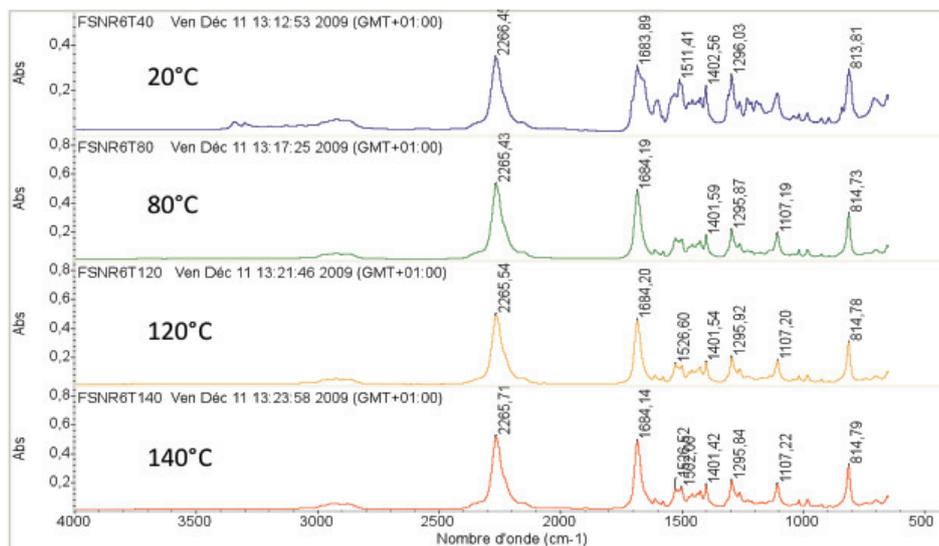


Figure 8 : Spectres IR des différents prélèvements

Cependant, nous avons pu constater que la dégradation de l'isocyanate se fait d'autant plus rapidement que le milieu est refroidi à l'air.

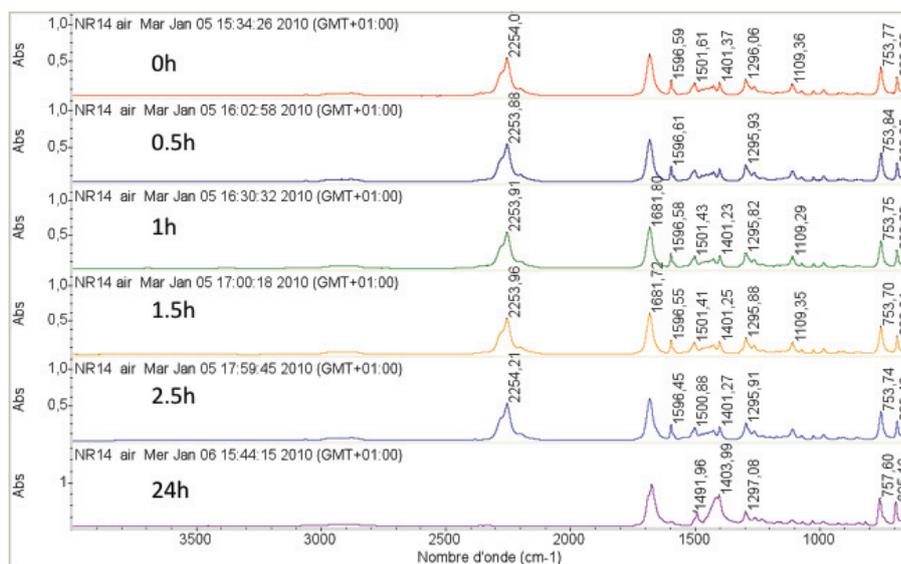


Figure 9 : IR du milieu refroidi à l'air 24 heures après la réaction

Lorsqu'on place le milieu réactionnel à l'air, 24 heures après la réaction, une analyse par IR révèle que la bande de l'isocyanate a disparu. Le spectre IR obtenu est différent des autres. En revanche, sous Argon, aucune dégradation n'est observée.

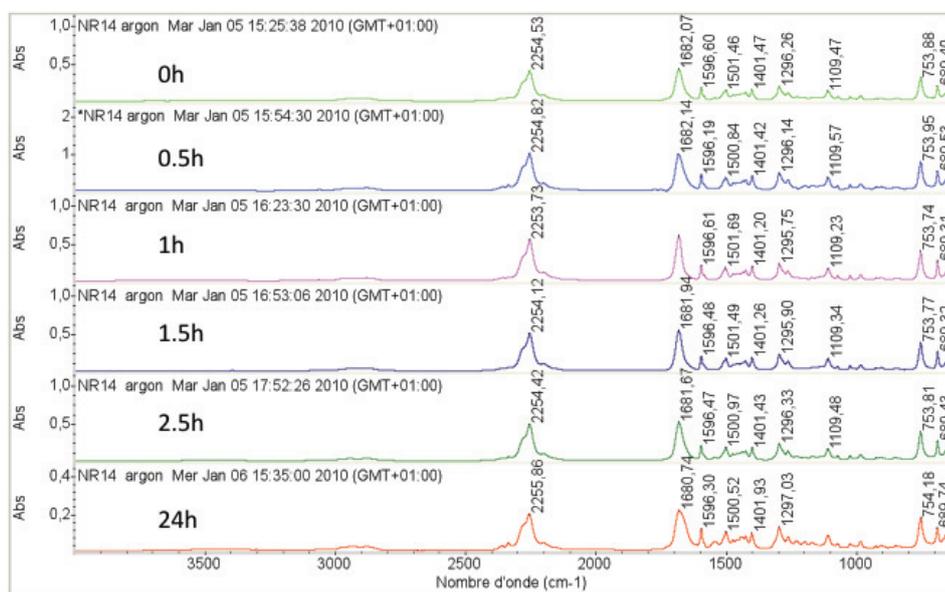


Figure 10 : IR du milieu refroidi sous Argon 24 heures après la réaction

Les isocyanates en présence de NMP trimérisent après arrêt du chauffage en quelques heures lorsque le milieu réactionnel est refroidi à l'air. La trimérisation est d'autant plus rapide que le mélange a été chauffé à une température élevée.

IR *in situ*

Dans les conditions de température utilisées par IVA, la synthèse entre un mélange équimolaire de NMP et de phénylisocyanate a été réalisée. La réaction a été suivie par analyse IR *in situ*.

Les figures suivantes montrent les bandes d'absorption de l'isocyanate et de la NMP. Comme nous pouvons le constater l'isocyanate réagit en présence de NMP.

On observe la diminution de la bande isocyanate en très faible proportion en début de synthèse. A partir d'une température supérieure à 120°C, la diminution se fait de manière très importante. En ce qui concerne la NMP, la diminution de la bande C=O est moins importante. Les produits obtenus sont principalement composés de plusieurs molécules d'isocyanate, ce qui est confirmé par l'analyse par spectrométrie de masse présentée précédemment.

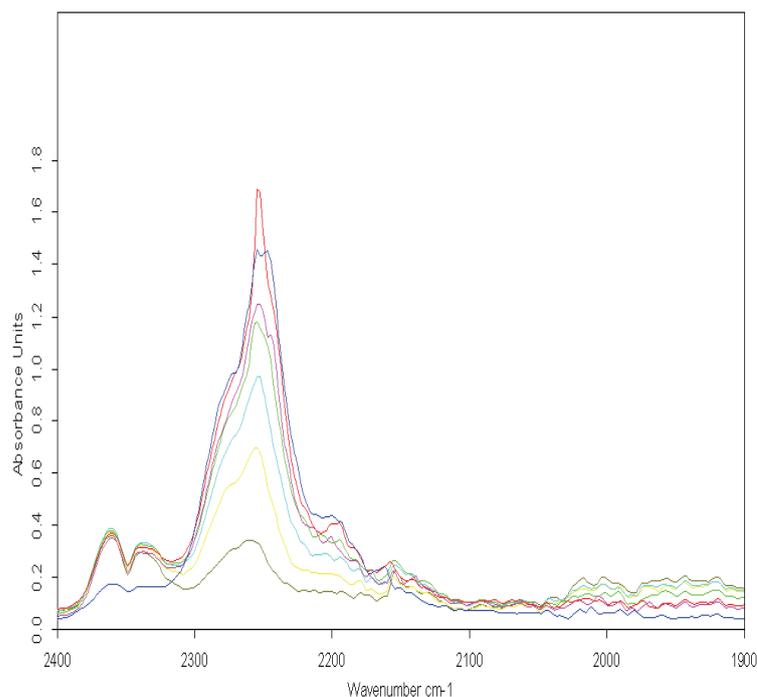


Figure 11 : Suivi IR *in situ* de la bande isocyanate

Conclusions:

A partir des analyses RMN et IR, nous avons pu montrer que la NMP réagissait avec les isocyanates. Dans la synthèse, la NMP n'a pas uniquement un rôle de solvant mais peut également jouer un rôle de catalyseur dans les réactions de formation d'isocyanurate. Les produits formés se font en général à des températures supérieures à 90°C mais il ne faut pas oublier que dans le milieu réactionnel de synthèse de PAI sont présents des acides carboxyliques et les anhydrides d'acide. Ces derniers réagissent plus rapidement avec les isocyanates que la NMP et à des températures moins élevées. De cette étude, nous pouvons dire qu'en plus du rôle de solvant, la NMP peut jouer un rôle de catalyseur de trimérisation des isocyanates, mais les dégradations mises en évidence par Richter *et al.* ne devraient pas être observées.

II - 2. Étude de la réactivité entre le phénylisocyanate et les acides carboxyliques

II - 2 - 1. Réactivité entre le phénylisocyanate et l'acide formique

Nous avons placé à température ambiante un mélange équimolaire d'acide formique et de phénylisocyanate en solution dans la NMP. Un dégagement gazeux s'est formé quasi immédiatement. La réaction a été suivie par IR *in situ*. Au bout de 20 minutes de réaction, la bande de vibration de l'isocyanate a disparu.

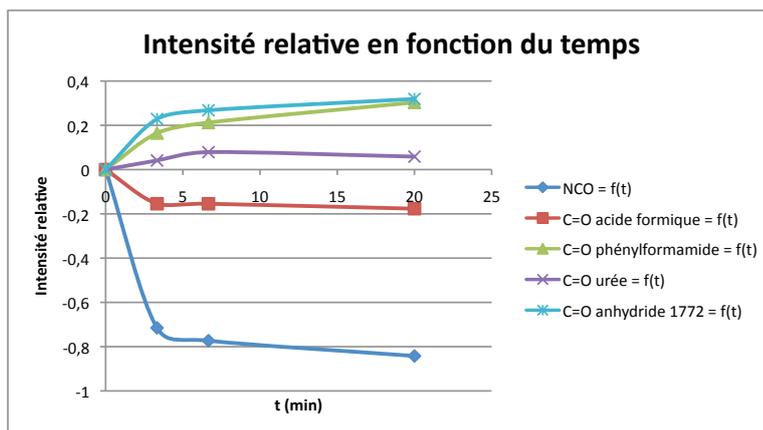


Figure 12 : Intensité relative des bandes de vibration des réactifs de départ et des produits formés en fonction du temps

L'étude montre que la réaction entre l'isocyanate et l'acide formique permet d'obtenir différents composés. En plus du phénylformamide, sont formés de la diphenylurée et de l'anhydride mixte.

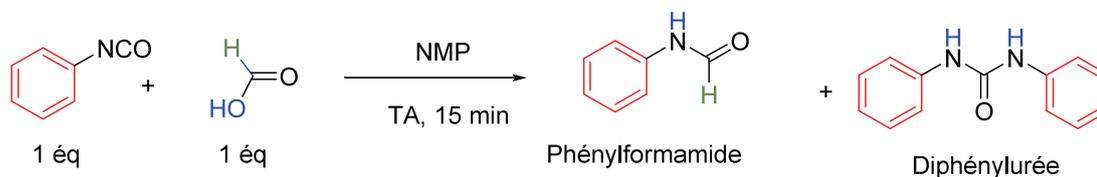
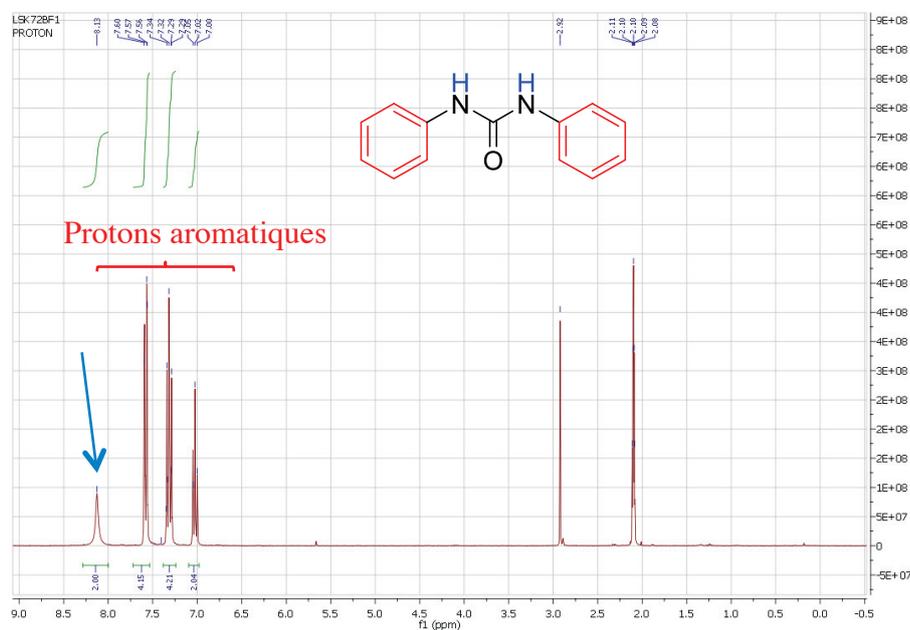


Schéma 58 : Formation de la diphenylurée et du phénylformamide



sodée. En cours de synthèse, la chaux sodée s'est troublée confirmant le dégagement du dioxyde de carbone. En IR, la bande caractéristique du dioxyde de carbone est observée.

L'acide formique en présence de phénylisocyanate permet d'obtenir à température ambiante de l'urée et de l'amide. Cette réaction n'est pas réversible car il se libère du dioxyde de carbone durant la synthèse.

II - 2 - 2. Réactivité entre le phénylisocyanate et l'acide téréphtalique

Nous avons réalisé l'étude de la réactivité entre deux équivalents de phénylisocyanate avec un équivalent d'acide téréphtalique dans la NMP dans les conditions de synthèse d'IVA. La réaction a été suivie par IR *in situ*. La référence de l'analyse était l'air et les mesures ont été effectuées toutes les 5 minutes.

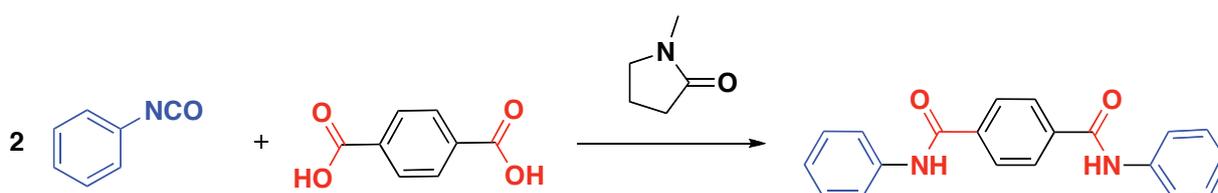


Schéma 61 : Réactions entre le phénylisocyanate et l'acide téréphtalique

Après 4 heures de réaction, le mélange réactionnel a été refroidi. Dans le milieu réactionnel en plus du diamide formé, sont présents l'urée et l'acide téréphtalique de départ. Il ne reste plus d'isocyanate. L'isocyanate réagit avec l'acide téréphtalique pour conduire à la formation du diamide. Ces résultats ont été confirmés par analyse RMN.

En se plaçant dans des conditions équimolaires au bout de 4 heures de réaction, il n'y a plus d'isocyanate dans le milieu mais il reste de l'acide carboxylique. L'isocyanate a permis de former de l'urée également.

Le suivi IR *in situ* nous permet de mieux comprendre le mécanisme de formation des produits. Deux heures après le début de la réaction, il n'y a quasiment plus d'isocyanate dans le milieu réactionnel. Il se forme de l'amide majoritairement et de l'urée, et de l'acide carboxylique. Le mécanisme de formation de l'amide se fait après la formation de l'anhydride carbamique mixte, qui peut conduire soit à la formation de l'urée et de l'anhydride mixte qui par hydrolyse permet d'obtenir de l'acide, soit à la formation directe de l'amide.

L'étude cinétique de la réaction entre le phénylisocyanate et l'acide téréphtalique dans la NMP montre que l'isocyanate réagit avec l'acide téréphtalique pour conduire à la formation de l'amide et de l'urée. Il est intéressant de noter que l'acide carboxylique se comporte comme étant à la fois

réactif et produit. L'urée semble être un intermédiaire de synthèse car elle se forme et réagit également dans le milieu réactionnel.

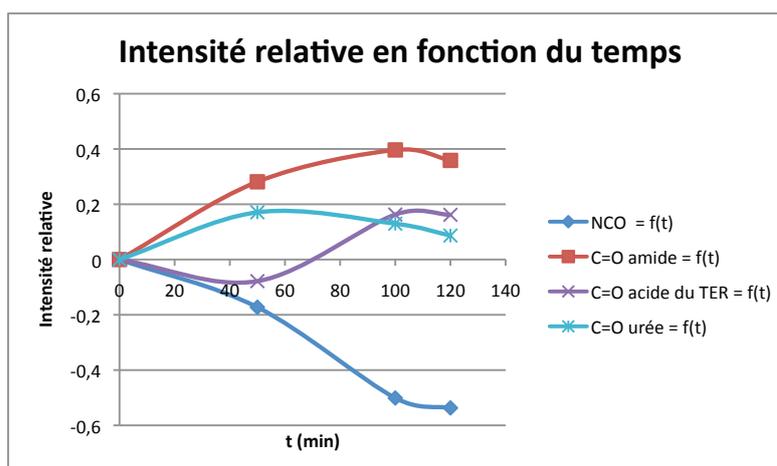


Schéma 62 : Intensité relative des bandes de vibration en fonction du temps

II - 3. Étude de la réactivité entre le phénylisocyanate et l'anhydride d'acide

Nous avons réalisé l'étude de la réactivité entre deux équivalents de phénylisocyanate et un équivalent d'anhydride trimellitique dans la NMP dans les conditions de synthèse d'IVA.

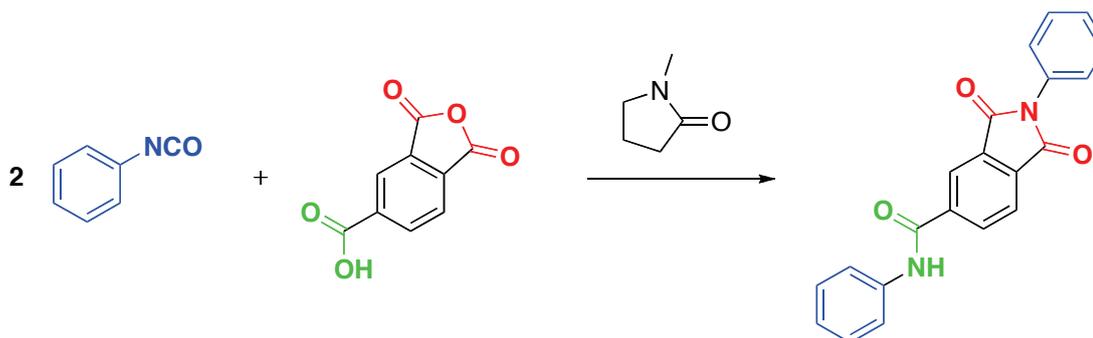


Schéma 63 : Formation de l'imide amide

La réaction a été suivie par analyse IR *in situ*. La référence de l'analyse était l'air. Les mesures ont été effectuées toutes les 5 minutes.

Le schéma suivant consiste en une extrapolation des mesures IR *in situ*. Nous avons voulu suivre l'étude cinétique de la réaction. En fixant une absorbance donnée, nous avons tracé l'intensité relative en fonction du temps. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux bandes d'absorption de l'isocyanate, des groupements carbonyles des fonctions imide et amide.

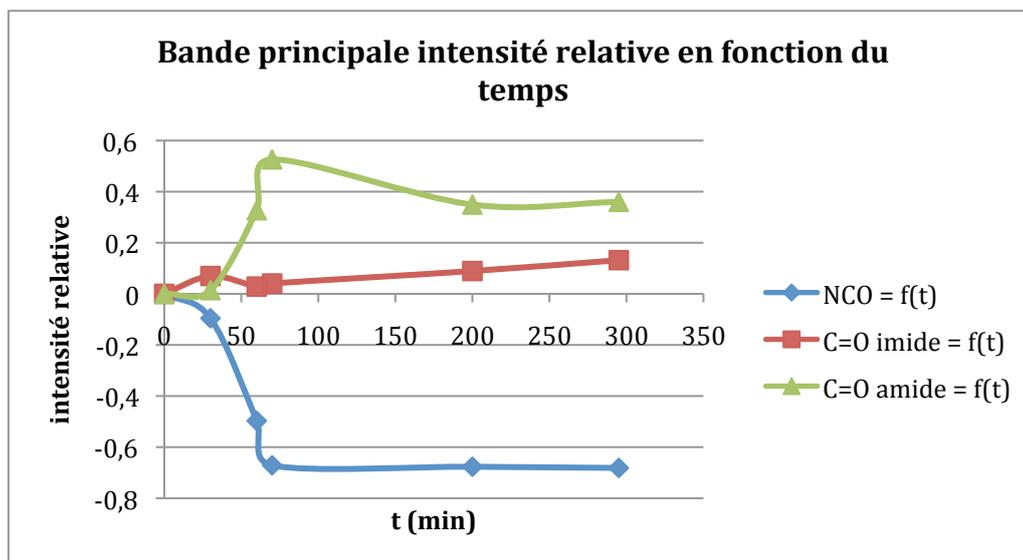


Schéma 64 : Suivi cinétique de l'évolution de la réaction entre le phénylisocyanate et l'anhydride trimellitique

Nous pouvons tirer différentes conclusions de ce schéma.

Tout d'abord nous pouvons répondre à cette question : de l'anhydride et de l'acide carboxylique, lequel réagit en premier ? Lorsqu'on regarde les 30 premières minutes de synthèse, on constate que la constante de vitesse de formation de l'amide est nulle.

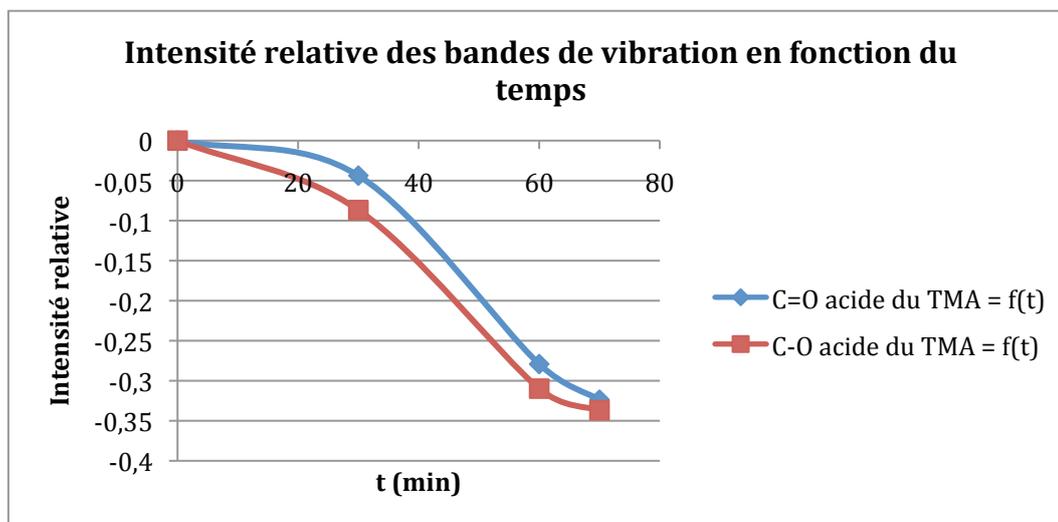


Schéma 65 : Intensité relative de l'acide carboxylique du TMA en fonction du temps

Toutefois, lorsqu'on étudie la réactivité de l'acide du TMA, on constate qu'au bout des 30 premières minutes, l'acide carboxylique du TMA est consommé. Il est difficile de dire laquelle des deux fonctions (acide carboxylique et anhydride d'acide) réagit en premier avec le phénylisocyanate. Nous pouvons toutefois affirmer que l'imide se forme en premier dans le milieu réactionnel. Comme l'amide n'est pas formé bien que l'acide carboxylique soit consommé, la première étape de synthèse

serait donc probablement la formation de l'anhydride carbamique mixte comme décrit dans la littérature.

Au bout de 70 minutes de synthèse (la température se situe entre 100 et 120°C), tout l'isocyanate est consommé. Le maximum de la formation de l'amide est atteint. La formation de l'imide est stabilisée. En poussant la réaction jusqu'à 5 heures, on constate que la quantité d'amide décroît dans le milieu et qu'il se forme de l'imide au fur à mesure de la réaction. Comment pourrait-on expliquer la formation de l'imide alors il n'y a plus d'isocyanate dans le milieu réactionnel ?

Les analyses RMN effectuées après 5 heures de réaction révèlent que dans le milieu réactionnel se forme également de l'urée. Dans la littérature, il semblerait que l'urée puisse réagir avec des anhydrides d'acide ou des acides carboxyliques pour conduire à la formation d'imide ou d'amide³⁴. Ces réactions pourraient en partie expliquer la formation de l'imide lorsqu'il n'y a plus d'isocyanate.

Conclusions :

- L'étude de la réactivité entre le phénylisocyanate et la NMP a montré que la NMP réagissait avec le phénylisocyanate à des températures supérieures à 90°C pour conduire à la formation de différentes espèces dans les conditions de synthèse de IVA. En faisant la réaction entre un équivalent de NMP et un équivalent de phénylisocyanate en utilisant la rampe de température de IVA, il s'est avéré qu'au delà de 120°C se formaient plusieurs espèces qui sont retrouvées dans le mécanisme proposé par Richter *et al.*³⁰ D'autre part, nous avons pu montrer que la NMP jouait le rôle de **catalyseur** dans la trimérisation des isocyanates.
- Nos études montrent qu'il y a réaction entre l'acide formique et le phénylisocyanate pour conduire à la formation de la diphénylurée et du phénylformamide. La réaction a lieu à température ambiante et lors de cette dernière, on observe un dégagement gazeux de dioxyde de carbone.
- On observe une réactivité entre l'isocyanate et l'anhydride d'acide ou l'acide carboxylique. Ces réactions sont très bien décrites dans la littérature. Dans les deux cas, l'urée est formée dans le milieu réactionnel.

³⁴ Naegeli, C.; Tyabji, A. *Helv. Chim. Acta* **1934**, *17*, 931–957.

³⁰ Richter, R.; Ulrich, H. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2614–2617.

III. Synthèse du polyamide-imide dans la N-méthylpyrrolidone par suivi IR *in situ* : « empreinte digitale » du polyamide-imide, son mécanisme de formation

III - 1. Synthèse du polyamide-imide dans la NMP par suivi IR *in situ*

La synthèse du polyamide-imide dans la NMP se fait selon la rampe de température de l'entreprise IVA (données confidentielles).

Comme la synthèse est suivie par mesure de la viscosité au tube uF, lorsque la viscosité voulue est atteinte, la réaction est arrêtée.

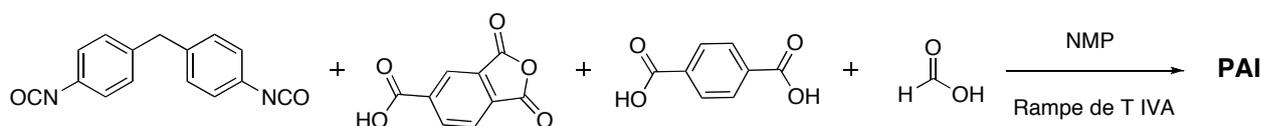
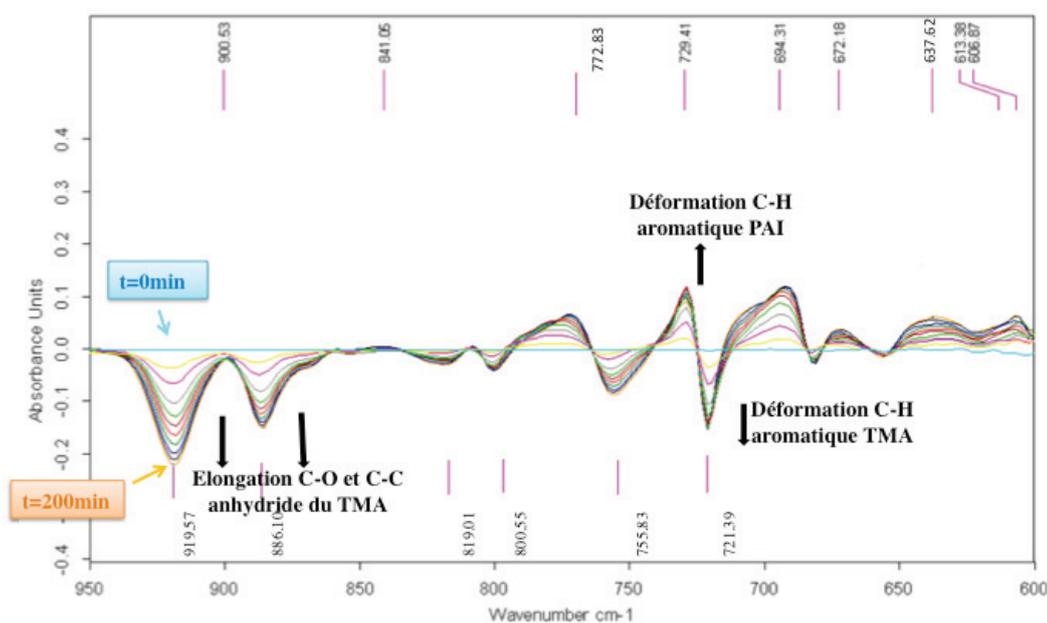


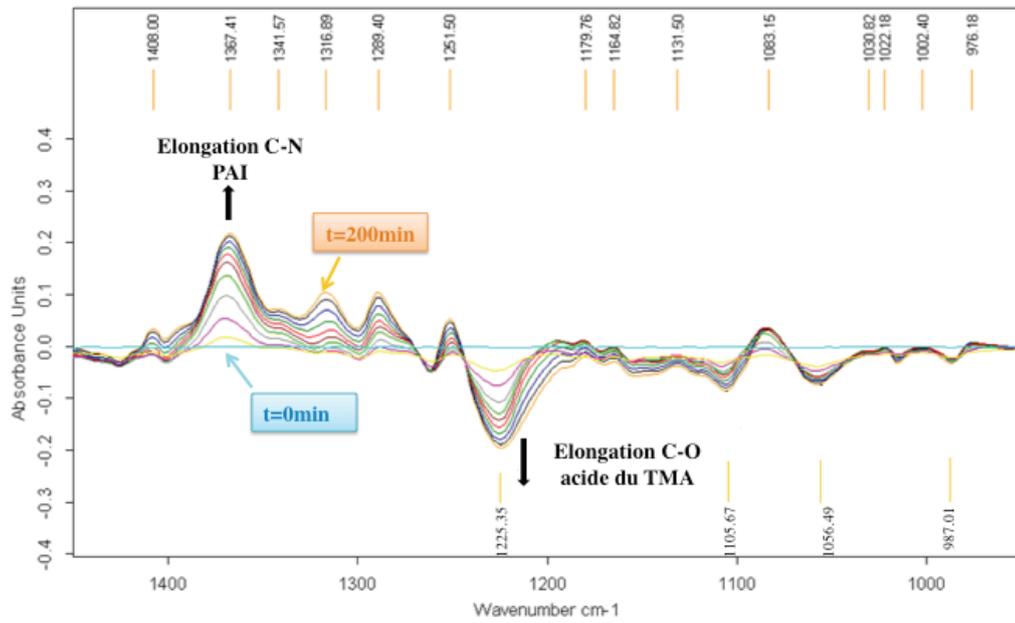
Schéma 66 : Synthèse de PAI dans la NMP

La réaction est suivie par analyse IR *in situ*. Les schémas suivants montrent les spectres IR obtenus après la synthèse du PAI dans la NMP. A partir des tables IR des « building-blocks » que nous avons établies, les vibrations des différentes fonctions du PAI ont pu être identifiées.

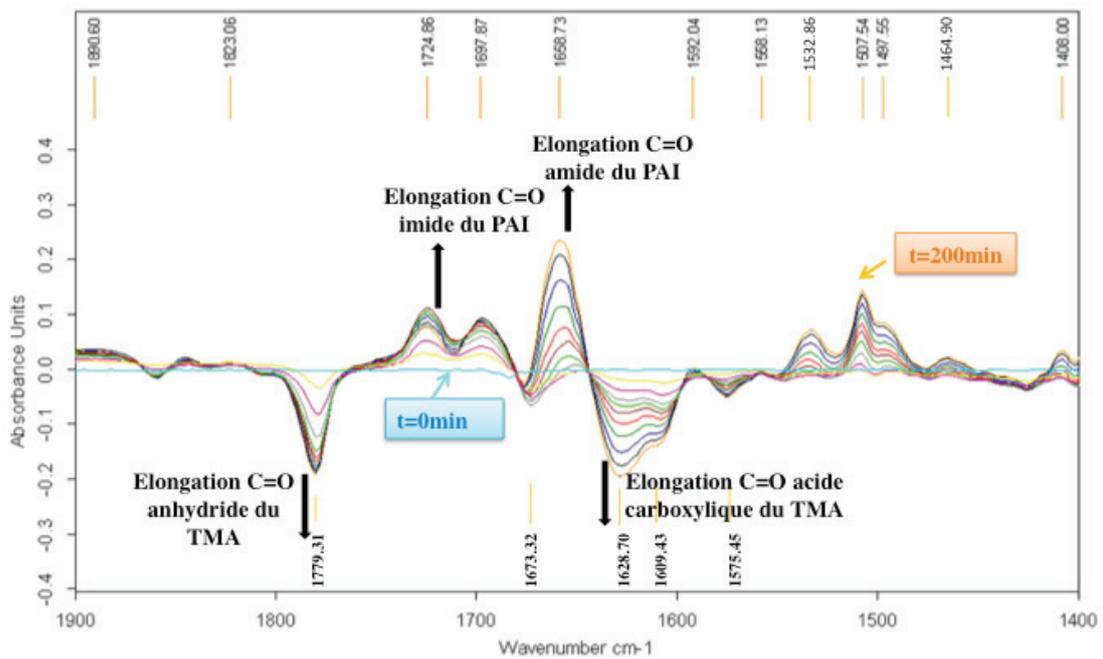
Dans la zone de 600 à 950 cm^{-1} , les élongations correspondant aux bandes cycliques du TMA diminuent progressivement durant la synthèse, avant apparition d'une bande de déformation C-H aromatique du PAI.

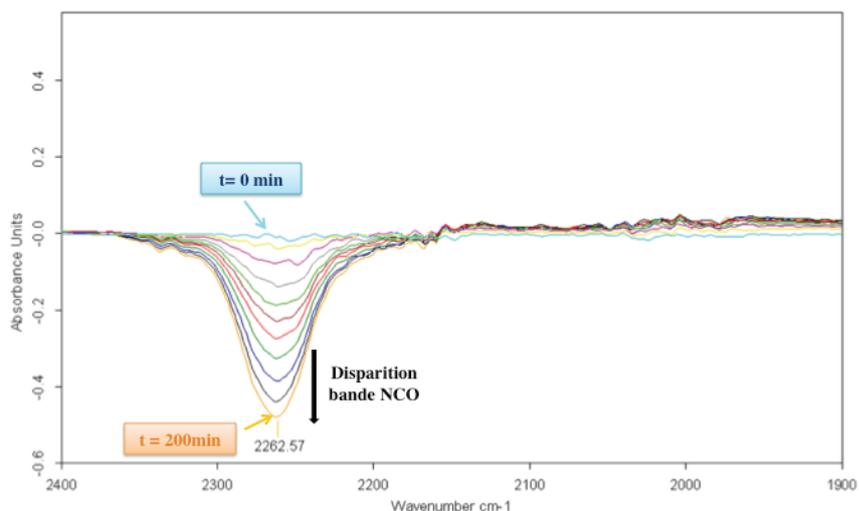
Entre 950 et 1450 cm^{-1} , l'élongation C-O correspondant à l'acide du TMA est consommée pendant la synthèse. Correlativement, on observe la formation d'une élongation C-N aux alentours de 1367 cm^{-1} .





Entre 1400 et 1900 cm⁻¹, on observe l'apparition des bandes C=O des amides et des imides et la disparition des bandes C=O acide carboxylique et anhydride du TMA.





La bande isocyanate disparaît assez rapidement du milieu réactionnel après 200 minutes. Cependant, dans le milieu réactionnel, il reste de l'acide carboxylique (excès d'acide carboxylique dans le milieu).

La table suivante récapitule les bandes caractéristiques du PAI.

Bandes IR	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	
Déformation C-H aromatique TMA	721	Disparition
Déformation C-H aromatique PAI	729	Apparition
Élongation C-O et C-C anhydride du TMA	886 et 919	Disparition
Élongation C-O acide du TMA	1225	Disparition
Élongation C-N PAI	1367	Apparition
Élongation C=O acide TMA	1628	Disparition
Élongation C=O amide PAI	1658	Apparition
Élongation C=O imide PAI	1724 et 1779	Apparition
Élongation C=O anhydride du TMA	1779 et 1850	Disparition
Élongation NCO isocyanate	2262	Disparition

Tableau 6 : Table caractéristiques des bandes IR du PAI

Comme pour l'étude de la réactivité entre l'isocyanate et la NMP, nous avons réalisé une étude de la synthèse du PAI sous Argon et à l'air dans le but de voir si nous observons une différence en terme de proportion des produits finaux ou si nous obtenions des sous-produits. Dans les deux cas, la NMP a été distillée avant utilisation. Mis à part l'inertage dans un des deux cas, le protocole de synthèse est le même et la réaction est suivie par IR *in situ*.

PAI synthétisé sous Argon vs PAI synthétisé à l'air

Le graphe suivant montre l'étude cinétique de la réaction. Nous avons corrélé les résultats obtenus en IR *in situ* et avons suivi l'intensité des bandes qui nous intéressaient en fonction du temps.

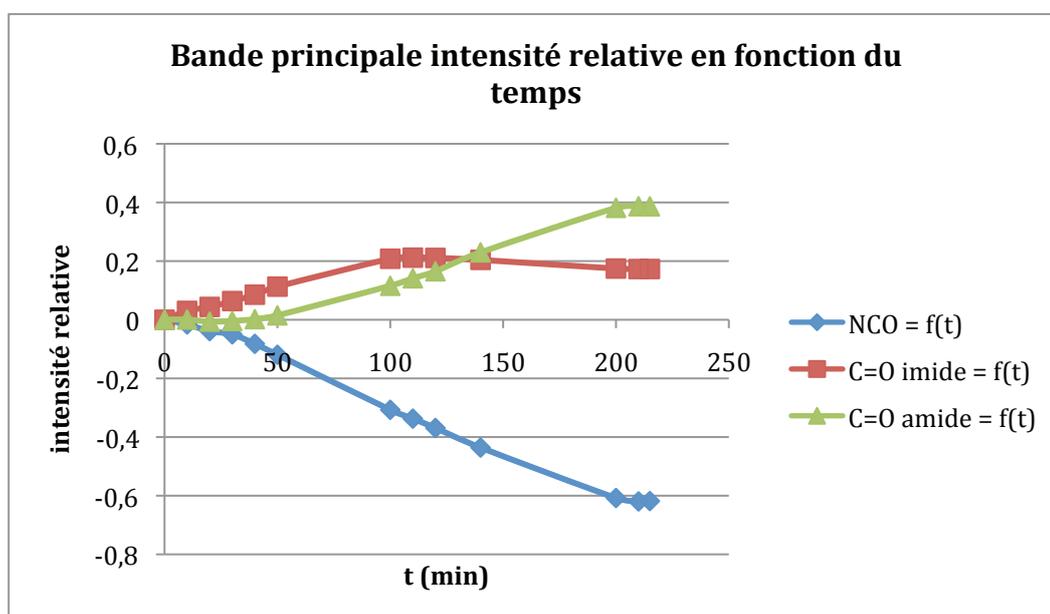


Schéma 67 : Synthèse de PAI dans la NMP synthétisé sous Argon

On constate que l'isocyanate réagit avec l'anhydride trimellitique pour conduire à la formation de l'amide et de l'imide. S'il se forme de l'urée dans la réaction, en IR on ne voit pas sa bande caractéristique. La réaction semble être quantitative sous Argon. En fonction des acides carboxyliques présents dans le milieu et de l'anhydride d'acide, les proportions d'amides et d'imides sont respectivement 66% et 34% environ.

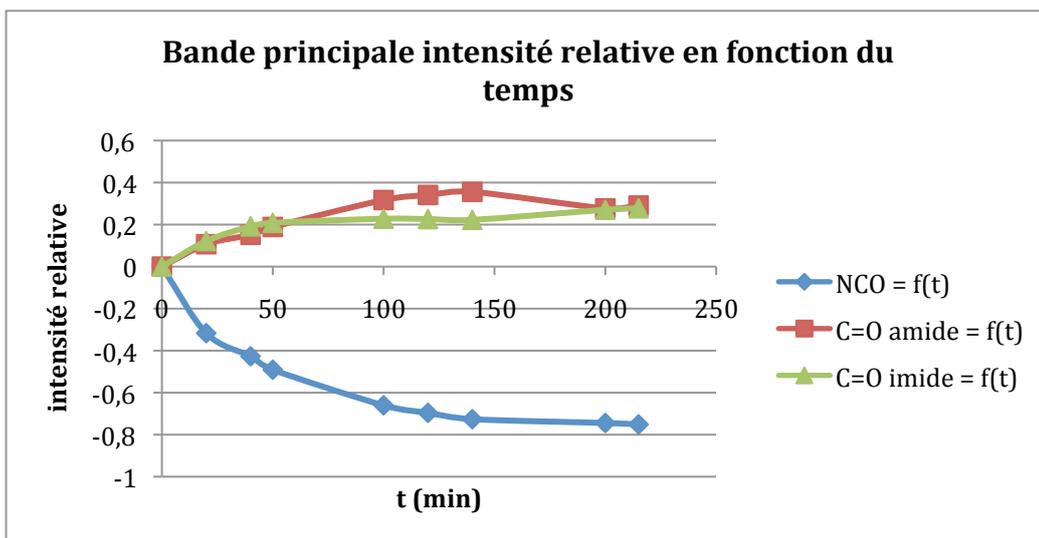


Schéma 68 : Synthèse de PAI dans la NMP synthétisé à l'air

Les proportions d'amide et imides sont différentes. La réaction ne semble pas être quantitative pour former les produits désirés. Il se forme probablement des sous-produits.

Conclusions :

La table détaillée des bandes IR caractéristiques de la synthèse d'un PAI a été établie.

La réaction de synthèse du PAI semble être quantitative lorsqu'elle est réalisée sous Argon. Celle synthétisée à l'air semble être moins sélective mais conduit à la formation des produits attendus.

III - 2. Mécanisme général de formation du polyamide-imide

Le PAI synthétisé dans la NMP a une structure irrégulière avec un enchaînement des fonctions amide et imide aléatoires. Afin de mieux connaître la structure du polymère, en plus des analyses IR des « authentiques » qu'on retrouve dans la structure du PAI, le rapport amide et amide a été calculé à partir des analyses RMN ^1H du PAI dans le DMSO. Comme l'a expliqué Sintès-Zydowicz *et al.*⁵, les protons du groupe méthylène du MDI sont sensibles à la nature des fonctions voisines et leurs déplacements chimiques varient selon qu'ils sont entourés de deux fonctions imides (II), deux fonctions amides (AA), d'une fonction amide et imide (AI), urée et amide (UA), urée et urée (UU).

5 (a) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T. *Macromol. Chem. Phys* **1996**, 1232, 1217–1232.

(b) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T.; Dubois, J.; Michaud, P. *Macromol. Chem. Phys* **1997**, 198, 2017–2026.

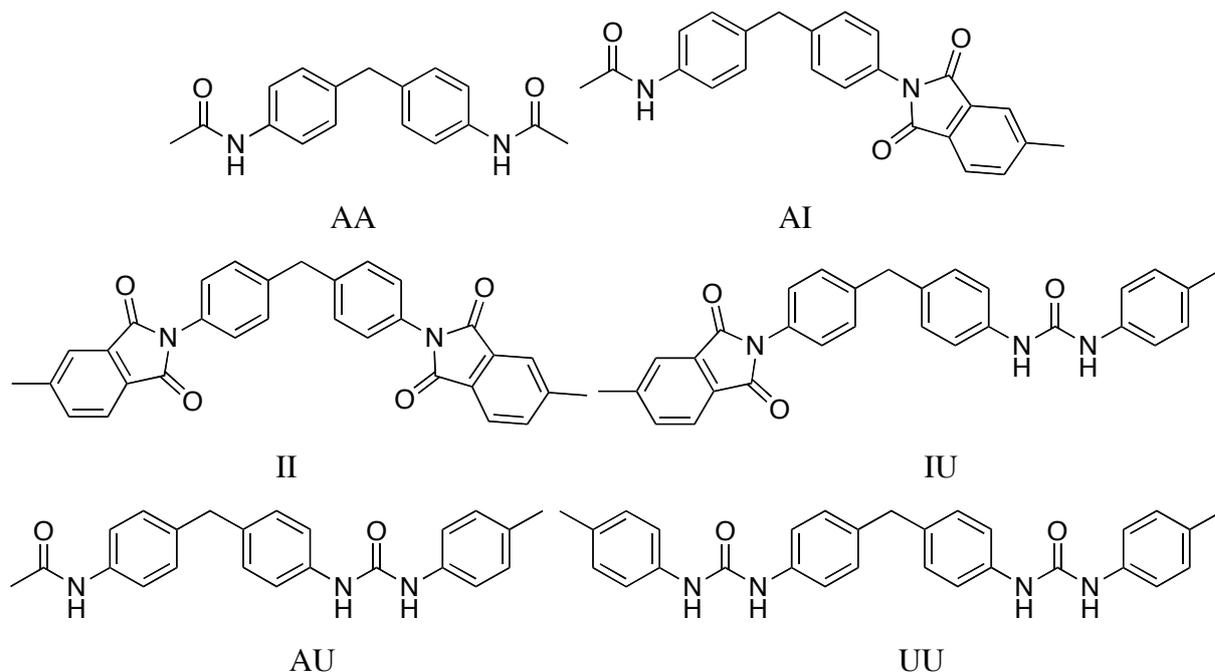


Figure 15 : Représentation des enchaînements des fonctions amide, imide et urée

La figure suivante représente le spectre RMN ^1H de la solution de PAI dans le DMSO- d_6 . D'après les travaux de Sintès-Zydowicz *et al.*⁵, les signaux relatifs aux enchaînements AA, II, AI, AU et UU sont respectivement, 3,91 - 3,94, 4,11, 4,01 - 4,03, 3,88 et 3,82 ppm.

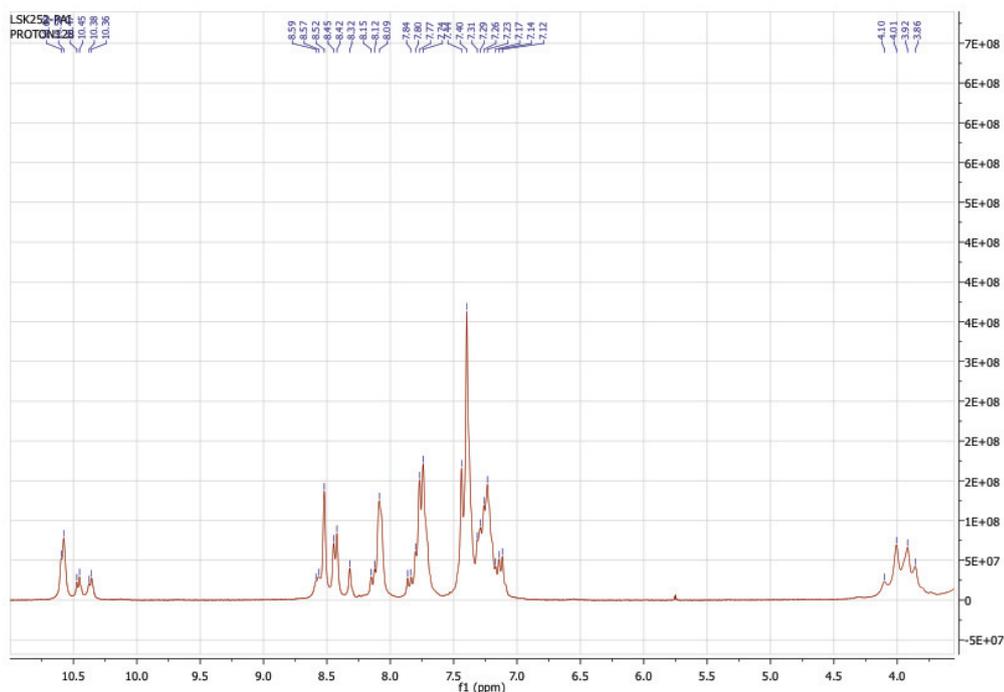


Figure 16 : RMN ^1H de la solution de PAI dans le DMSO- d_6

⁵ (a) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T. *Macromol. Chem. Phys* **1996**, 1232, 1217–1232.

(b) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T.; Dubois, J.; Michaud, P. *Macromol. Chem. Phys* **1997**, 198, 2017–2026.

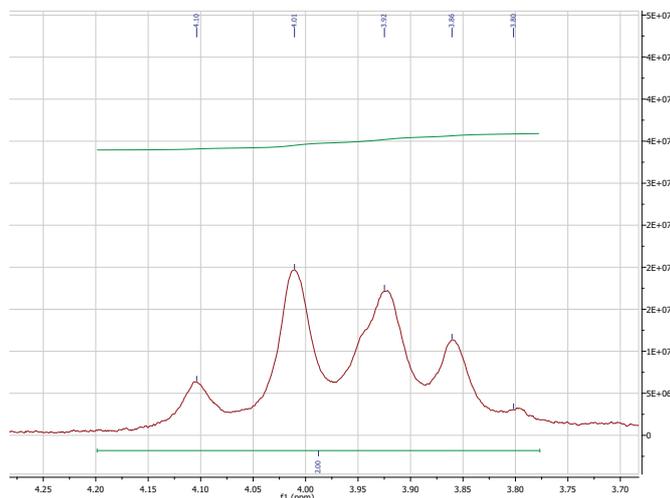


Figure 17 : Zoom sur la zone aliphatique du spectre RMN ^1H de la solution de PAI dans le DMSO- d_6

En faisant un zoom sur la zone correspondant aux protons méthyléniques, on constate dans notre synthèse de polyamide-imide que nous avons des enchaînements imide-imide (4,10 ppm), amide-imide (4,01 ppm), amide-amide (3,92 ppm), amide-urée (3,86 ppm) et urée-urée (3,8 ppm) dans la microstructure de notre polymère.

Type d'enchaînement	δ (CH_2) (ppm)	
	Littérature	expérimental
AA	3,91-3,94	3,92
II	4,11	4,10
AI	4,01-4,03	4,01
UU	3,82	3,80
AU	3,88	3,86

Tableau 7 : Déplacements chimiques ^1H des protons méthylène en fonction des enchaînements

Dans notre structure de PAI, en plus des enchaînements amide-imide, amide-amide et imide-imide, nous avons également des enchaînements urée-urée et amide-urée.

Mécanisme proposé :

Au vu de l'étude cinétique présentée précédemment et de l'analyse RMN ^1H du PAI en solution, plusieurs mécanismes sont possibles pour la formation des amides et des imides. La formation de l'urée est plausible. Notre étude de synthèse à partir d'un suivi IR *in situ*, nous a permis de comprendre la cinétique de la réaction. L'isocyanate disparaît très tôt du milieu réactionnel. Sa

réaction avec les acides carboxyliques et l'anhydride d'acide conduit respectivement à la formation des amides et des imides. Il se forme comme intermédiaires de synthèse des urées qui peuvent de nouveau réagir avec les espèces présentes pour former des amides et imides. Cependant dans nos conditions de synthèse, d'après l'analyse RMN ^1H , l'urée est présente dans notre PAI. En effet, on observe les enchaînements AU et UU.

La formation de l'amide peut être obtenue par réaction entre l'amine et l'anhydride carbamique mixte. La décarboxylation de l'anhydride carbamique mixte conduit également à la formation de l'amide.

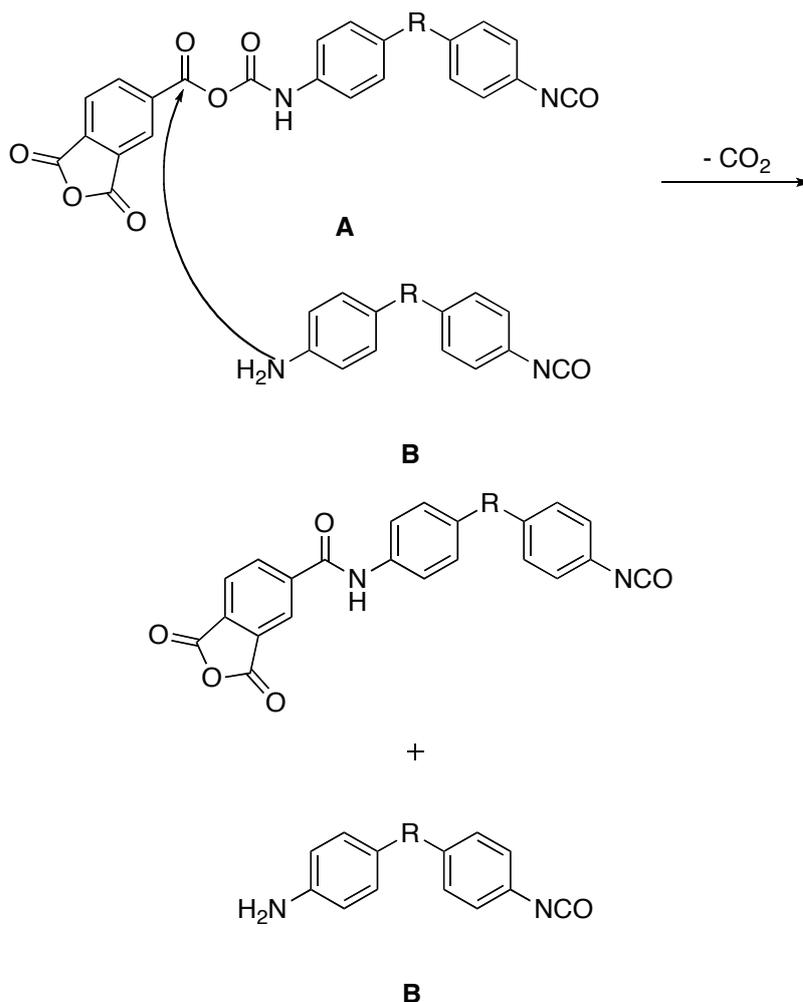


Schéma 69 : Formation de l'amide

Le schéma mécanistique de formation du PAI est analogue à celui décrite dans la partie bibliographique (Schéma 16).

IV. Synthèse du polyamide-imide dans de nouveaux solvants

Différentes familles de solvants ont été testées dans le but de substituer la NMP dans la synthèse du PAI. Les solvants utilisés étaient des solvants commerciaux ou ceux fournis par des entreprises telles que Rhodia, Galactic, Taminco, qui ont collaboré avec nous sur le projet.

Nous avons regroupé tous les tests de synthèse de PAI par famille de solvant. Avant de présenter toutes ces familles, il est important de rappeler le cahier des charges à suivre pour substituer la NMP.

Le(s) mélange(s) de solvant(s) utilisés pour remplacer la NMP devront :

- Ne pas être impliqué(s) dans la réaction de polymérisation,
- Solubiliser le polymère,
- Avoir une température d'ébullition assez proche de la NMP (comme nous l'avons expliqué précédemment les synthèses de polymérisation se font à des températures élevées et l'émaillage du polymère sur la bobine de cuivre aussi),
- Être non toxique,
- Avoir un coût assez proche de celui de la NMP.

Nous nous sommes intéressés à ces différentes familles pour réaliser la synthèse du PAI dans de nouveaux solvants.

IV - 1. Famille des urées

Nous avons réalisé la synthèse de PAI dans les solvants tels que la DMEU, la DMPU et la TMU.

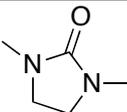
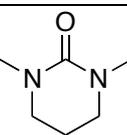
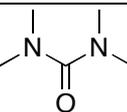
Nom du solvant	Structure du solvant	Synthèse de PAI dans 100% du solvant
DMEU		PAI limpide
DMPU		PAI limpide
TMU		Précipitation du polymère

Tableau 8 : Récapitulation de synthèse de PAI dans la famille de solvants urées

La synthèse a été réalisée dans les conditions de synthèse de IVA.

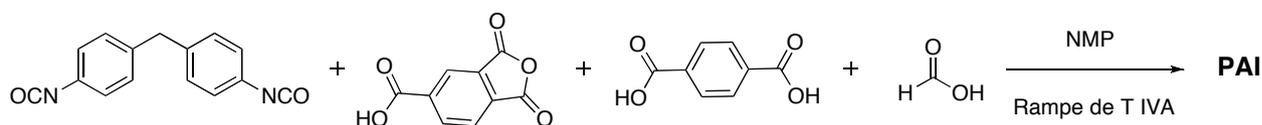


Schéma 70 : Synthèse de PAI dans différents solvants

Excepté pour la synthèse du PAI dans la TMU où le polymère a précipité en cours de synthèse, dans les autres cas, en fin de synthèse, nous obtenons un vernis limpide. L'analyse IR a permis de confirmer que les polymères obtenus dans les deux cas étaient du PAI.

Ces premières synthèses étaient réalisées à l'échelle de 20 grammes. Nous avons réalisé la synthèse du PAI dans la DMEU à l'échelle de 2200 grammes. En comparant cette synthèse à celle réalisée dans la NMP, nous avons constaté que pour atteindre la viscosité désirée à savoir 450 +/- 20 cSt, il a fallu augmenter la durée de la réaction de **6 heures** (NMP) à **10 heures** (DMEU).

Nous avons entièrement caractérisé le polymère dans la DMEU afin de comparer ses propriétés avec celles du PAI synthétisé dans la NMP. L'analyse GPC des deux échantillons a été réalisée. La masse moléculaire (M_w) du PAI dans la NMP est de $11784 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que celle du PAI dans la DMEU est de $12319 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sagnier *et al.*⁴⁵ ont montré que la microstructure du PAI synthétisé dans la DMEU est similaire à celle du PAI synthétisé dans la NMP. Le tableau suivant détaille les résultats de viscosité, d'extrait sec et l'aspect du polymère obtenus après la synthèse du PAI dans la DMEU et compare ces résultats à ceux obtenus dans la NMP.

	Normes (NMP)	valeur obtenue (DMEU)
Extrait sec théorique	30,7%	30,7%
Normes Extrait sec (1 g, 1 h, 180°C) (+0.5g NMP)	34-36%	35,7%
Viscosité ($\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$)	1700-2500	2850
Aspect	limpide	limpide

Tableau 9 : Résultats de la synthèse du PAI dans la DMEU vs PAI dans la NMP

On constate que la réaction a été arrêtée hors normes. Le polymère a cependant été émaillé sur une bobine de cuivre. Malgré les résultats prometteurs de cette étude, ce solvant serait CMR. L'étude a donc été abandonnée.

⁴⁵ Manaud-Tussot, C.; Sagnier, C.; Pham, Q. T. *Macromol. Chem. Phys* **2001**, *202*, 1060–1070.

IV - 2. Famille des solvants soufrés

Nous avons réalisé la synthèse de PAI dans le sulfolane, la diméthylsulfone, le méthanesulfonamide et dans le DMSO.

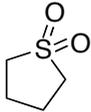
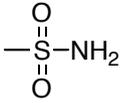
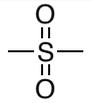
Nom du solvant	Structure du solvant	Synthèse du PAI dans 100% du solvant
Sulfolane		Précipitation
Sulfolane (63%) + NMP (37%)	/	Limpide
Méthanesulfonamide		Précipitation
Diméthylsulfone		Précipitation
DMSO		Réaction avec les réactifs de départ

Tableau 10 : Récapitulation des synthèses de PAI dans la famille de solvants soufrés

En utilisant le sulfolane comme solvant, nous n'obtenons pas un polymère limpide. En revanche, un mélange de sulfolane et de NMP permet d'obtenir un polymère limpide mais le taux de NMP présent dans la synthèse reste très élevé.

Dans la littérature, Barnard *et al.*²⁷ ont montré qu'en utilisant du DMSO anhydre comme solvant, il est possible d'obtenir des amides par réaction entre un isocyanate et l'acide carboxylique.

Le DMSO solubilise le PAI. Ainsi nous nous sommes intéressés à son utilisation dans sa synthèse. Au préalable, nous avons distillé le DMSO sur l'hydrure de calcium et la synthèse a été réalisée sous Argon. Mis à part le fait que la réaction soit sous Argon, les conditions de synthèse étaient les mêmes que celles utilisées précédemment.

²⁷ Barnard, D.; Loadman, M. J.; Pepper, B. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 2843–2844.

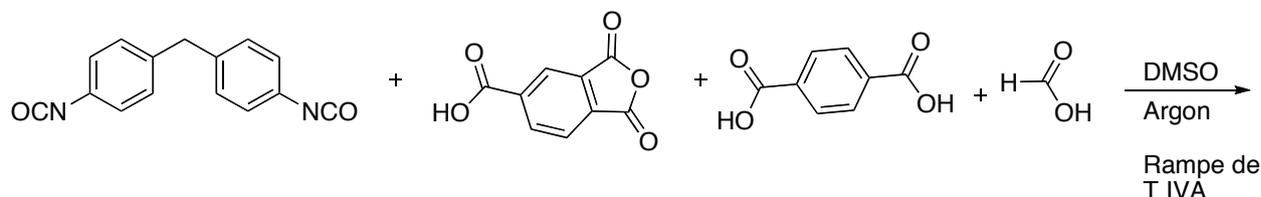


Schéma 71 : Synthèse de PAI dans le DMSO

Lorsque tous les réactifs ont été introduits, nous avons observé un fort dégagement gazeux qui s'est atténué au cours de la synthèse. Après 90 minutes de réaction, à $T = 120^{\circ}\text{C}$, nous avons arrêté la réaction. La solution précipite et une odeur caractéristique du thioéther se dégage du milieu. Malgré toutes les précautions prises lors de la synthèse, il semblerait que le DMSO réagisse avec l'isocyanate en présence d'acide carboxylique. Le DMSO ne permet pas d'obtenir le PAI, c'est un solvant réactif. Ces résultats sont en accord avec les propositions mécanistiques de Sorenson et Carleton^{25,26}.

Pour éviter que le DMSO ne réagisse avec l'isocyanate, nous avons envisagé de bloquer l'isocyanate en introduisant dans le milieu réactionnel une base. L'imidazole a été introduit afin de permettre la dimérisation de l'isocyanate.

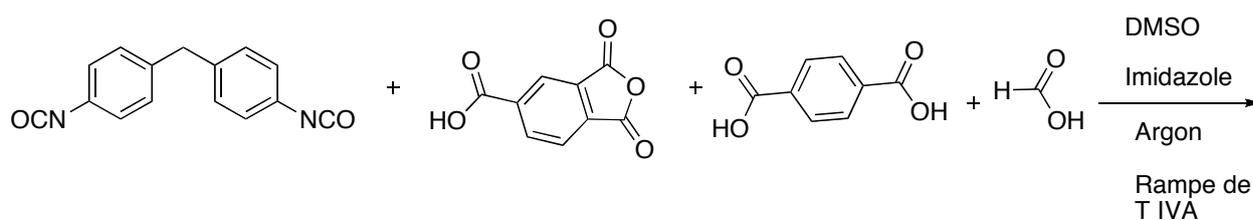


Schéma 72 : Synthèse de PAI dans le DMSO en présence d'imidazole

L'imidazole permet la dimérisation de l'isocyanate en uretdione, mais sa présence ne permet pas d'obtenir un PAI.

L'addition du DMSO sur les fonctions isocyanates est instantanée et s'opère à température ambiante.

La décarboxylation des produits obtenus conduisant à la formation d'amine est aussi très rapide.

Par comparaison avec les spectres IR dans la NMP, on ne voit pas les bandes caractéristiques d'un PAI. Les amides n'ont pas le temps de se former. Le DMSO est trop réactif pour permettre une synthèse de PAI. Dans le milieu réactionnel, il se forme de l'urée et des thioéthers. Les solvants soufrés ne semblent pas être de bons candidats pour substituer la NMP dans la synthèse de PAI. La méthanesulfonamide est un mauvais choix car elle possède un hydrogène labile qui pourrait réagir en présence d'isocyanate pour conduire à la formation d'urée soufré.

²⁵ Sorenson, W. R. *J. Org. Chem* **1959**, *24*, 978–980.

²⁶ Carleton, P. S.; Farrissey, W. J. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3485–3488.

IV - 3. Famille des cétones et autres

Les solvants de la famille de la cétone sont des solvants inertes vis à vis des isocyanates et ne réagissent pas avec les acides carboxyliques et les anhydrides d'acides. Nous nous sommes donc intéressés à leur utilisation dans la synthèse des PAI. L'entreprise Galactic nous a fourni la méthylisobutylcétone (MIAK). Les autres solvants que nous avons utilisés, sont des solvants commerciaux. Le tableau suivant montre les résultats obtenus lors du criblage de cette famille de solvants.

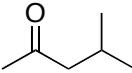
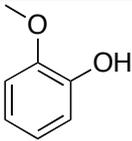
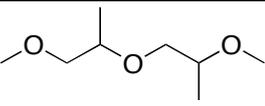
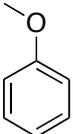
Nom du solvant	Structure du solvant	Synthèse du PAI dans 100% du solvant
MIAK		Précipitation
Guaiacol		Précipitation
DPGDME		Trouble
Anisole		Précipitation

Tableau 11 : Récapitulation des synthèses de PAI dans la famille des solvants cétones.

Ces solvants n'ont pas permis d'obtenir un polymère limpide. Les solvants de la famille des cétones ne semblent pas être des solvants susceptibles de substituer la NMP dans la synthèse de PAI.

IV - 4. Famille des amides

Les familles des solvants présentées précédemment ne semblent pas adéquates pour substituer la NMP. La NMP est un solvant de la famille des lactames. Nous nous sommes intéressés à la famille des amides aussi bien linéaires que cycliques.

IV - 4 - 1. Amides linéaires

L'entreprise Rhodia nous a fourni des échantillons de DV1016, DV1161 et le solvant Polarclean. En plus de ces solvants, nous avons testé également ceux qui nous ont été fournis par l'entreprise Taminco, le

N,N-diéthylpropionamide, le *N,N*-diméthyl-octanamide et le *N,N*-diméthyl-4-oxo-pentanamide. Le tableau suivant présente les résultats de synthèse du PAI dans ces solvants.

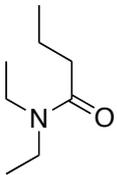
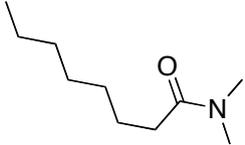
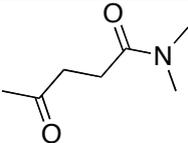
Nom du solvant	Structure du solvant	Synthèse du PAI dans 100% du solvant
<i>N,N</i> -diéthylpropionamide		Précipitation
<i>N,N</i> -diméthyl-octanamide		Précipitation
Esteramide polarclean	/	Précipitation
Esteramide polarclean + DMSO	/	Précipitation
DV1016	/	Limpide
DV1161	/	Limpide
<i>N,N</i> -diméthyl-4-oxo-pentanamide		Polymère très visqueux

Tableau 12 : Récapitulatif des synthèses de PAI dans la famille des solvants amides linéaires

Excepté les DV1016 et DV1161 (structures non communiquées) fournis par Rhodia, les autres solvants n'ont pas permis d'obtenir un PAI limpide. Le graphe suivant présente une comparaison des analyses infrarouges *in situ* des synthèses de PAI dans la NMP et dans le DV1016.

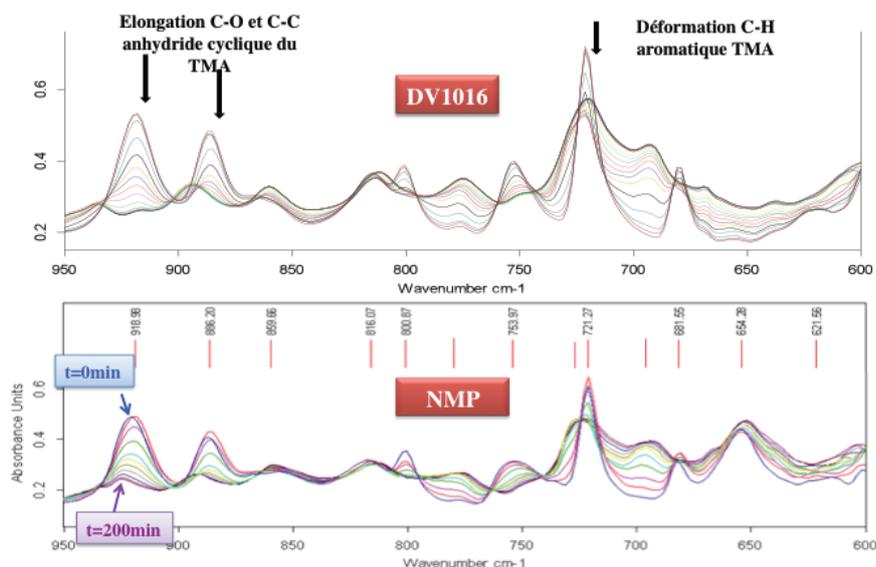


Figure 18 : IR *in situ* PAI synthétisé dans la NMP vs PAI synthétisé dans le DV1016

On observe que les deux spectres sont superposables. Le solvant DV1016 permet de synthétiser le PAI. La disparition totale de la bande isocyanate est plus rapide dans le DV1016 que dans la NMP : 120 minutes dans la NMP vs 90 minutes dans le DV1016. Toutefois, la masse moléculaire est plus faible dans le DV1016 que dans la NMP (Tableau 13).

En passant de l'échelle de 20 grammes à celle de 2200 grammes et en poussant les conditions de synthèse, lorsqu'on introduit les solvants inertes dans la synthèse du polymère, le PAI obtenu précipite au bout de 5 heures 30 minutes de réaction alors que la masse moléculaire attendue n'est pas obtenue comme nous montre le tableau suivant.

Temps de réaction (heure)	Viscosité (cSt)	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)
1h30	171	3679
2h30	540	5949
3h30	671	7067
4h30	823	7821
5h30	956	8193
6h	1058	8568
6h30	1157	8908
7h	1262	9179

Tableau 13 : Masse molaire et viscosité en fonction du temps de réaction

Ce solvant a été abandonné car il ne permettait pas d'obtenir des propriétés d'après émaillage similaires à celles dans la NMP.

Rhodia nous a fourni un autre solvant nommé le DV1161. Ce solvant a permis d'obtenir également un polymère limpide avec des propriétés assez similaires à celles obtenues dans la NMP. La masse moléculaire est de 10467 g.mol^{-1} en fin de synthèse. Elle est comparable à celle obtenue dans la NMP. Le PAI dans ce solvant a été émaillé et les propriétés du fil obtenues sont très satisfaisantes.

Malgré les bons résultats obtenus avec ce solvant, l'entreprise Rhodia nous communiqué le prix du solvant. Ce solvant est 5 fois plus cher que la NMP. Donc ce solvant a été abandonné pour le projet.

La synthèse de PAI dans ces solvants a permis dans certains cas d'obtenir des polymères limpides. Les solvants de la famille des amides semblent être de potentiels substitués à la NMP. Ce sont des premiers résultats encourageants. Après avoir testé la famille des amides linéaires, nous avons évalué une série de synthèse de PAI dans des solvants analogues à la NMP.

IV - 4 - 2. Amides cycliques

L'entreprise Taminco nous a fourni une série de lactames analogues à la NMP. Le tableau suivant récapitule ces solvants. Dans un premier temps, nous avons effectué des synthèses de PAI dans ces solvants dans le but de voir s'ils permettaient d'obtenir du PAI.

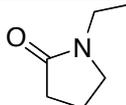
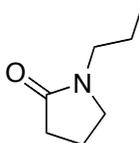
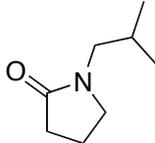
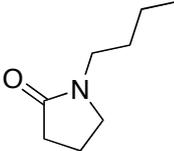
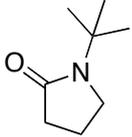
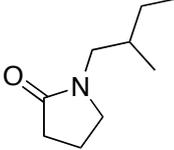
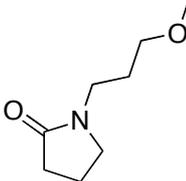
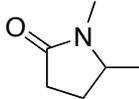
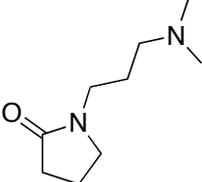
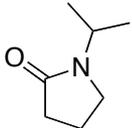
Nom du solvant	Abréviations	Structure du solvant	Synthèse du PAI dans 100% du solvant
<i>N</i> -éthyl-2-pyrrolidone	NEP		PAI limpide
<i>N</i> -propyl-2-pyrrolidone	NPP		PAI limpide
<i>N</i> -isobutyl-2-pyrrolidone	NIBP		PAI limpide
<i>N</i> -butyl-2-pyrrolidone	NBP		PAI limpide
<i>N</i> -tert-butyl-2-pyrrolidone	NTBP		Précipitation en début de synthèse
1-(2-méthylbutyl)pyrrolidone	NMeBP		PAI limpide
1-(3-méthoxypropyl)pyrrolidone	/		Précipitation au bout de 5 heures de réaction
1,5-diméthylpyrrolidone	DMP		PAI très visqueux
1-(3-diméthylaminopropyl)pyrrolidone	/		Réaction immédiate avec les acides et isocyanate
<i>N</i> -isopropylpyrrolidone	NIPP		PAI limpide

Tableau 14 : Criblage de la synthèse de PAI dans les solvants Taminco

Après un premier test de synthèse pour voir si nous obtenions du PAI, il s'est avéré que les lactames étaient de potentiels candidats pour substituer la NMP.

La 1-(3-diméthylaminopropyl)pyrrolidone n'a pas permis d'obtenir le PAI. Immédiatement après introduction des réactifs et du solvant, la réaction s'est emballée. L'amine greffée sur la pyrrolidone a catalysé la réaction de dimérisation de l'isocyanate. La figure suivante montre l'aspect du polymère obtenu quelques minutes avant l'introduction des réactifs et solvant.



Figure 19 : Aspect du milieu réaction lors de la tentative de synthèse du PAI dans la 1-(3-diméthylaminopropyl)pyrrolidone

La NEP, la NPP, la NIBP, la NBP, la NMeBP et la NIPP se sont révélées être de potentiels candidats pour substituer la NMP dans le synthèse du PAI. Avec ces solvants, il a été possible d'obtenir un PAI limpide. Les synthèses sont faites à l'échelle de 20 grammes. Une fois les résultats concluants, nous avons refait les synthèses à l'échelle de 120 grammes.

L'étude de la synthèse de PAI dans la NIPP a été réalisée en utilisant les conditions de IVA à savoir en plus du solvant étaient introduits en début de synthèse des solvants inertes tels que le S100 et le Xylène. La réaction a été suivie par analyse de la viscosité au tube uF. Le tableau suivant présente la viscosité et la masse moléculaire en fonction du temps de réaction.

Temps de réaction (heure)	Viscosité (cst)	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)
1h30	45,7	2865
2h30	317	7869
3h30	404,7	9169
4h30	475	9699
6h	604,6	10085
6h30	746,3	10394
7h	896	11640
7h30	1087	12245
8h	1075	13394

Tableau 15 : Suivi de la masse moléculaire et de la viscosité en fonction du temps de réaction

La synthèse de PAI dans la NIPP (Tamisolve) en présence de solvants inertes dans un réacteur de 250 mL a permis d'obtenir un vernis limpide. La figure suivante montre les spectres IR de la synthèse de PAI dans la NMP et dans la NIPP. Ce solvant permet d'obtenir le PAI.

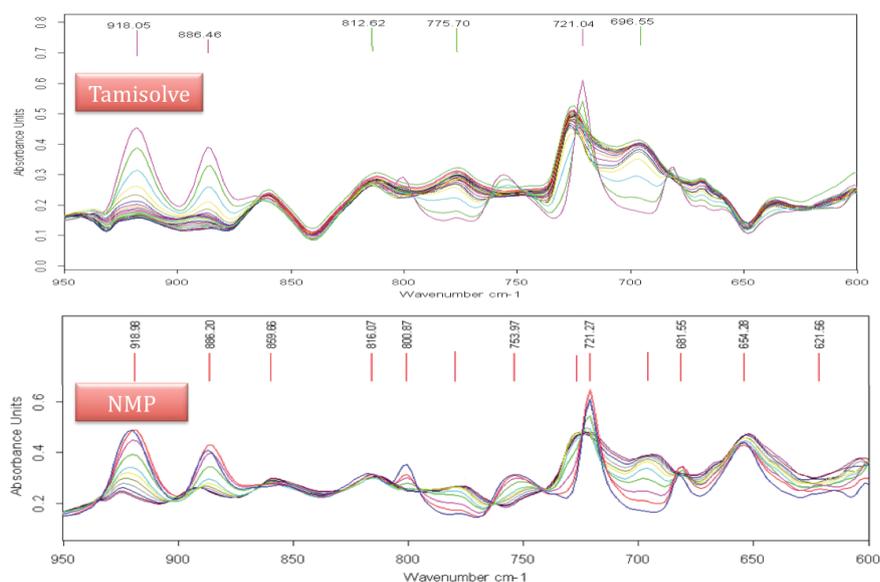


Figure 20 : Spectre IR PAI dans la NMP vs PAI dans la NIPP

Nous avons constaté que dans ce système de solvants, la viscosité est plus élevée que dans le cas où la synthèse de PAI est effectuée dans la NMP. La masse moléculaire est assez proche de celle obtenue dans la NMP. Le PAI synthétisé dans la NIPP a été émaillé et les propriétés du fil obtenu ont été satisfaisantes. Malheureusement, la NIPP a montré des signes de reprotoxicité lors de l'étude toxicologique. Malgré le succès de la synthèse et des résultats prometteurs en application, la synthèse de PAI dans ce solvant a été abandonnée. La NEP comme la NIPP a montré des signes de reprotoxicité. Ces deux solvants ont été éliminés du criblage de solvants potentiels pour substituer la NMP.

La NMeBP a été éliminée de la liste car la synthèse du PAI dans ce solvant a permis d'obtenir comme masse maximale, 7153 g.mol^{-1} (la masse du PAI témoin dans la NMP est de 15091 g.mol^{-1}). A la viscosité désirée, la masse est deux fois plus faible. Ce solvant n'est pas une alternative à la NMP. Le tableau suivant résume les propriétés obtenues après la synthèse du PAI dans les autres solvants.

	Normes	NBP	NPP	NIBP
Arrêt	430 +/- 20 Cst	431	377	425
Normes Extrait sec (1 g, 1 h, 180°C) (+0.5g NMP)	34-36%	37	36,9	37,9
Viscosité	1700-2500	2888	2121	3534
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	12000	8648	9340	6761
Aspect	Limpide	Limpide	Limpide	limpide

Tableau 16 : Résultats synthèse de PAI dans la NBP, NPP et NIBP

La *N*-propylpyrrolidone et la *N*-butylpyrrolidone donnent des résultats relativement satisfaisants. Durant nos études, l'entreprise Taminco a obtenu les résultats toxicologiques et reprotoxicologiques des différents solvants qu'ils nous avaient fourni en début de collaboration. Les résultats ont montré que la *N*-butylpyrrolidone et la *N*-propylpyrrolidone étaient non toxiques et non reprotoxiques. Ils ont décidé de développer et de mettre sur le marché la *N*-butylpyrrolidone car ce solvant correspondait aussi bien à l'industrie de l'émaillage qu'à l'industrie agrochimique et d'autres domaines. Donc la *N*-butylpyrrolidone pouvait substituer la *N*-méthylpyrrolidone dans la synthèse de PAI.

L'objectif de la suite des travaux a donc été de trouver des conditions pour optimiser les propriétés du polymère dans le nouveau solvant.

Le but des synthèses était d'obtenir un polymère limpide et stable dans le temps. Nous sommes partis sur un ratio de 78% de NBP et 22% de solvants inertes dans la formule solvant du PAI MD36. Un PAI MD36 est un PAI en solution dans des solvants (NMP + solvants inertes) avec un taux d'extrait sec de 36%.

Avec la NBP, nous avons obtenu un polymère limpide avec des masses moléculaires de l'ordre de 8648 g.mol⁻¹. Ce polymère a précipité quelques semaines plus tard. Pour remédier aux problèmes de stabilité, nous avons introduit en fin de synthèse des bloquants. Nous avons réalisé la synthèse avec en début de synthèse 100% de NBP. Lors de l'étape d'arrêt et de dilution, nous avons introduit les solvants inertes et le bloquant.

Dans la littérature, il existe différents bloquants pour assurer la stabilité des PAI¹⁷ : les alcools, les lactames, les oximes, l'eau et les amines. Nous avons utilisé comme bloquant : l'eau, l'alcool benzylique (AB), l'éthyl méthyl oxime (MEKO) et le caprolactame.

Avant de commencer nos essais de stabilité du PAI avec les bloquants en fin de synthèse, nous avons réalisé une synthèse de PAI dans le solvant NBP type MD36. 3 approches ont été testées : 1) en début de synthèse, nous avons introduit la NBP ainsi que le S100 et le Xylène ; 2) nous avons fait la synthèse de PAI dans 100% de NBP en début de synthèse et en arrêt, ajout des solvants inertes et du bloquant ; 3) nous avons réalisé la synthèse de PAI dans 100% de NMP et en arrêt ajout des solvants inertes et de 2% d'alcool benzylique. Puis nous avons voulu voir lorsque nous obtenions les PAI (dans la NBP et la NMP), en ajoutant du S100, lequel se troublait en premier.

La synthèse du PAI dans la NBP type MD36 classique n'a pas permis d'obtenir un polymère limpide. Le PAI a troublé en cours de synthèse après 5h30 de réaction. En fin de synthèse, après ajout des solvants d'arrêt et de dilution, le PAI a gélifié.

Le tableau suivant récapitule les résultats des synthèses obtenues en introduisant 100% de « bon solvant » en début de synthèse, et arrêtées avec les solvants inertes et le bloquant.

	NMP		N-Butyl pyrrolidone			
Blocage fin de synthèse	aucun	2% AB	2% AB	caprolactame	MEKO	0.5% eau
Arrêt (430-480 cSt)	-	491 cSt	415 cSt	453 cSt	464 cSt	475 cSt
ES (1g/1h/180°C) + 0.5 g de NMP	35.5	34.5	34.1	34.3	34.4	34.1
Visco 20°C (Brookfield)	1920	2133	2557	2209	2257	2572
Mw (g.mol ⁻¹)	15500	14400	7400	8110	8210	8890

Tableau 17 : Récapitulatif des résultats des analyses préliminaires des différentes synthèses de PAI

Ces résultats montrent que les masses obtenues en utilisant la NBP comme solvant sont faibles par rapport à celles mesurées dans la NMP. Il est important de noter que la synthèse de la référence est « hors-norme ». En effet, la viscosité d'arrêt est de 491 cSt au lieu de maximum 480 cSt, ce qui peut avoir une influence sur la masse finale. En règle générale, les masses des PAI synthétisées dans la NBP sont de l'ordre de 8000 g.mol⁻¹. Ces synthèses se font plus rapidement environ 4 heures (dans la NBP) vs 6 heures (dans la NMP). D'autre part, notre étude a montré que le PAI synthétisé dans la NMP supporte moins les « mauvais solvants » que le PAI dans la NBP.

¹⁷ Murray, T. J. *Macromol. Mater. Eng* **2008**, 293, 350–360.

Après un mois de vieillissement, le PAI dans la NBP bloqué en fin de synthèse à l'éthyl méthyl cétoxime a gélifié.

	Stabilité à 40°C			
	ES (1g/1g/180°C)		Viscosité (20°C) mPa.s	
	à t = 0	t =2 mois	à t = 0	t= 2 mois
caprolactame	34.5%	34.6%	2209	2415
2% de AB dans la NMP	34.3%	34.2%	2133	1986
	Stabilité à l'ambiante			
	ES (1g/1g/180°C)		Viscosité (20°C) mPa.s	
	à t = 0	t =2 mois	à t = 0	t= 2 mois
caprolactame	34.5%	35.0%	2209	2460
2%AB dans la NMP	34.3%	34.4%	2133	2036

Tableau 18 : Suivi de la stabilité des polymères sur deux mois

Mis à part le PAI bloqué au caprolactame, après deux mois d'étude de stabilité, les PAI bloqués à l'alcool benzylique, à l'oxime et à l'eau ont gélifié à 40°C. De plus, on observe une légère augmentation de la viscosité du PAI bloqué au caprolactame.

Conclusions :

Nous avons obtenu différents PAI limpides avec des propriétés proches de celles obtenues dans la NMP. La famille des lactames semble être de potentiels candidats pour substituer la NMP dans la synthèse de PAI. Les masses obtenues des PAI synthétisés dans la NBP restent faibles. Ce problème pourra être facilement remédié. En effet, il suffira d'augmenter le temps de réaction et lors de l'arrêt, ajuster la viscosité en ajoutant des solvants inertes. Une alternative à la NMP a été obtenue. La NBP est un solvant qui possède une structure proche de celle de la NMP et permet de synthétiser le PAI.

V. Tests d'application

Le tableau suivant montre les coefficients de partage de la NMP et de la NBP. Ces coefficients ont été calculés à partir du logiciel Molinspiration.

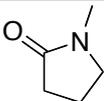
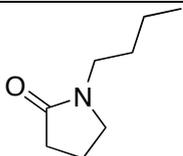
Nom du solvant	Structure du solvant	Log P	Synthèse de PAI
NMP- témoin		0,0666	Limpide
<i>N</i> -butylpyrrolidin-2-one		1,504	Limpide

Tableau 19 : Coefficient de partage de la NMP et la NBP

On constate que les deux solvants ont des coefficients de partage très différents. La NBP est moins hydrophile que la NMP. Ce solvant sera peut être plus facile à stocker que la NMP et les réactions parasites ne seront probablement pas observées (réaction entre l'isocyanate et l'eau présente dans le solvant).

Les synthèses des PAI synthétisés dans la NBP ont été émaillées et le tableau suivant récapitule les résultats obtenus. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus dans la NMP en utilisant comme bloquant l'alcool benzylique.

	NMP + AB	NBP + AB	NBP + Caprolactame	NBP + MEKO	NBP+ eau	Spécification
ES Viscosité	34,5 2133	34,1 2557	34,3 2209	34,4 2257	34,3 2572	34-34 1700-2500
Aspect	6	bulles	bulles	bulles	bulles	4 à 6
Surépaisseur (μm)	44	46	45	45	45	45-60
Souplesse 1D (%)	30%	30%	30%	30%	30%	>20%
Adhérence torsion	340	350	327	335	325	
Abrasion unidirectionnelle	9,97	9,45	9,8	10,2	9,91	
Snap test	bon	bon	bon	bon	bon	
Tension de claquage	9000	8700	9300	9900	9100	
Choc 1D (%)	30%	30%	30%	30%	30%	>20%
Thermo ($^{\circ}\text{C}$)	390	390	390	390	390	$\geq 360^{\circ}\text{C}$
Tg delta ($^{\circ}\text{C}$)	259	250	240	250	246	260-280 $^{\circ}\text{C}$

Tableau 20 : Propriétés d'application du PAI dans la NBP vs PAI dans la NMP

Ce tableau montre que l'aspect du PAI dans la NBP n'est pas dans les normes. Ces résultats restent toutefois satisfaisants car il est possible d'obtenir un vernis d'émaillage sans solvant CMR. Les synthèses des polymères restent à être optimisées. A l'issue de cette optimisation, un pilote de 100 kg sera lancé et les propriétés du fil émaillées contrôlés.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette étude était de substituer la *N*-méthylpyrrolidone dans la synthèse de PAI tout en conservant les performances du polymère. Cette étude est un véritable défi car les nouveaux solvants doivent être : non toxiques, permettre une excellente solubilisation du PAI, avoir un point d'ébullition assez proche de la NMP, ne pas interagir avec les réactifs de départ et se situer dans une gamme de coût acceptable par rapport à la NMP. Pour ce faire, nous avons tout d'abord voulu comprendre le mécanisme de formation des fonctions amide et imide du polyamide-imide. Cette étude nous a permis

de connaître la microstructure du PAI (par analyse RMN ^1H). En plus des fonctions amide et imide formées en cours de synthèse, la présence d'urée a été mise en évidence.

Ensuite nous avons étudié le rôle de la *N*-méthylpyrrolidone ainsi que des autres réactifs dans la synthèse de PAI. L'étude de la réactivité de la NMP avec les isocyanates a montré que dans les conditions de synthèse développées par l'entreprise IVA, au delà de 90°C , l'isocyanate peut réagir avec la NMP pour conduire à la formation de plusieurs produits décrit par Richter *et al.*. A cette température, les acides carboxyliques et les anhydrides d'acides réagissent avec les isocyanates pour conduire à la formation des amides, des imides et des urées.

Enfin nous avons réalisé un criblage de différentes familles de solvants pour substituer la NMP. La famille des lactames s'est révélée être prometteuse pour substituer la NMP dans la synthèse de PAI. La NBP semble être un solvant potentiellement prometteur pour remplacer la NMP. Ce solvant a permis d'obtenir un vernis limpide et l'étude de la stabilité du vernis en bloquant la réaction à l'arrêt avec du caprolactame a permis d'obtenir un vernis stable dans le temps (3 mois à température ambiante et à 40°C).

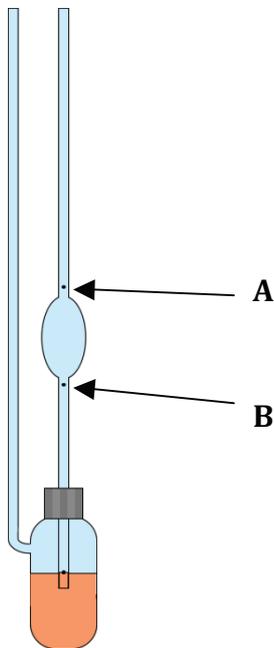
Pour la suite du projet, il reste à faire de nouveaux essais afin d'optimiser la masse moléculaire obtenue, et l'arrêt à la viscosité dans les normes. Une fois ces deux résultats optimisés, l'émaillage du fil permettra de contrôler les propriétés caractéristiques du fil.

Partie expérimentale

The reagents were purchased from commercial suppliers and used without further purification. The company IVA provided the trimellitic anhydride, the terephthalic acid, the formic acid, the methylene diphenyl diisocyanate, *N*-methyl-pyrrolidone, S100, and xylene. The polymers were characterized by viscosity measurement, FT-IR, NMR ^1H and ^{13}C , GPC, thermo-gravimetric analysis (TGA) and dry extract. The enamel wires were characterized in order to obtain electric, thermal, mechanical properties, to see chemical resistance, the adherence in the metal (copper or aluminum).

Viscosity:

The analysis of the viscosity was performed in a uF tube or in a rheometer. The unit of the viscosity is cSt (centistokes). The inherent viscosities rheometer machine is Haake.



Scheme 1: uF tube

The value of the viscosity is calculated by multiplying the Constant of the uF tube (C) with time (t). The time unit is the second. The time corresponds to the time for the polymer to go from A to B. It is a cinematic viscosity.

For the polyamide-imide, the viscosity on the uF tube is measured at 20°C with a dry matter of the polymer at 36. The dilution is done with *N*-Methyl-pyrrolidone. The standard internal of the polyamide imide with the dry matter of the final varnishes is 450 ± 30 cSt.

Viscosity analysis is a way to follow the synthesis. The synthesis is stopped when the desired viscosity is obtained. Then the solvents are added in order to dilute the system and to stop the evolution of the polymers chain. The system is cooled in order to stop the reaction. Combination of diluents solvents and the cooling, stops the evolution of the reaction and the molecular weight.

At the end of the synthesis, the final polymer is analyzed in a Haake machine to get the viscosity in mPa.s. This is the dynamic viscosity.

Chromatography on thin layer:

The CCM were realized on the paper of aluminium recover with the thin of 0.2 mm of silica gel type 60F254 (Merck). Then they were revealed with an UV lamp BIOBLOCK at 254 nm or by immersion in an alcohol solution of p-anisaldehyde following by heating.

The flash column chromatography was performed with silica gel.

NMR spectra:

NMR spectra ^1H were recorded using a Bruker AM 300 (300 MHz) or a Bruker AM 400 (400 MHz). NMR ^{13}C were recorded using a Bruker AM 300 (75.5 MHz) or a Bruker AM 400 (100 MHz). The chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm) and calibrated to the residual solvent peak chloroform ($\delta = 7.26$ (^1H) and 77.16 ppm (^{13}C)), dimethylsulfoxide ($\delta = 2.5$ (^1H) and 39.52 ppm (^{13}C)), acetone ($\delta = 2.05$ (^1H) and 29.84 ppm (^{13}C)). The following abbreviations are used for spin multiplicity: s (singulet), bs (large singulet), d (doublet), t (triplet), q (quartet) and m (multiplet).

Infrared spectroscopy (IR):

Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were measured using a ThermoScientific Nicolet iS10 spectrophotometer *with* ATR for liquids or solids compounds, or incorporating the polyamide imide samples in the KBr tablets. Vibrational transition frequencies are reported in wavenumber (cm^{-1}).

The **IR *in situ*** is realized using a Bruker optic GmbH type Matrix-F. During the synthesis of the polymer the IR measured for example every 5 minutes the evolution of the synthesis during the time of the reaction. The background can be air, or the solvent (for example NMP), or the introduction of all the reagents. Depending on the background, the wavelengths can be negative for the reagents and positive for the formed compounds, or negative for the solvent, and positive for the rest (including reagents and products). The best way to investigate the mechanism of the synthesis of the polyamide imide is to do the background when all reagents and solvents are introduced.

The analysis of **the IR with KBr** pellets followed this protocol. First, was prepared the KBr pellets. Then the polymers were deposited and put in the oven at 125°C during 10 minutes. The background is first analyzed. The Smart OMNIC-TRANSMISSION is opened then closed, and the timer was put on two minutes. After that, the background analysis is done. The IR is opened and the KBr pellets containing the polymer are put. The timer is also put for two minutes and after that, the sample is analyzed.

Gel Permeation Chromatography (GPC):

The molecular weights (g.mol) were measured by using a gel permeation chromatography (GPC) system calibrated with polystyrene standards. The instrument was equipped with a refractive index (RI) detector (...) and fitted with a PLgel 3 μm 100 Å column. In these measurements, a flow rate of 1 ml / min was employed and DMF with 0.1% of LiBr was used as the eluent.

In the GPC analysis, first appear the polymers with high weight, then the solvents.

Dry matter:

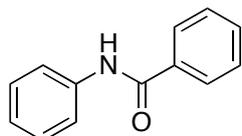
The dry matter is measured at the end of the synthesis to see if the theoretical dry matter is the same with the experimental dry extract. For this polymer, the dry extract is comprised between 35 +/- 1. The protocol to do dry extract is to weight 1 g of polymer and add 0.5 mL of the NMP in a *coupelle*. And then put it in the oven at 180°C during 1h. To have the average results, the analysis is done three times.

The varnishes are used to cover metal such as copper or aluminium. The varnishes of polyamide-imide synthesized are enameled in an oven at 500 – 700°C for a few seconds.

Monomers synthesis

Synthesis of N-Phenylbenzamide⁴⁶

To a stirred solution (5 mL, 54.8 mmol) of aniline in 7 mL of ethyl acetate, were added (8 mL, 57.6 mmol) of triethylamine and (6.68 mL, 57.6 mmol) of benzoyl chloride at 0°C. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After it was extracted with ethyl acetate and the extract was washed with brine and dried over magnesium sulfate. Concentration under reduced pressure to evaporate the solvent and the desired compound was isolated by recrystallization in the mixture of ethyl acetate and hexane.



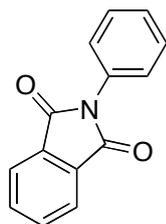
- 9.85 g
- Yield: 91%
- White solid

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.92 (s, 1H), 7.90 – 7.82 (m, 2H), 7.65 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.57 -7.34 (m, 5H), 7.18 - 7.12 (m, 1H) according to the literature⁴⁷.

IR (neat, cm⁻¹): 3344, 3054, 1655, 1599, 1531, 1439, 1322, 1261, 1075, 1028, 927, 910, 885, 790, 749, 716, 690, 583, 508.

Synthesis of benzylphthalimide

A mixture of (10 g, 1eq) phthalic anhydride and (6.15 mL, 1eq) of aniline were heated at 160°C for 1h. After cooling, the mixture was dissolved in dichloromethane, dried with magnesium sulfate and evaporated. The residue was recrystallized in a mixture of dichloromethane and hexane to give the desired compound⁴⁸.



- 15.07 g
- Yield: quantitative
- Pink solid

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.01-7.89 (m, 4H), 7.57 – 7.42 (m, 5H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 167.4, 135.1, 132.3, 132.0, 129.3, 128.5, 127.8, 123.8.

IR (neat, cm⁻¹): 1779, 1734, 1703, 1493, 1382, 880.

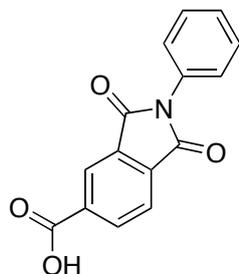
⁴⁶ Ueda, S.; Nagasawa, H. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4272 – 4277.

⁴⁷ Kuninobu, Y.; Uesugi, T.; Kawata, A.; Takai, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10406 – 10408.

⁴⁸ Sono, H.; Nohuchi, T.; Tanatani, A.; Miyachi, H.; Hashimoto, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, *52*, 1021-1022.

Synthesis of 1,3-dioxo-2-phenylisoindoline-5-carboxylic acid⁴⁹

A mixture of the 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride (10 g, 52 mmol) and aniline (4.84 g, 52 mmol) in glacial acetic acid (200 mL) was stirred at 130 °C for 16 hours. The light brown solution was cooled to 20°C to give a yellow solid precipitate. The solid was collected *via* filtration and washed with water to remove the trace of amount of acetic acid. The product was dried at 60°C for 36 hours under vacuum to give the desired compound.



- 11.41 g
- Yield: 77%
- White solid

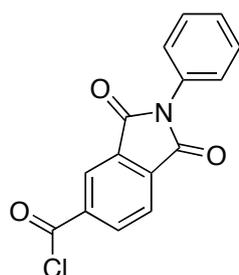
¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.41 (dd, J = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.08 (dd, J = 7.7, 0.4, 1H), 7.60 – 7.43 (m, 5H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 166.3, 165.9, 137.2 – 134.6, 131.9, 131.8, 128.9 – 127.3, 123.7, 123.4.

IR (neat, cm⁻¹): 1787, 1701, 1623, 1598, 1392, 722.

Synthesis of 1,3-dioxo-2-phenylisoindoline-5-carbonyl chloride

The 1,3-dioxo-2-phenylisoindoline-5-carboxylic acid (211 mg, 0.79 mmol) and 2 mL of SOCl₂ were added into a round bottom flask. The mixture was heated to the reflux temperature at 75°C and reacted at the temperature with stirring for 6 h. The excess SOCl₂ was removed under reduced pressure.



- 0.20 g
- Yield: 93%
- Yellow solid

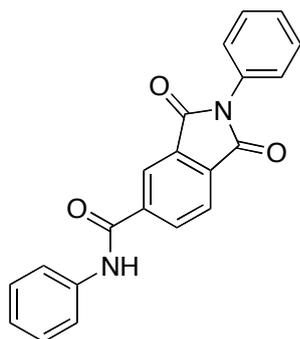
¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.42 (dd, J = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.08 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.57 – 7.44 (m, 5H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 166.6 - 162.4, 136.7 - 135.2, 132.0, 129.2, 128.5, 127.6, 124.1, 123.7.

⁴⁹ Kuo, G-H.; Prouty, C.; Murray, W. V. Pulito, V.; Jolliffe, L.; Cheung, P.; Varga, S.; Evangelisto, M.; Wang, J. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 2183 – 2195.

Synthesis of 1,3-dioxo-N,2-diphenylisoindoline-5-carboxamide

To a stirred solution (73 μL , 0.8 μmol) of aniline in 1 mL of ethyl acetate, were added (105 μL , 0.84 μmol) of triethylamine and (200 mg, 0.84 μmol) of 1,3-dioxo-2-phenylisoindoline-5-carbonyl chloride at 0°C. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After, it was extracted with ethyl acetate and the extract was washed with brine and dried over magnesium sulfate. Concentration under reduced pressure to evaporate the solvent and the desired compound was isolated by recrystallization in the mixture of dichloromethane and hexane.



- 0.165 g
- Yield: 65%
- White solid

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 10.63 (s, 1H), 8.55 (s, 1H), 8.46 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 8.13 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.60- 7.44 (m, 5H), 7.40 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.15 (t, J = 7.4 Hz, 1H) according to the literature⁵⁰.

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 167.4, 167.3, 164.5, 141.1, 139.6, 135.2, 134.7, 132.76, 129.8, 129.6, 129.1, 128.3, 125.1, 124.5, 123.1, 121.5 according to the literature⁵⁰.

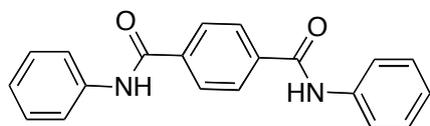
IR (neat, cm^{-1}): 1779, 1724, 1654, 1599, 1544, 1493, 1376, 790, 761, 722.

Synthesis of N,N' -(1,4-phenylene)dibenzamide

At room temperature, to a stirred solution (6 mL, 62.34 mmol) of NMP, was added (1.66 g, 10 mmol) terephthalic acid. The reaction mixture was heated at 60°C. At 60°C, (2.17 mL, 20 mmol) of phenylisocyanate was introduced in the mixture. The reaction was heated at 90°C during 30 minutes. Then it was heated at 120°C during 1 hour. At 120°C, the reaction was heated at 140°C during 2 hours and 30 minutes. The reaction was following by the IR *in situ*. All 5 minutes, the reaction mixture was analyzed. After four hours of reaction, the mixture was cooled. The solid in solution was filtrate and the precipitate was washed with dichloromethane. The filtrate was concentrated under reduced pressure. The NMR of the filtrate showed a mixture of the NMP and the urea.

⁵⁰ Perry, R. B.; Wilson, B. D. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7482 – 7485.

The precipitate was extracted with dichloromethane and the extract was washed with carbonate of sodium. Then the organic phase was washed with brine and dried over magnesium sulfate. Concentration under reduced pressure to evaporate the solvent and the desired compound was obtained.



- 1.98 g
- Yield: 63%
- White solid

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 10.40 (s, 1H), 8.10 (s, 2H), 7.80 (dd, *J* = 8.6, 1.1 Hz, 2H), 7.41 – 7.34 (m, 2H), 7.15– 7.10 (m, 1H) according to the literature⁵¹.

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 165.2, 139.2, 137.7, 129, 128, 124.1, 120.7 according to the literature⁵¹.

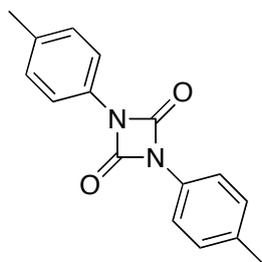
IR (*in situ*, cm⁻¹): 1655 (C=O).

IR (neat, cm⁻¹): 1650, 1597, 1526, 1493, 1437, 1322, 1261, 1116, 912, 884, 753, 731.

Synthesis of 1,3-di-tolyl-1,3-diazetidione-2,4-dione

Under argon, was added the tributylphosphine (1 drop) onto the tolylisocyanate (2 mL, 15.8 mmol). The flask was tightly closed (release of the heat) and the solution was left crystallizing overnight.

The reaction is quantitative. The analysis data was in accord to the literature⁸.



- 2.11 g
- Yield: quantitative
- White solid

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.42 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.3, 134.6, 130.0, 129.8, 116.7, 20.9.

IR (neat, cm⁻¹): 1770, 1611, 1509, 1386, 808.

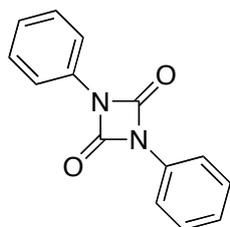
⁵¹ Gilbert, I.; Sellarajah, S. WO. Patent 085189, Sep 15, 2005.

⁸ Buckles, R. E.; McGrew, L.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3582-3586.

Synthesis of 1,3-diphenyl-2,4-uretidinedione

Under argon, was added the tributylphosphine (1 drop) onto the phenylisocyanate (4 mL, 36.7 mmol). The flask was tightly closed (release of the heat) and the solution was left crystallizing overnight.

The reaction is quantitative. The spectral data was in accord with that presented in the literature⁸.



- 4.37 g
- Yield: quantitative
- White solid

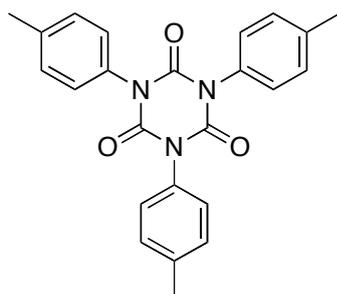
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.57 - 7.53 (m, 2H), 7.43 - 7.38 (m, 2H), 7.22 - 7.19 (m, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 151.0, 134.1, 129.5, 124.9, 116.7.

IR (neat, cm⁻¹): 1746, 1691, 1599, 1497, 1400, 760, 704.

Synthesis of 1,3,5-trip-tolyl-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione

A mixture of (1 mL, 7.9 mmol) tolylisocyanate and a few quantity of potassium acetate were heated at 160°C for 30 minutes. At 30 minutes, the mixture was a solid. The solid was partially recrystallized in a solution of ethanol. Concentration under reduced pressure to evaporate the solvent and the desired compound was isolated.



- 1.05 g
- Yield: quantitative
- White solid

¹H NMR (300 MHz, Acetone-d₆): δ (ppm) = 7.31 - 7.25 (m, 4H), 2.37 (s, 3H) according to the literature⁵².

¹³C NMR (75 MHz, Acetone-d₆): δ (ppm) = 205.5 - 205.0, 149.3, 138.3, 132.8, 129.3 - 128.6, 20.2.

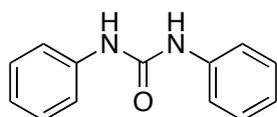
⁸ Buckles, R. E.; McGrew, L.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3582-3586.

⁵² Moritsugu, M.; Sudo, A.; Endo, T. *J. Polym. Sci ; Part A : Polym. Chem* **2013**, 51, 2631-2637.

IR (neat, cm⁻¹): 1693, 1510, 1401, 1228, 1208, 1171, 1102, 1021, 806, 748.

Synthesis of 1,3-diphenylurea

The synthesis of the compound was synthesized using the method from Perveen *et al.*⁵³. The phenylisocyanate (0.18 mL, 1.6 mmol, 1eq) was dissolved in dichloromethane (10 mL). Aniline (0.22 mL, 2.4 mmol, 1.5 eq) was added, followed by triethylamine (0.5 mL, 3.6 mmol, and 2.25 eq). The mixture was stirred overnight at room temperature. A precipitate was formed. It was filtered and washed with dichloromethane. The precipitate was concentrated under reduce pressure to afford to desired compound.



- 0.34 g
- Yield: quantitative
- White solid

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.64 (s, 2H), 7.46 – 7.43 (m, 4H), 7.28 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 6.96 (t, J = 7.3 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 152.5, 139.7, 128.7, 121.7, 118.2.

IR (neat, cm⁻¹): 3325 to 3027, 1645, 1592, 1545, 1496, 1446, 1439, 1313, 1294, 1230, 1155, 751.

General synthesis of polyamide-imide in NMP

In a reactor of 3 L, were introduced at room temperature, 1122 g of the NMP, (12,94 g, 0,13 eq) of formic acid, (355,67 g, 0,87 eq) of the trimellitic anhydride , (34,13 g, 0,10 eq) of the terephthalic acid.

At 60°C, were introduced (530 g, 1 eq) of MDI.

The mixture is heated following a range of the temperature (confidential data).

The reaction is followed by the measure of the viscosity. And the IR *in situ* is also used in order to investigate the mechanism of the synthesis. When the viscosity reached around 450 +/- 20 cSt, the reaction is cooled and the diluents such as S100 and xylenes are added.

Viscosity (uF tube): 434 cSt

Viscosity : 1927 mPa.s

IR (neat, cm⁻¹): 1779, 1724, 1658, 1368, 729.

Mw : 12000 g.mol⁻¹

⁵³ Perveen, S.; Hai, S.; Khan, R.; Khan, K.; Afza, N.; Sarfaraz. *Synth. Commun.* **2005**, 35, 1663 – 1674.

DE : 35.4%

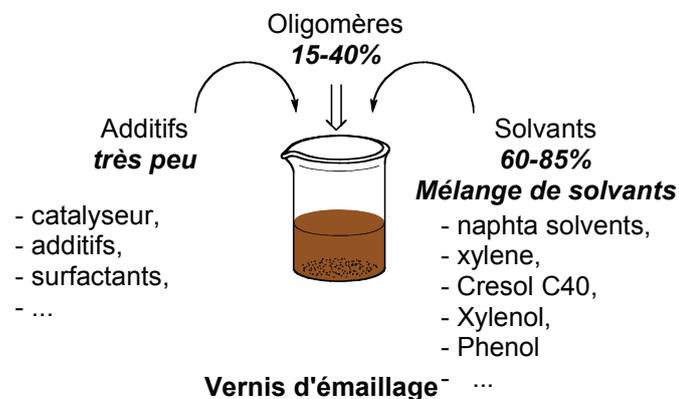
All the synthesis of the polymer were done using this procedure only the solvent was changed. When the desired PAI was obtained, the synthesis was done by introduce at the beginning of the synthesis the inerts solvents such as xylene, S100.

CHAPITRE 2 : RECHERCHE DE NOUVEAUX SOLVANTS « ÉCO-COMPATIBLES » DE SUBSTITUTION POUR REMPLACER LE CRÉSOL ET LE PHÉNOL DANS LA SYNTHÈSE DU POLYESTERIMIDE (PEI)

Introduction :

Tout comme le polyamide-imide (PAI), le polyesterimide (PEI) est utilisé en tant que vernis d'émaillage. La synthèse des vernis d'émaillage nécessite l'utilisation de solvants pour d'une part la solvatisation des polymères qui vont constituer le film de revêtement du cuivre, d'autre part pour leur application. Ces solvants sont à la fois des solvants de synthèse et les solvants de formulation des polymères.

L'entreprise IVA synthétise le polyesterimide dans des solvants crésyliques. Cette synthèse se fait en deux étapes, puis est suivie d'une étape de formulation. La première étape consiste en la formation d'un intermédiaire DiAcide DiImide qui résulte de la réaction entre le MDI et le TMA dans le crésol. Cette première étape est subdivisée en deux parties. La première partie correspond au blocage du MDI avec le crésol pour conduire à la formation d'un uréthane. La deuxième partie est le déblocage du diisocyanate pour redonner de manière progressive l'isocyanate qui va réagir sélectivement avec l'anhydride du TMA et conduire à la formation de l'imide et libérer le crésol. Ce DiAcide DiImide est utilisé comme diacide et en présence d'alcools et d'ester, la réaction de polycondensation catalysée par un catalyseur acide conduit à la formation du polyesterimide en solution dans le crésol. L'étape finale est l'étape de formulation au cours de laquelle sont ajoutés dans le milieu des diluants, des additifs, le catalyseur. Le polyesterimide synthétisé est de type MC40 à savoir 40% de taux de solide et 60% de solvants.



Nous allons présenter les synthèses des poly(esterimide)s décrites dans la littérature ainsi que leurs mécanismes de formation.

Première partie : Etude bibliographique de la synthèse de polyesterimide

Les poly(esterimide)s ont été développés pour la première fois dans les années 1960 par l'entreprise Dr. Beck et co GmbH⁵⁴. Ils ont été mis en œuvre dans le but de fusionner les excellentes propriétés des polyesters isophtaliques et/ou téréphtaliques utilisés comme revêtement du fil de cuivre dans les années 1950 et l'excellente résistance thermique des polyimides. Ces polymères polyesters et polyimides sont utilisés en tant que vernis d'émaillage dans différentes applications (électroniques, électrotechniques, aérospatiale, ..). Les polyimides ont été utilisés en tant que vernis d'émaillage pour la première fois par l'entreprise Dupont de Nemours⁵⁵ également dans les années 1960.

Biondi⁵⁶ a rédigé une revue sur la chimie des poly(esterimide)s depuis leur création. Elle rappelle les études sur la chimie des poly(esterimide)s, les méthodes de synthèse du polymère, son mécanisme de formation et les propriétés des polymères.

Les polyesters sont en général des polyesters isophtaliques et/ ou téréphtalique d'éthylène glycol et de glycérol en solution dans un mélange de solvants aromatiques et crésyliques. Ces polyesters ont une très bonne adhérence sur le cuivre, mais présentent une faible tenue aux chocs thermiques et font partie d'une classe thermique faible. L'utilisation du THEIC comme alcool pour la réaction d'estérification a été développée par l'entreprise Schenectady⁵⁷. Ce THEIC avec son cycle isocyanurate améliore les propriétés thermiques et mécaniques du polyester. Ces polyesters THEIC sont utilisés en sous-couche des polyamides-imides. La synthèse d'une nouvelle classe de polyesters à partir d'un THEIC et d'un diacide carboxylique permet d'optimiser les propriétés du polyester telle que l'amélioration de la résistance au vieillissement.

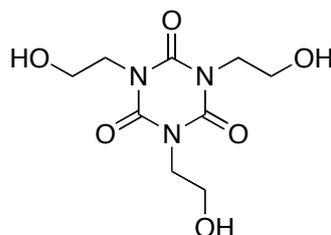


Schéma 73 : Structure du THEIC

Les polyimides étaient synthétisés à partir de diamine aromatique et d'anhydride pyromellitique (PMDA) dans des solvants aprotiques polaires tels que la NMP, le DMF, le DMAc. La synthèse de ce polymère passe par la formation d'un intermédiaire polyamide acide qui est soluble dans les

⁵⁴ (a) Beck, Dr. H-J.; Schimdt, Dr. K.; Hansch, F.; Rombrecht, H-M. DE. Patent 1445263, April 30, 1970.

(b) Schmidt, Dr. K.; Hansch, F.; Rombrecht, H-M. U.S. Patent 4,145,351, March 20, 1979.

⁵⁵ Beau De Loménie, G.; Armengaud, A.; Houssard, G. FR. Patent 1.239.491, July 18, 1960.

⁵⁶ Biondi, G. *Macromol. Mater. Eng* **2008**, 293, 361–372.

⁵⁷ Meyer, J. F.; Zalewski, E. J. U.S. Patent 3,211,585, Oct 12, 1965.

solvants de synthèse. Le polyamide acide est obtenu par réaction entre une diamine et un dianhydride d'acide à des températures supérieures à 50°C mais inférieures à 60°C pour obtenir une conversion totale. La formation du polyimide se fait dans le four d'émaillage à des températures élevées. Toutefois, cette réaction de cyclisation du polyamide acide pour conduire à la formation du polyimide peut également se former en très faible quantité à température ambiante limitant ainsi la stabilité lors du stockage. La mise en œuvre de la synthèse de ce polymère reste difficile en raison de son insolubilité.

Pour contourner la difficulté de mise en œuvre, de nouveaux polyimides ont été fabriqués dès le début des années 1980. Ces polyimides thermoplastiques portent des groupements chimiques qui permettent de les rendre fusibles et solubles et ceci sans altérer de manière significative leurs propriétés d'application. L'incorporation du groupement imide résultant de la réaction entre une diamine et un anhydride trimellitique dans une chaîne de polymère contenant un polyester permet d'améliorer les propriétés du vernis tel que l'augmentation de la tangente delta. Ainsi le copolymère polyesterimide combine les propriétés des deux polymères pris séparément⁵⁸.

Une nouvelle classe de polyesterimide THEIC a pu ainsi être formée et présente de nos jours d'excellentes performances. Ces polymères sont en solution dans un mélange de solvants aromatiques et crésyliques.

La synthèse de polyesterimide se fait en synthétisant les groupements imides et esters séparément.

En règle générale, la synthèse se fait en insérant tout d'abord le motif imide puis le motif ester. La synthèse du PEI peut se faire en une étape. En effet comme la formation de l'imide est thermodynamiquement préférable, l'amine peut réagir avec l'anhydride d'acide de l'anhydride trimellitique qui a été au préalable estérifié. Il se forme ainsi après formation de l'imide, le polyesterimide.

Nous allons présenter les deux voies de synthèse du motif imide et leur mécanisme de formation. Cette première partie sera suivie de la présentation de la formation des polyesters en utilisant le DiAcide DiImide (DADI) obtenu comme diacide pour la formation de l'étape d'estérification.

I. Synthèse du DiAcide DiImide (DADI)

Le groupement imide peut être synthétisé avec un anhydride d'acide aromatique et une diamine primaire ou un diisocyanate.

Nous allons uniquement présenter la synthèse du DADI à partir de la voie diisocyanate.

⁵⁸ <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42255210-d2330.pdf>

I - 1. Voie MDI

Lorsque des isocyanates sont utilisés pour former l'imide, le contrôle de la réactivité de l'anhydride d'acide et de l'acide carboxylique se fait par blocage de la fonction isocyanate.

La synthèse du polyesterimide se fait en deux étapes : la première étape est la synthèse de l'intermédiaire DiAcide DiImide (DADI), qui est suivie d'une étape d'estérification de l'acide carboxylique obtenu en présence d'alcools et de catalyseur acide. Cet intermédiaire DiAcide DiImide est synthétisé à partir d'un diisocyanate tel que le diisocyanate de diphenyl méthane (MDI), de l'anhydride trimellitique (TMA) dans un solvant crésylique tel que le crésol ou le phénol. La notion de solvants crésyliques désigne indifféremment le crésol, le phénol, le xylénol et leurs dérivés. L'anhydride trimellitique possède deux fonctions réactives comme dit précédemment (la fonction acide carboxylique et la fonction anhydride d'acide). Dans des conditions de synthèses non contrôlées, en introduisant ces réactifs, nous obtiendrons un mélange amide-imide, amide-acide et imide-acide. En effet, comme nous l'avons présenté dans le premier chapitre sur la partie chimie des isocyanates, les isocyanates sont des molécules très réactives, ce qui justifie la nécessité de bloquer la fonction isocyanate afin de contrôler la réactivité de la molécule et ainsi favoriser la formation préférentielle de l'imide.

Afin de contrôler la réactivité des isocyanates, ces derniers peuvent être bloqués par addition d'un composé possédant un hydrogène labile appelé « agent de blocage » et que nous noterons R-H. Cette réaction de blocage conduit à la formation de composés dits « isocyanate bloqué » sous forme R'-NH-C(=O)-R. Cette réaction est réversible thermiquement et est caractérisée par une température de déblocage notée T_d de la fonction isocyanate. Le schéma suivant illustre la réaction.

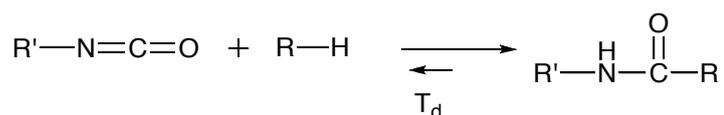


Schéma 74 : Protection de la fonction isocyanate par un agent bloquant

La fonction isocyanate bloquée en présence d'un meilleur nucléophile que l'agent de blocage R-H et sous certaines conditions de température, conduit à la formation d'un nouveau dérivé et permet ainsi la régénération de l'agent de blocage. T_d est la température de dissociation nécessaire pour redonner l'isocyanate et l'agent de blocage. La réactivité des isocyanates est déterminée par la structure de l'isocyanate et la distribution de la densité électronique sur le groupe NCO comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre.

Il existe deux mécanismes réactionnels par lesquels un isocyanate bloqué peut réagir avec un nucléophile : le mécanisme d'élimination-addition ou le mécanisme d'addition-élimination. Dans le

cas du mécanisme d'élimination-addition, l'isocyanate bloqué régénère l'isocyanate de départ et l'agent de blocage R-H. L'isocyanate régénéré réagit avec le nucléophile pour former le produit final. Dans le mécanisme d'addition-élimination, le nucléophile réagit directement avec l'isocyanate bloqué pour former un intermédiaire. Cet intermédiaire libère l'agent de blocage et le produit final est obtenu. Les schémas suivants présentent ces deux mécanismes possibles.

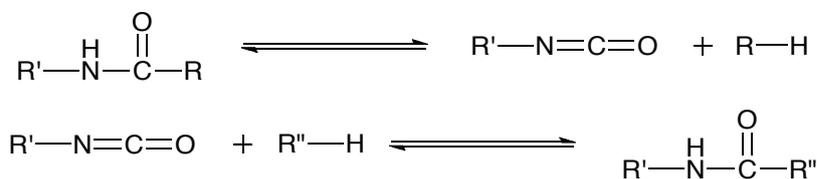


Schéma 75 : Élimination-addition

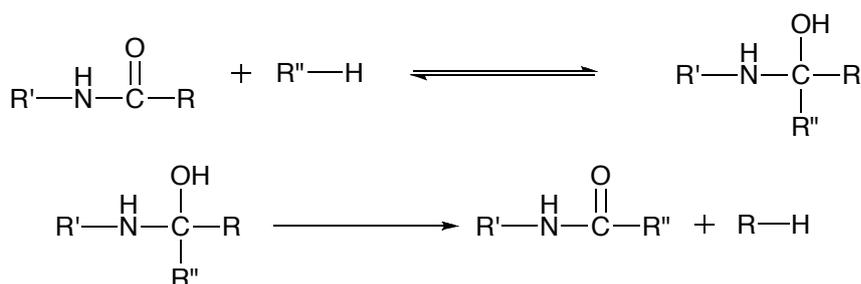


Schéma 76 : Addition-élimination

Cette réaction peut avoir lieu en présence ou en l'absence de catalyseur.

La figure suivante présente une liste non exhaustive de famille d'agents bloquants (alcool aromatique^{59,60,61,62}, oxime⁶³, lactame⁶⁴, triazole⁵⁹, imidazole⁶⁵).

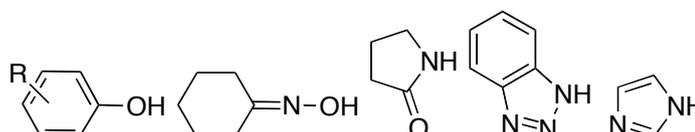


Figure 21 : Les agents de blocage des isocyanates

La synthèse du DADI par la voie MDI se fait à des températures élevées. La synthèse du DADI se fait dans le crésol. Ce solvant est un solvant réactif vis à vis des isocyanates. Nous allons donc nous intéresser plus particulièrement à l'étude de la réaction entre un isocyanate et un alcool pour conduire à la formation d'un uréthane (carbamate). L'agent bloquant qui nous intéresse pour cette étude est le crésol.

⁵⁹ Bari Lateef, A.; Reeder, J. A.; Rand, L. *J. Org. Chem.* **1973**, *36*, 2295–2298.

⁶⁰ Furuya, Y.; Goto, S.; Itoho, K.; Urasaki, I.; Morita, A. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2367–2375.

⁶¹ Le Thi Phaï.; Viollaz, F.; Lam, T. M.; Pascault, J. P. *Macromol. Chem. Phys.* **1984**, *185*, 281–295.

⁶² De Aguirre, I.; Collot, J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1989**, *98*, 19–30.

⁶³ Levine, A. W.; Fech, J. J. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1500–1503.

⁶⁴ Papadopoulos, E. P. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3858–3861.

⁶⁵ Gras, R.; Obendorf, J.; Wolf, E. U.S. Patent 4,242,248, Dec 30, 1980.

L'étude de la réactivité entre un isocyanate et un alcool pour conduire à la formation d'uréthane a beaucoup été étudiée dans la littérature. Récemment, Ganachaud *et al.*⁶⁶ ont publié une revue sur la chimie des polyuréthanes (étude de la réactivité, mécanisme de formation, formation des réactions secondaires, applications,...).

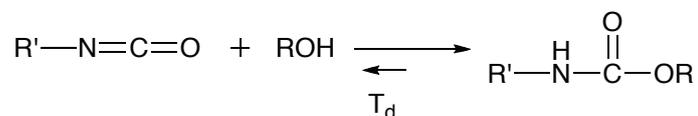


Schéma 77 : Formation d'un uréthane

Cette réaction est catalysée par des acides et des bases mais la catalyse basique est la plus utilisée en industrie. Les catalyseurs organométalliques de type acétates tels que RHgOAc , R_3SnOAc , RPbOAc sont très efficaces.

Les alcools et les phénols réagissent avec les isocyanates pour former des uréthanes. Les températures de dissociation thermique des uréthanes sont élevées et sont fortement dépendantes de la nature des chaînes qui constituent les isocyanates : n-alkyl-NHCOO-n-alkyl ~ 250 °C; aryl-NHCOO-n-alkyl ~ 200 °C; n-alkyl-NHCOO-aryl ~ 180 °C; aryl-NHCOO-aryl ~ 120 °C.

Il a été montré que la réaction entre les isocyanates et les phénols pour conduire à la formation des carbamates a une cinétique plus lente que celle mesurées entre les isocyanates et les alcools. Des catalyseurs tels que la triéthylamine et le diacétate de dibutyléthain ont permis d'obtenir le carbamate. Cependant ces catalyseurs ne sont pas satisfaisants car malgré leurs utilisations, le temps de réaction reste long, particulièrement dans le cas où le phénol utilisé est substitué par un groupement *t*-butyle. Les ions phénolates sont connus pour réagir plus rapidement avec les isocyanates que les phénols eux-mêmes. C'est pourquoi Ulrich *et al.*⁶⁷ proposent l'utilisation du *t*-butanolate de potassium (KOtBu) comme base et permettre ainsi la réaction de formation de l'uréthane.

Saunders *et al.*⁶⁸ ont présenté la réactivité des isocyanates aussi bien avec des hydrogènes labiles qu'avec d'autres composés chimiques. Tous types d'alcools (primaires, secondaires, tertiaires, aromatiques) réagissent avec les isocyanates pour conduire à la formation de carbamates. L'exception est le triphénylcarbinol qui ne permet pas d'avoir une réaction. Dans certaines conditions de synthèse, un alcool tertiaire en présence d'un isocyanate ne conduit pas à la formation d'un carbamate. En effet, lorsque le milieu réactionnel est chauffé, l'alcool se déshydrate et se transforme en alcène ; il se forme dans le milieu de l'eau qui réagit avec l'isocyanate pour conduire à la formation d'une urée.

⁶⁶ Delebecq, E.; Pascault, J.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. *Chem. Rev* **2013**, *113*, 80–118.

⁶⁷ Ulrich, H.; Tucker, B.; Sayigh, A. A. R. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3938–3941.

⁶⁸ Saunders, J. H.; Slocombe, R. J. *Chem. Rev.* **1948**, 203–218.

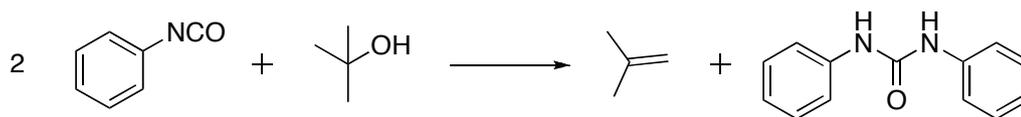


Schéma 78 : Formation d'une urée et d'un alcène

Bien que, l'alcool tertiaire permette de bloquer un isocyanate avec une cinétique de réaction assez rapide, la réaction de dissociation de l'uréthane ne conduit pas à la formation des réactifs de départ mais à la formation d'une amine, d'un alcène et du dioxyde de carbone. L'exemple suivant illustre la décomposition d'un isocyanate bloqué au *t*-butanol. Comme présenté plus haut, si 2 équivalents d'isocyanate étaient utilisés à la place d'un équivalent, en fin de synthèse, l'amine obtenu réagirait avec l'isocyanate pour former une urée.

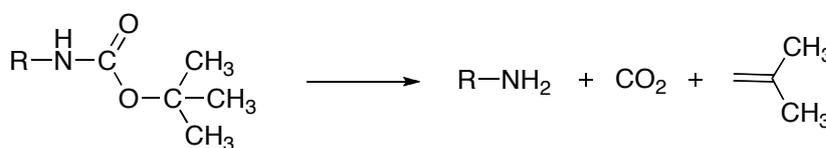


Schéma 79 : Décomposition d'un isocyanate bloqué au *t*-butanol

La réaction entre un diisocyanate et un diol conduit à la formation d'un polyuréthane. Il s'agit d'une des réactions les plus importantes de la chimie des isocyanates. Cette réaction a été découverte en 1937 chez Bayer.

Si deux équivalents d'isocyanates sont mis en présence d'un équivalent d'alcool, il se forme des allophanates. Cette réaction est réversible et la dissociation de l'allophanate se fait à des températures supérieures à 150°C.

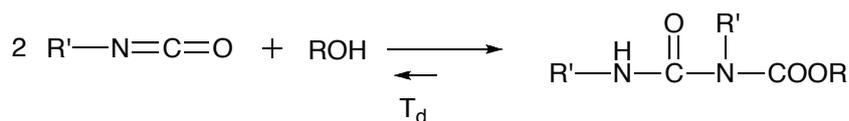


Schéma 80 : Formation des allophanates

Le *t*-butanolate de potassium est un catalyseur efficace pour la réaction de formation des allophanates⁶⁷. Cette réaction est réversible. En effet, en chauffant à 200°C, l'alcool et l'isocyanate sont régénérés. En ajoutant un troisième équivalent d'isocyanate, il se forme un isocyanurate et non un biuret.

Dans les conditions classiques de l'entreprise IVA, aucun catalyseur n'est utilisé pour la formation du carbamate. En effet, les alcools réagissent avec les isocyanates sans catalyseur, l'alcool jouant le rôle

⁶⁷ Ulrich, H.; Tucker, B.; Sayigh, A. A. R. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3938-3941.

de base lui-même. C'est pourquoi nous allons uniquement nous intéresser au mécanisme de formation d'un carbamate sans catalyseur.

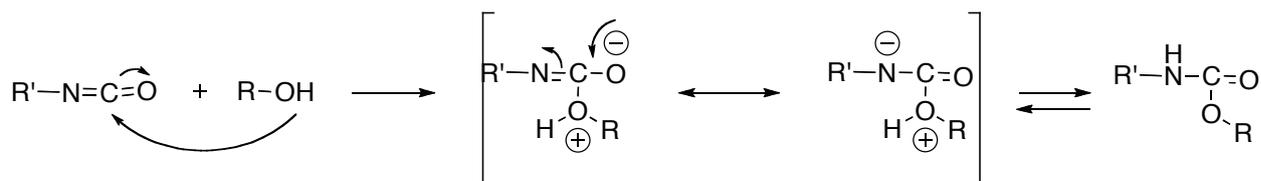


Schéma 81 : Mécanisme de formation du carbamate sans catalyseur

Le centre nucléophile de l'alcool attaque le carbone électrophile du groupe isocyanate. Cette première étape est suivie du transfert de l'hydrogène sur l'amidure.

Le carbamate formé redonne à température relativement élevée l'isocyanate ou le diisocyanate et l'alcool. La réaction entre un diisocyanate et un dianhydride d'acide a lieu dans un solvant polaire ou à l'état fondu. Elle a lieu en une seule étape et conduit à la formation de l'imide et donne un sous-produit, le dioxyde de carbone.

Quant au mécanisme de formation d'un imide à partir d'un diisocyanate et d'un dianhydride d'acide, nous l'avons présenté dans le premier chapitre sur l'étude bibliographique décrite dans la littérature.

Dans certains cas, la formation de l'imide se fait après celle de l'ester. En effet, Müller et *al.*⁵² en faisant réagir un mélange équimolaire d'un ester de l'anhydride trimellitique avec du MDI obtiennent un imide et donc un polyesterimide car la fonction anhydride d'acide contient des fonctions esters.

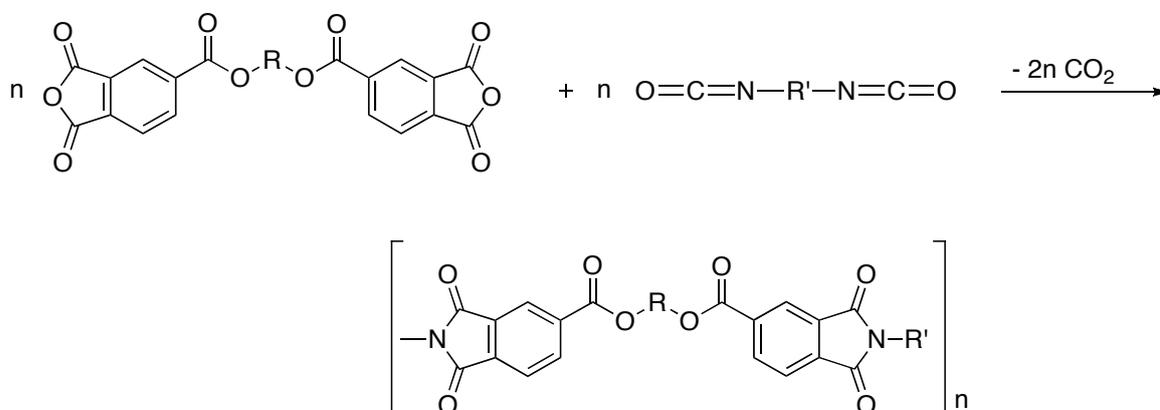


Schéma 82 : Formation de l'imide

Comme la fonction ester est incorporée dans l'anhydride d'acide, l'imide formé est soluble dans les solvants organiques contrairement aux polyimides qui résultent de la réaction entre un anhydride pyromellitique et d'un diisocyanate. Ces polyimides sont insolubles dans les solvants organiques.

L'entreprise Bayer⁶⁹ a déposé un brevet sur la synthèse de DiAcide Dimide à partir d'un diisocyanate et un anhydride d'acide tel que l'anhydride trimellitique en présence ou en l'absence de catalyseur à base de zinc dans des solvants inertes tel que le benzène à des températures avoisinant 150°C. Ce procédé de synthèse ouvre des voies à un large panel de solvants à partir du moment où ce solvant solubilise le PEI, ne rentre pas en compétition avec l'étape d'estérification et à une température d'ébullition relativement élevée (avoisinant 200°C).

Conclusions :

La synthèse du DiAcide DiImide (DADI) peut se faire à partir d'une diamine ou d'un diisocyanate et d'un dianhydride d'acide. Les synthèses se font sous atmosphère anhydre. Dans le cas où le diisocyanate est utilisé, la réaction se fait en une étape, le mécanisme de formation de l'imide passerait probablement par un cycle à 7 chaînons et il se forme du dioxyde de carbone.

Lorsque l'anhydride trimellitique est utilisé dans le cas où la réaction se fait en présence d'une diamine, l'anhydride d'acide réagit plus vite que le groupement acide carboxylique. Cette étape intermédiaire peut conduire à la formation de l'imide. Comme l'acide carboxylique ne réagit pas, il se forme un DADI. Ce DADI est le précurseur de la réaction d'estérification, est utilisé comme diacide.

Lorsqu'un diisocyanate est utilisé, il est nécessaire de bloquer la fonction isocyanate de manière à contrôler sa réactivité vis-à-vis des groupements acide carboxylique et anhydride d'acide. L'entreprise Bayer a montré qu'il n'était pas nécessaire d'utiliser un agent bloquant pour former l'intermédiaire DADI. En effet, ils ont montré qu'il était possible de synthétiser cet intermédiaire en utilisant ou non un catalyseur en présence de solvants inertes à des températures avoisinant 150°C.

Nous allons présenter les différentes voies de synthèses des polyesters.

II. Synthèse du polyester

Il existe différentes voies de synthèse des polyesters⁷⁰ : la réaction entre un acide carboxylique et un alcool, la réaction entre un alcool et un chlorure d'acyle (réaction de Schotten-Baumann), la réaction entre un ester et un alcool.

Dans notre étude nous allons uniquement présenter les voies de synthèse entre un acide carboxylique et un alcool, et la réaction entre un ester et un alcool.

Les diacides synthétisés précédemment sont engagés dans des réactions de polycondensation en présence de diols (MEG) et de triols (THEIC), de diméthylester (DMT) et de catalyseur acide et conduisent à la formation d'ester par des réactions d'estérification et de transestérification avec formation de l'eau et du méthanol.

⁶⁹ Müller, MM. G.; Merten, R. BE. Patent 659018, July 29, 1965.

⁷⁰ Edlung, U.; Albertsson, A.-C. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2003**, 55, 585-609.

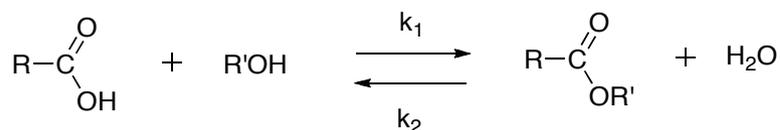


Schéma 83 : Réaction d'estérification

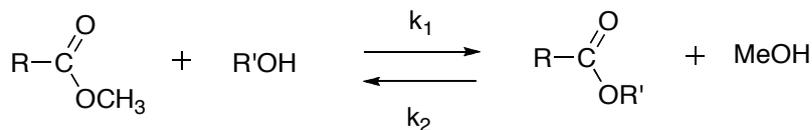


Schéma 84 : réaction de transestérification

Cette réaction peut être catalysée par des métaux tels que les acétates ou octanoates de zinc, le manganèse, ou des titanates comme tétrabutyltitanate (TBT). Ce dernier est le plus utilisé en industrie en raison de l'excellente qualité du polymère final obtenu avec ce catalyseur (pas de formation de sous-produit) et du fait qu'en fin de synthèse, l'excès de glycol est récupéré, qu'il n'y a pas besoin de traiter la réaction pour éliminer le catalyseur. La réaction d'estérification à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool est une réaction équilibrée. La présence d'ester et d'eau amène donc à la reformation de l'acide carboxylique et de l'alcool. Pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester, il faut soit éliminer l'eau du milieu soit se placer en excès d'un des deux réactifs. L'élimination de l'eau est plus simple étant donné son point d'ébullition. Elle se fera par distillation.

Lors de l'étude de la synthèse du polyesterimide, en plus d'une réaction d'estérification, une réaction de transestérification a lieu. Il s'agit de la réaction entre le diméthyltéréphtalate (DMT) avec les alcools présents dans le milieu THEIC et MEG donnant un ester avec élimination du méthanol. Cette réaction est catalysée par les acides. Cette réaction est une réaction équilibrée et l'équilibre peut être déplacé dans le sens souhaité en utilisant un excès de réactif ou en retirant l'un des produits au fur et à mesure de la réaction.

La formation du polyesterimide est suivie d'une étape de formulation. Lors de cette étape, les additifs tels que des résines phénoliques, le catalyseur de réticulation (en général le titanate) sont ajoutés dans le prépolymère formé et la réaction de polycondensation se fait dans le four lors de l'étape d'émaillage.

III. Remplacement du crésol dans la synthèse du PEI

Baucoup d'études ont été menées pour substituer le crésol dans la synthèse du PEI. Des synthèses de PEI ont été réalisées sans solvant⁷¹.

⁷¹ Halfar, R.; Todter-Konig, S.; Lienert, K-W.; Rost, S.; Hartkopp, S.; Moritz, H-S. WO. Patent 2013/020953, Feb 14, 2013.

L'entreprise Elantas⁷² a proposé un mélange de solvant constitué d'un monocycle aromatique contenant un groupement ester tel que le benzoate de méthyle et l'isophorone. Mais le benzoate de méthyle proposé comme alternative au crésol dans la synthèse de PEI jouerait également un rôle de réactif (structure proche du DMT) dans notre synthèse de PEI. Keating⁷³ a proposé un solvant non phénolique non toxique tel que le méthyl carbitol qui permet d'obtenir un PEI limipide en incorporant un monoéther de diéthylène glycol ou un triéthylène glycol à la résine. Les PEI sont dissout dans un solvant comprenant 40 à 100% d'éther monoalkylique ou monophénylique de diéthylène glycol. Le co-solvant utilisé peut être un hydrocarbure aliphatique ou aromatique. Bien que ces solvants à base d'éther soient non toxiques, l'incorporation des éthers d'alcools dans la résine de PEI abaisse la masse moléculaire et donc modifie certaines propriétés physiques recherchées.

Zamek⁷⁴ propose un mélange de solvant de type glycol et le 1-butoxyéthoxy-2-propanol pour réaliser la synthèse de polyesterimide. Le 1-butoxyéthoxy-2-propanol est introduit en début de synthèse et lors de l'arrêt de la synthèse, le glycol est ajouté aux alentours de 180°C. Le polymère est filtré et obtenu sous forme de poudre.

Dans la littérature, des alternatives au crésol ont été proposées mais les propositions ne sont pas satisfaisantes. En effet, les solvants proposés peuvent également jouer le rôle de réactif ce qui peut abaisser la masse moléculaire et modifier les propriétés du polymère attendu.

L'un des objectifs de cette thèse est de substituer le crésol et le phénol dans la synthèse et la formulation des polyesterimides par un solvant ou mélange de solvants plus « éco compatibles » dans le cadre de REACH. En effet, le crésol est toxique par ingestion, inhalation, et par contact avec la peau. Il est mutagène, irritant pour la peau et les yeux et peut causer la brûlure de la peau ou sa décoloration. Une exposition chronique peut engendrer des problèmes au niveau du foie et des reins. Le phénol quant à lui est toxique et corrosif. Il est toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

A cet objectif, nous allons dans un premier temps, faire la synthèse des « buildings-blocks » de manière à identifier les bandes caractéristiques de ces molécules qui sont très similaires à la structure du PEI. Ensuite, nous allons étudier le rôle du crésol dans la synthèse du PEI ce qui va nous permettre de voir les familles de solvants à tester pour substituer ces solvants.

Puis, nous allons réaliser la synthèse du PEI dans les conditions établies par IVA en faisant un suivi IR *in situ* de la formation du carbamate et une analyse IR *ex situ* du DADI obtenu et du PEI. Enfin, nous pourrons comparer ces données IR à celles obtenues lors de la synthèse du PEI dans de

⁷² Gunter, S.; Biondi, G.; Penczek, P.; Wardzinska, E. EP. Patent 1476516, Sep 07, 2005.

⁷³ Keating, J. T. U.S. Patent 4,119,605, Oct 10, 1978.

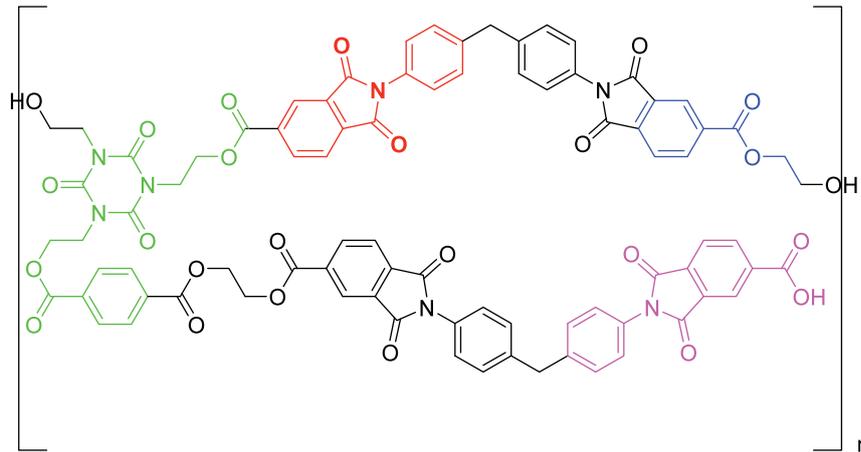
⁷⁴ Zamek, O. S. U.S. Patent 4,267,231, May 12, 1981.

nouveaux solvants. Ces études nous permettront de comprendre le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de la formation du DADI et de cribler les familles de solvants susceptibles de remplacer le crésol et le phénol.

Deuxième partie : Résultats et discussion

I. Synthèse des « building-blocks » pour la caractérisation infrarouge du polyesterimide

Afin de pouvoir identifier au mieux les bandes caractéristiques du polyesterimide, nous avons synthétisé des modèles moléculaires qu'on retrouve dans la structure du polyesterimide.



Polyesterimide (PEI)

Schéma 85 : Structure du polyesterimide

La structure du PEI représentée Schéma 85 présente des codes couleurs. Ces codes couleurs sont assimilés aux motifs qu'on retrouve dans la structure et qui permettent d'identifier le polymère. Nous avons ainsi synthétisé l'imide, l'imide acide, l'ester, l'ester à partir du THEIC ou l'ester à partir du MEG.

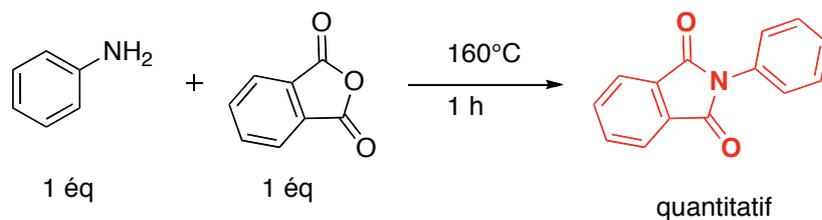


Schéma 86 : Synthèse du benzylphthalimide

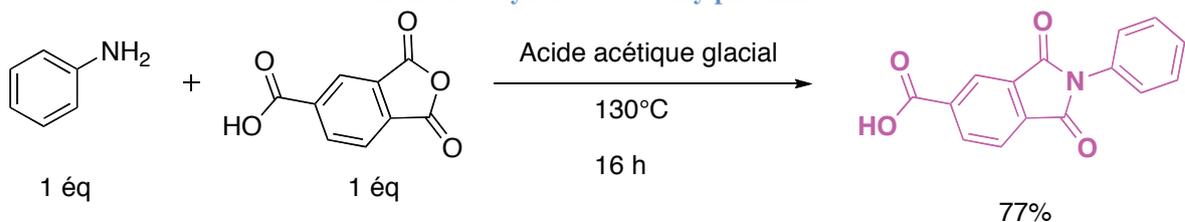
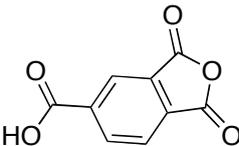
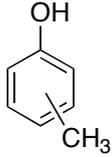
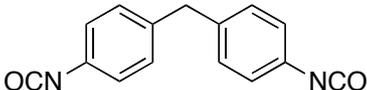
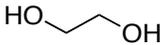
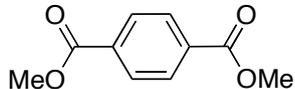
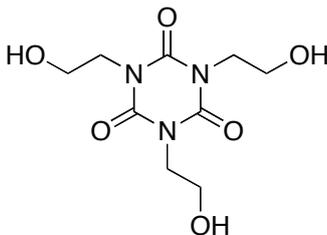
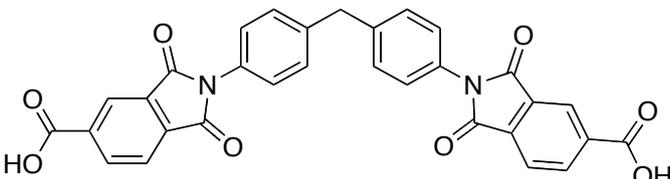
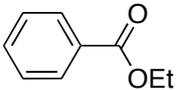


Schéma 87 : Synthèse de l'imide acide

	Bandes IR	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
<p>TMA</p> 	<p>C=O anhydride</p> <p>C=O acide</p> <p>C-O-C</p> <p>C-O et C-C anhydride</p> <p>C-H ar</p>	<p>1779</p> <p>1628</p> <p>1226</p> <p>884 et 921</p> <p>721</p>
<p>Crésol</p> 	<p>O-H déformation</p>	<p>2800 - 3500</p>
<p>MDI</p> 	<p>NCO</p>	<p>2260</p>
<p>MEG</p> 	<p>O-H déformation</p>	<p>2873-3500</p>
<p>DMT</p> 	<p>C=O</p>	<p>1715</p>
<p>THEIC</p> 	<p>C=O</p> <p>C-N</p> <p>O-H déformation</p>	<p>1671</p> <p>1358</p> <p>2883-3500</p>
<p>DADI</p> 	<p>C=O</p> <p>O-H déformation</p>	<p>1725</p> <p>2534-3500</p>
<p>Benzoate d'éthyle</p> 	<p>C=O</p> <p>C-O</p>	<p>1704</p> <p>1422</p>

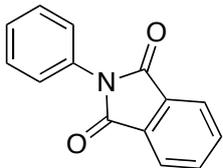
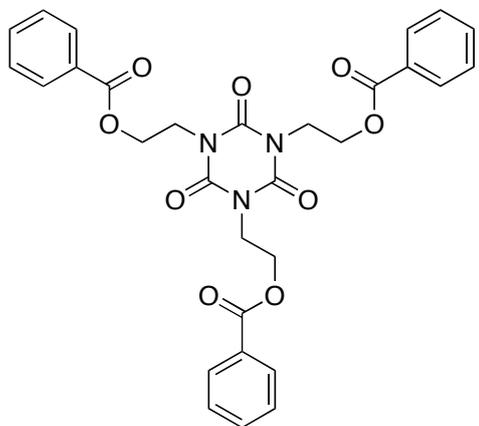
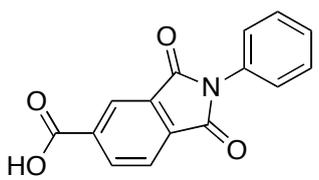
<p style="text-align: center;">Benzylphthalimide</p> 	<p style="text-align: center;">C=O C-N</p>	<p style="text-align: center;">1703-1734 1382</p>
<p style="text-align: center;">Isocyanurate d'ester</p> 	<p style="text-align: center;">C=O ester C=O isocyanurate C-O ester C-H ar</p>	<p style="text-align: center;">1714 1684 1458 715</p>
<p style="text-align: center;">Imide acide</p> 	<p style="text-align: center;">C=O imide C=O acide O-H déformation</p>	<p style="text-align: center;">1700 1687 2537-3500</p>

Tableau 21 : Table IR des bandes caractéristiques des réactifs de départ et des « building-blocks »

Contrairement à la synthèse du PAI, nous n'avons pas envisagé la formation des fonctions urées ou la dimérisation ou trimérisation des isocyanurates. En effet, le crésol est un solvant moins hygroscopique que la NMP.

De plus, lors de la synthèse du composé DiAcide DiImide (DADI), le nombre d'équivalent de l'isocyanate présent est inférieur à celui de l'alcool (l'alcool joue le rôle à la fois de solvant et d'agent de blocage). De ce fait, la formation de l'allophanate n'a pas été prise en compte.

En terme d'étude de réactivité, nous n'avons pas étudié la seconde étape à savoir l'étude de la réactivité entre un acide carboxylique et un alcool ou entre un ester et un alcool en présence d'un catalyseur pour conduire à la formation d'un ester respectivement par réaction d'estérification ou de transestérification, car ces réactions ont déjà été largement décrites.

Pour la seconde étape de la réaction, le crésol joue uniquement le rôle de solvant. Les alcools présents dans le milieu réactionnel sont des alcools primaires et le crésol est un alcool aromatique. Les dérivés du phénol sont moins réactifs que les alcools primaires. C'est donc pour ces raisons que nous nous

sommes uniquement focalisés sur l'étude de la réactivité du crésol dans la première étape de synthèse du DADI.

II. Étude du rôle du solvant dans la première étape de synthèse

II - 1. Étude de la réactivité entre le phénylisocyanate et le crésol : formation du carbamate

Nous avons utilisé comme modèle du MDI le phénylisocyanate. Un mélange équimolaire de phénylisocyanate et de crésol est chauffé selon une rampe de température de 60 à 110°C pendant 30 minutes (cette rampe de température est celle qu'utilise l'entreprise IVA dans la synthèse du DADI). La réaction est suivie par IR *in situ*.

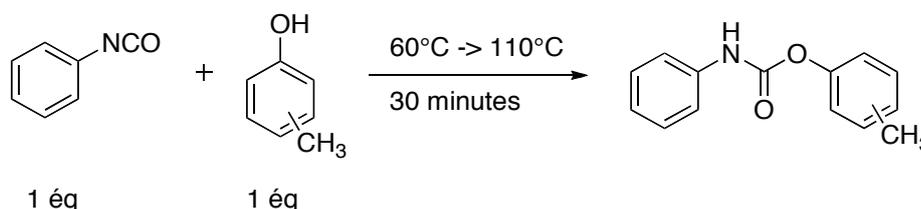


Schéma 90 : Formation d'un carbamate

Au bout de 30 minutes de réaction, la bande de vibration de l'isocyanate a totalement disparu. Il se forme de nouvelles bandes en IR, qui correspondent à celles des carbamates.

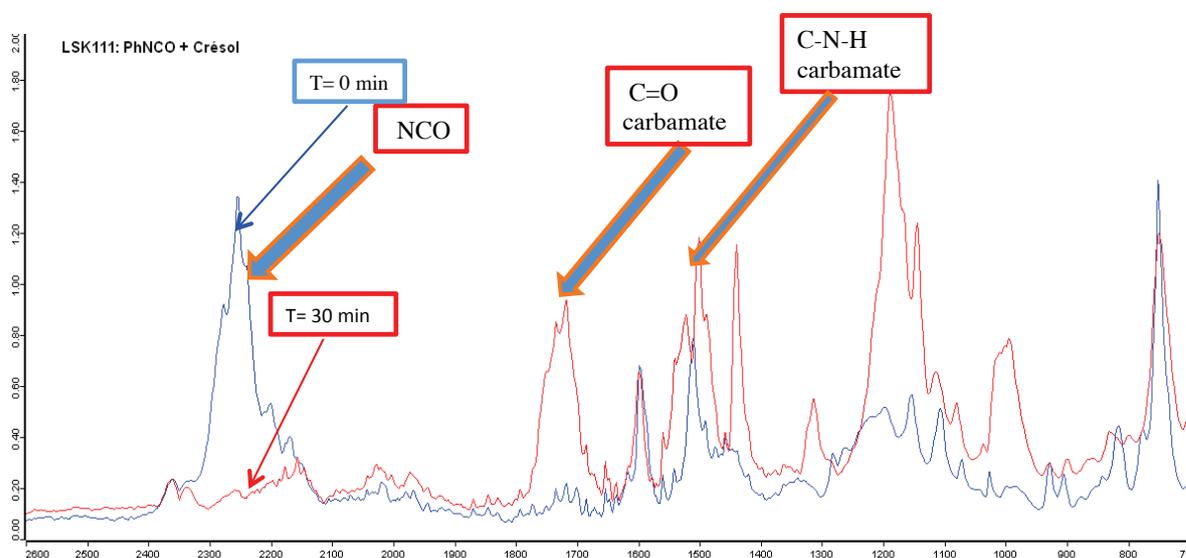


Figure 22 : Suivi IR *in situ* de la réaction entre le phénylisocyanate et le crésol

Le crésol ne joue pas uniquement le rôle de solvant dans la synthèse du polyesterimide, il joue également le rôle d'agent de blocage lors de la première étape de synthèse. Cette première étape est-elle réversible ?

II - 2. Étude de la réactivité entre le carbamate et l'anhydride phtalique

Nous avons voulu vérifier si la formation du carbamate est une réaction réversible, et si l'isocyanate formé peut réagir avec un anhydride d'acide pour conduire à la formation d'un imide.

Dans cette étude, nous n'avons pas utilisé l'analyse IR *in situ*. Comme nous l'avons présenté dans la partie bibliographique, la réversibilité d'un carbamate en isocyanate et en alcool se fait à des températures relativement élevées, incompatibles avec l'utilisation de la sonde infrarouge. D'autre part, notre étude IR *in situ* se fait en solution tandis que les composés formés ne sont généralement pas solubles dans les solvants crésyliques comme nous l'avons présenté dans l'étude bibliographique sur la synthèse du DADI.

Au carbamate formé précédemment par réaction entre le phénylisocyanate et le crésol, une quantité équimolaire d'anhydride phtalique a été introduite dans le milieu réactionnel. Pour des raisons de facilité d'agitation, nous avons introduit du crésol en tant que solvant dans la réaction.

Nous avons utilisé la rampe de température suivante :

110 -> 180°C : pendant une heure

180-> 190°C : pendant deux heures

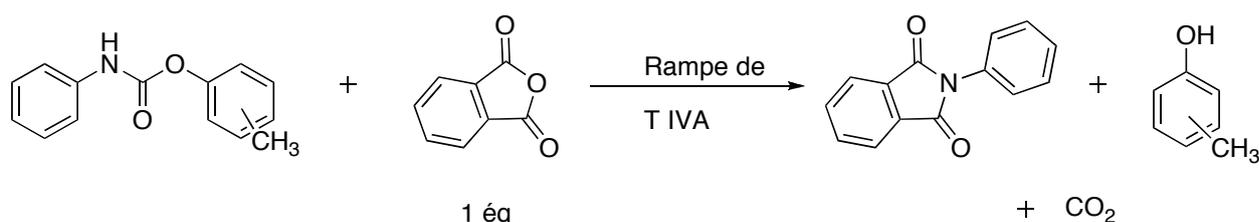


Schéma 91 : Formation du benzylphtalimide

Après trois heures de réaction, nous avons obtenu un solide en suspension dans le crésol. Le milieu réactionnel a été filtré et lavé au dichlorométhane. Le solide obtenu a été analysé en RMN. Cette analyse a permis de confirmer la formation du benzylphtalimide.

Ainsi, le carbamate redonne l'isocyanate et le crésol. En présence d'anhydride phtalique, cela conduit à la formation d'un imide.

Nous pouvons après cette étude confirmer la réversibilité du carbamate à haute température et vérifier le rôle du crésol comme agent bloquant des fonctions isocyanates.

II - 3. Étude de la réactivité entre le carbamate et l'anhydride trimellitique

Nous avons voulu voir si en faisant réagir un carbamate avec l'anhydride trimellitique, la réaction est sélective.

Une fois le carbamate obtenu, nous avons introduit une quantité équimolaire d'anhydride trimellitique et nous avons ajouté du crésol comme précédemment dans le but d'avoir un milieu réactionnel manipulable. Comme précédemment, la rampe de température de l'entreprise IVA a été utilisée.

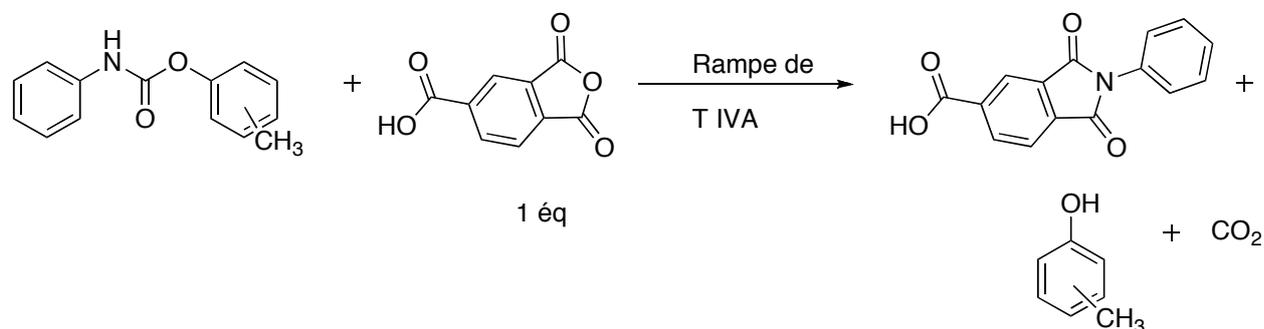


Schéma 92 : Formation de l'imide acide

En début de synthèse, nous avons fait un suivi IR *in situ*. La référence de la réaction a été l'air. Les mesures ont été faites toutes les 5 minutes. Les premières analyses ne montrent pas de bande isocyanate (confirmation des résultats précédents : le crésol bloque le phénylisocyanate). On a entre autre observé l'apparition en très faible proportion de l'intensité de la bande isocyanate, elle est passée de 0,1 à 0,15. De plus, nous avons observé la disparition progressive des bandes C-O et C-C de l'anhydride d'acide du TMA et avons observé l'apparition des bandes correspondantes à l'imide. Après trois heures de synthèse, nous avons obtenu un solide en solution dans le crésol. Le milieu réactionnel a été filtré et lavé au dichlorométhane. Le solide obtenu a été analysé en RMN. Cette analyse a permis de confirmer la formation du composé imide acide.

En présence de deux fonctions réactives, la formation de l'imide à l'instar de l'amide a été obtenue de manière préférentielle. La fonction anhydride d'acide est plus réactive que la fonction acide carboxylique. Il n'y a pas de mélange de produits.

En deux étapes, l'imide est formé sans réaction secondaire.

III. Synthèse du polyester-imide dans le crésol suivi IR *in situ* et *ex situ* du polyester-imide et son mécanisme de formation

III - 1. Synthèse du polyesterimide dans le crésol suivi IR *in situ* et *ex-situ*

Avant de substituer le crésol et le phénol dans la synthèse de polyesterimide, nous avons synthétisé le polyesterimide dans le crésol comme dans les conditions de synthèse de l'entreprise IVA. En fin de synthèse, nous avons caractérisé le polyesterimide, puis le polymère a été émaillé et les propriétés du

fil évaluées. Ces résultats permettront ainsi de comparer lors du criblage des solvants, les résultats et voir s'il est possible de substituer ces deux solvants.

- La première étape de synthèse est la formation de l'intermédiaire DiAcide DiImide (DADI) : cette étape est subdivisée en deux parties

Dans un premier temps, la formation du carbamate se fait en 30 minutes.

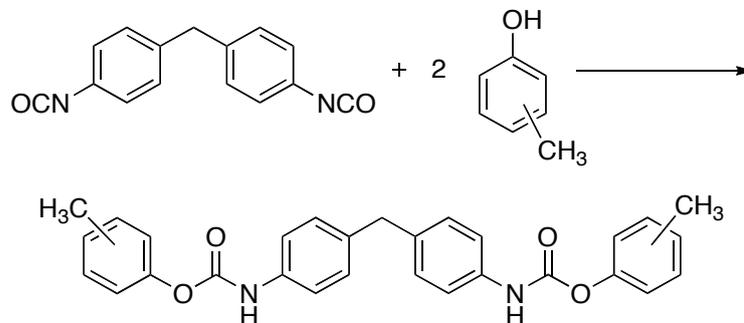


Schéma 93 : Synthèse du carbamate

L'analyse IR *in situ* du milieu réactionnel montre la réaction qui a lieu entre le MDI et le crésol.

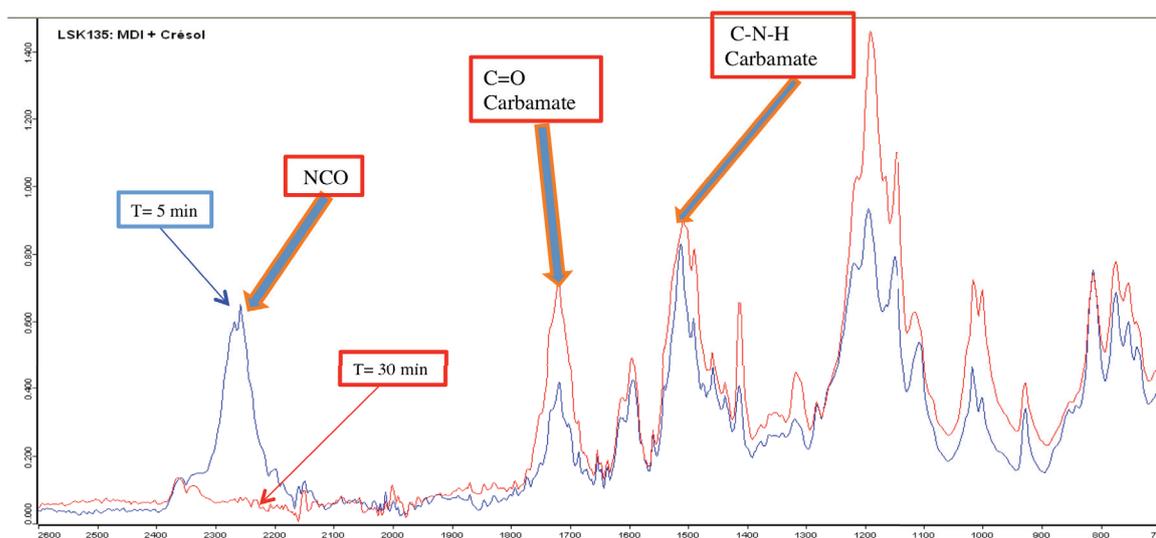


Figure 23 : Spectre IR de la formation du carbamate

A 110°C un palier de 15 minutes est observé pour permettre l'ajout du TMA.

La formation du carbamate est suivie de la formation de l'imide. 2 équivalents d'anhydride trimellitique ont été ajoutés dans le mélange précédent ainsi que du crésol comme solvant soit un total de 5,5 équivalents.

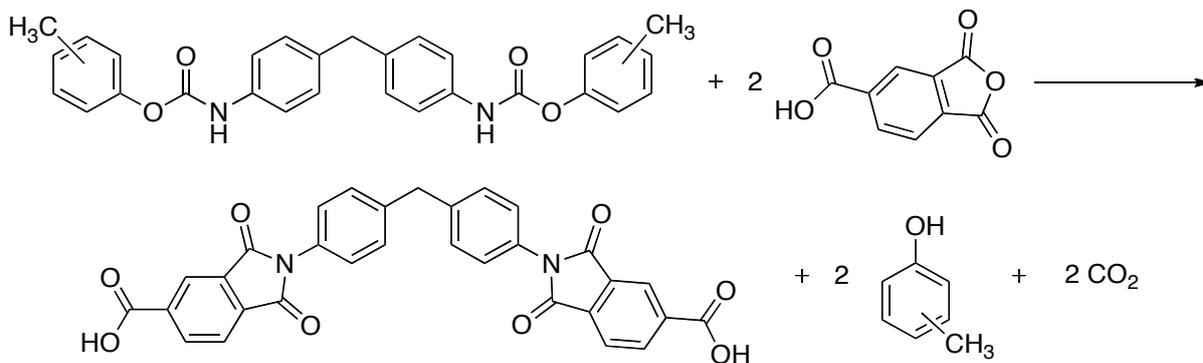


Schéma 94 : Synthèse du DADI

Cette réaction est exothermique. De plus, il se forme du dioxyde de carbone en cours de synthèse. Après 3 heures de synthèse, on obtient un précipité jaune.

Le DADI n'est pas soluble dans le crésol. Le produit obtenu a été filtré sur Büchner et lavé à l'éther diéthylique. La poudre de couleur jaune obtenue a été analysée en RMN confirmant la structure du produit voulu.

➤ La seconde étape est la réaction d'estérification et de transestérification

Dans le réacteur, au composé DADI obtenu précédemment, de l'éthylène glycol, du diméthyltéréphtalate, du THEIC et le catalyseur à base de titanate sont ensuite introduits. L'ensemble est chauffé sous forte agitation. En cours de synthèse, les distillats (eau et méthanol) sont recueillis. La réaction est suivie par mesure de la viscosité au tube uF à 25°C au taux d'extrait sec de 25%. En cours de synthèse, du vernis est prélevé et du xylénol chaud est ajouté pour se placer à un taux d'extrait sec de 25% et ainsi mesurer la viscosité du polymère. Lorsque la viscosité désirée est atteinte (1450 +/- 100 cSt), la réaction est refroidie et des solvants d'arrêt de type Solvesso 100 et le phénol sont ajoutés aux alentours de 80° afin d'obtenir un vernis d'émaillage à un taux d'extrait sec de 55%.

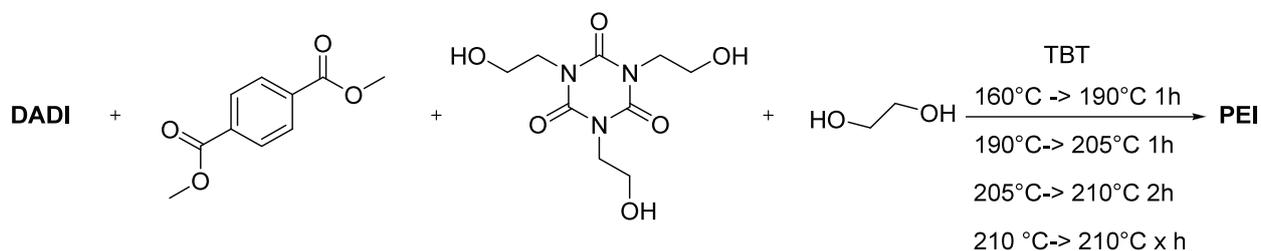


Schéma 95 : Synthèse du PEI

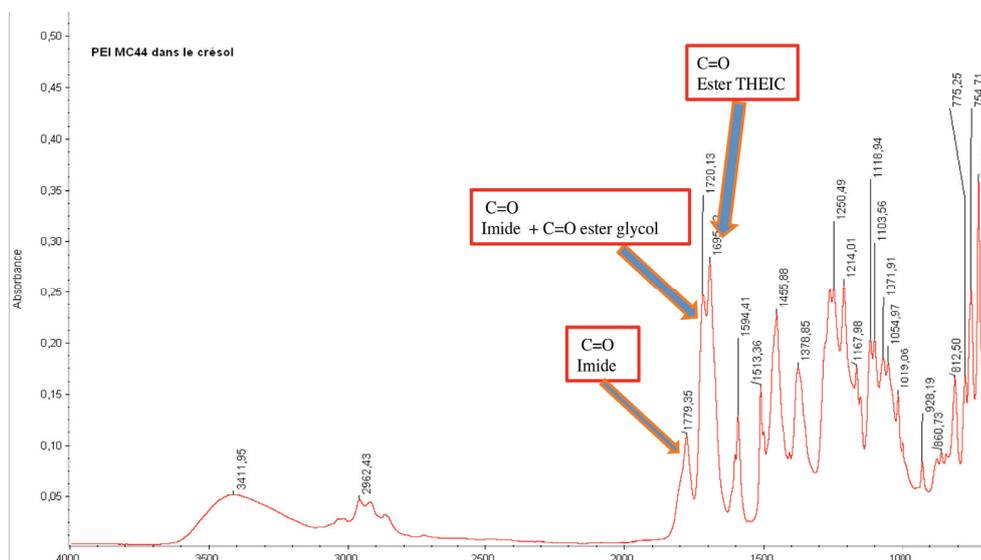


Figure 24 : IR du PEI

A partir des bandes caractéristiques des « buildings-blocks », le suivi IR de la synthèse du PEI dans le crésol a permis d'identifier les bandes caractéristiques du PEI. Le tableau suivant récapitule les bandes imide et ester du PEI et permet d'avoir une table IR de notre polymère.

Bandes IR	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
C-O et C-C anhydride du TMA	886 et 919
C-O acide du TMA	1225
C-N PEI	1378
C=O acide du TMA	1628
C=O isocyanurate THEIC	1671
C=O ester THEIC du PEI	1693
C=O imide DADI	1714
C=O imide + ester glycol PEI	1719
C=O anhydride du TMA et imide du PEI	1779
NCO isocyanate	2262

Tableau 22 : Table IR des bandes caractéristiques du PEI

La dernière étape de synthèse est la formulation. Lors de cette étape, différents additifs et solvants sont introduits avant l'émaillage du polymère au four.

Lors du criblage de nouveaux solvants, nous allons comparer les données IR de chaque polymère synthétisé dans ces nouveaux solvants et voir si nous obtenons le même polymère.

III - 2. Mécanisme de formation du polyesterimide

Dans nos conditions de synthèse, la réaction de synthèse du polyesterimide se fait en deux étapes. La première étape est la formation de l'intermédiaire DiAcide DiImide, obtenu lui même en deux étapes: Ces mécanismes sont en accord avec ceux décrits dans la littérature.

Conclusions :

Le mécanisme de la réaction permettant la formation de l'uréthane et de l'Imide Acide a été démontré. Cette étude nous a permis de comprendre le rôle du crésol. Le crésol joue à la fois le rôle d'agent bloquant dans l'étape de formation du DADI et le rôle de solvant dans l'étape d'estérification.

Pour la suite de l'étude, nous allons voir à partir de la bibliographie présentée précédemment s'il est possible de synthétiser le DADI dans des solvants qui ne sont pas nécessairement des agents bloquants de l'isocyanate.

IV. Synthèse du DADI dans de nouveaux solvants

L'une des étapes critiques dans la synthèse de PEI est la formation du DADI. Une fois le DADI obtenu, si le solvant de synthèse solubilise le PEI, il est possible de réaliser la synthèse du PEI dans ce solvant ou mélange de solvants.

IV - 1. Dans le Solvesso 100

Dans le brevet de Bayer⁵² décrivant la synthèse du DADI, ils utilisent comme solvant l'*o*-dichlorobenzène. Nous avons remplacé ce solvant par du Solvesso 100 (S100).

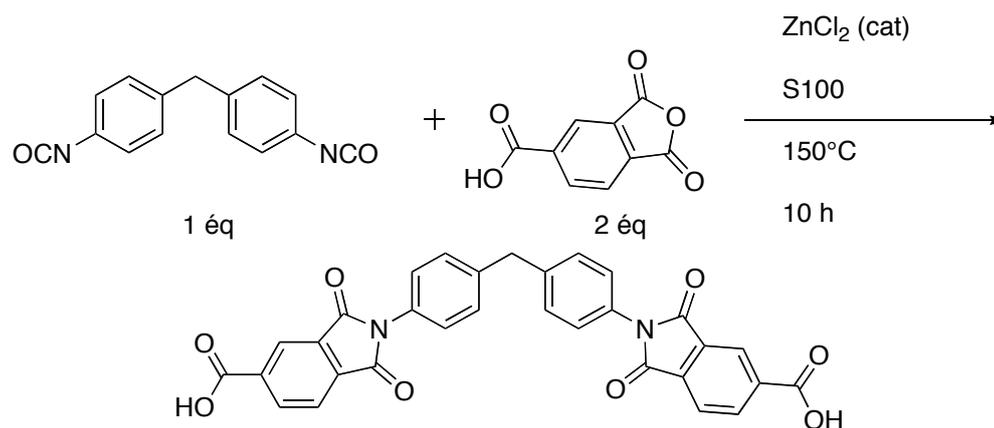


Schéma 96 : Synthèse du DADI en utilisant du S100 comme solvant

Cette réaction a été réalisée dans un réacteur de 250 mL. En fin de synthèse, nous avons obtenu une pâte de couleur jaune qui est le DADI.

IV - 2. Dans le carbonate de propylène (CP)

Nous avons d'abord voulu voir si le diisocyanate et le carbonate de propylène réagissaient. Nous avons fait réagir un équivalent de MDI avec 9,2 équivalents de carbonate de propylène. Le CP joue également le rôle de solvant. Nous avons chauffé le mélange réactionnel selon une rampe de température allant de 60 à 110°C pendant 30 minutes.

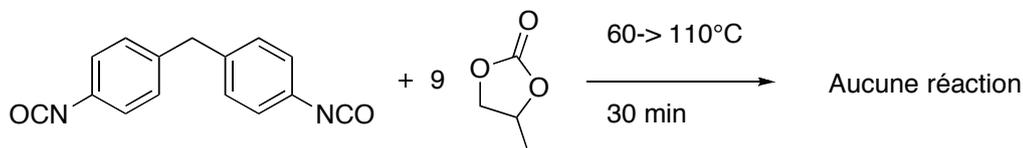


Schéma 97 : Etude de la réactivité entre le MDI et le CP

Après 30 minutes de synthèse, nous avons analysé le milieu en IR *ex situ*. La figure suivante montre les spectres IR du MDI, du CP et du milieu réactionnel. Nous n'observons aucune réaction entre les deux espèces dans ces conditions de synthèse.

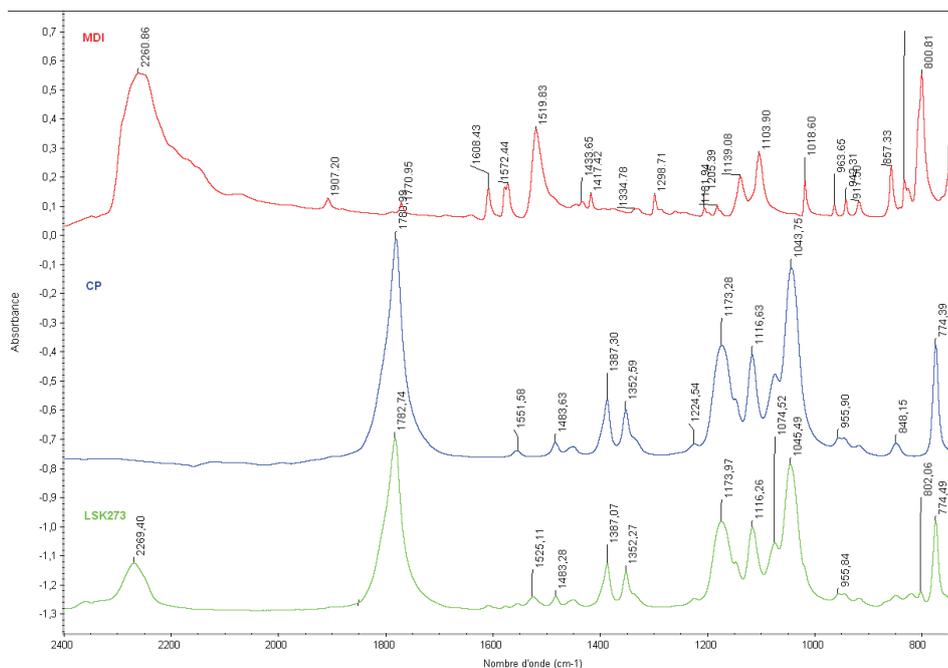


Figure 25 : Spectres IR du MDI, du CP et du mélange réactionnel

Afin de simplifier l'interprétation des analyses RMN et IR, le phénylisocyanate a été utilisé à la place du MDI. Nous avons fait réagir un équivalent de phénylisocyanate avec 9 équivalents de carbonate de propylène. Nous avons chauffé le mélange réactionnel selon une rampe de température de formation du DADI.

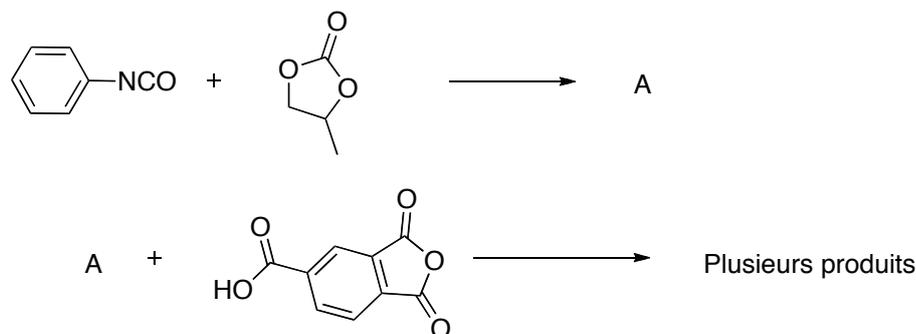


Schéma 98 : Tentative de synthèse de l'imide acide dans le CP

Après 3h45 minutes de synthèse, le milieu est refroidi et analysé en RMN ^1H . La zone aromatique est différente du spectre d'un phénylisocyanate. Elle est de plus difficile à interpréter. Le carbonate de propylène ne permet pas d'obtenir de l'imide acide, nous pourrions utiliser ce solvant uniquement lors de l'étape de formulation.

IV - 3. Dans l'alcool benzylique (AB)

Nous avons utilisé comme solvant l'alcool benzylique. C'est un solvant qui a des propriétés assez proches de celles du crésol mais n'est pas toxique.

Pour cette synthèse, nous avons utilisé le phénylisocyanate comme modèle du MDI. Comme dans la synthèse du DADI dans le crésol, en utilisant l'alcool benzylique, la synthèse est réalisée en deux étapes. La première étape est la formation du carbamate

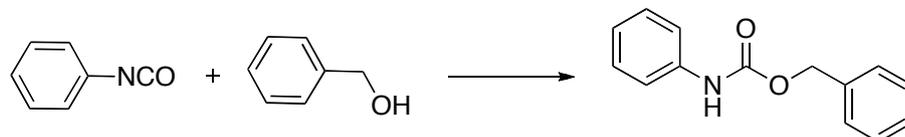


Schéma 99 : Synthèse du carbamate

Après 30 minutes de synthèse, l'anhydride trimellitique est ajouté.

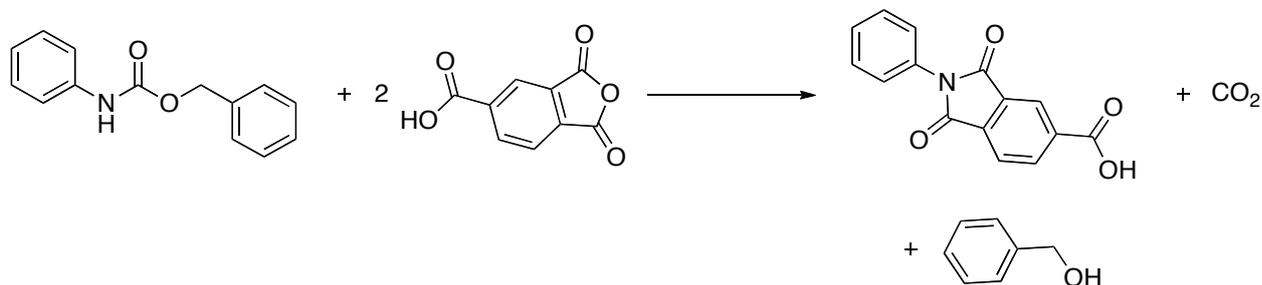


Schéma 100 : Formation de l'imide acide et régénération de l'alcool benzylique

En analysant en RMN la poudre jaune obtenue, il se forme de l'imide acide. L'alcool benzylique joue également un rôle d'agent bloquant de l'isocyanate

IV - 4. Dans l'acétophénone

En utilisant l'acétophénone comme solvant, nous avons réalisé la synthèse de l'intermédiaire DiAcide DiImide (DADI) à partir du procédé décrit dans le brevet Bayer⁶⁹ avec ou sans utilisation de catalyseur.

IV - 4 - 1. Procédé Bayer

Nous avons voulu voir s'il était possible de réaliser la synthèse du DADI dans l'acétophénone en utilisant les conditions de synthèse décrite dans ce brevet.

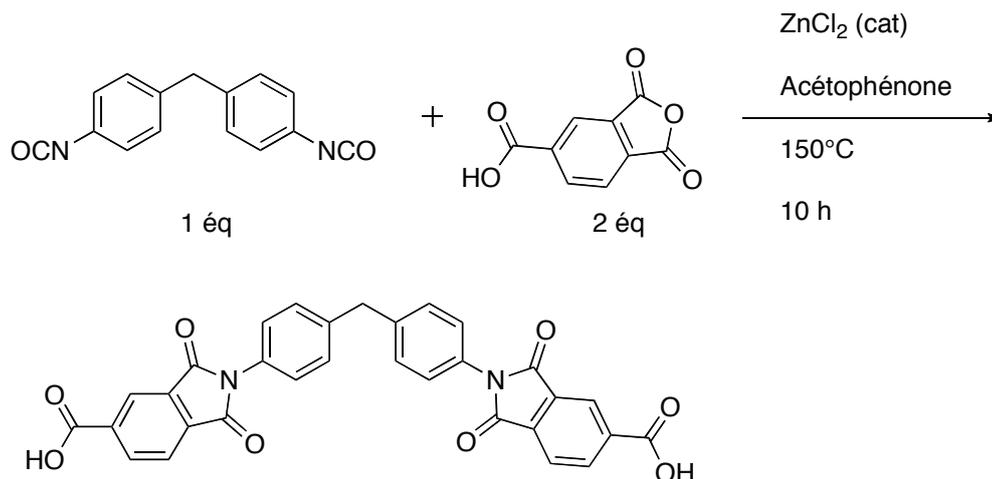


Schéma 101 : Synthèse du DADI dans l'acétophénone dans les conditions de synthèse du brevet Bayer

Après 10 heures de synthèse, le mélange obtenu est pâteux de couleur jaune clair. Après filtration, lavage et séchage, une poudre est obtenue. Elle a été analysée par analyse IR *ex situ*.

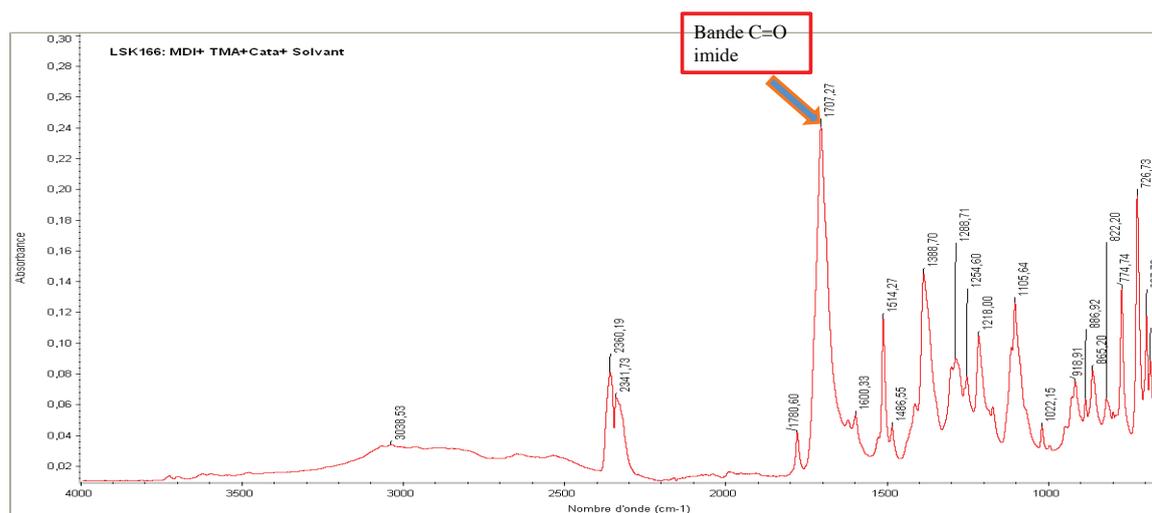


Figure 26 : Spectre IR du DADI

⁶⁹ Müller, MM. G.; Merten, R. BE. Patent 659018, July 29, 1965.

En IR, nous n'observons plus la bande isocyanate qui se trouve en général aux alentours de 2260 cm^{-1} . Il n'y a pas non plus la formation de la bande amide vers 1650 cm^{-1} . Il se forme uniquement de l'imide.

Ainsi, dans les conditions de synthèse décrite dans le brevet Bayer⁶⁹, il est possible d'obtenir le DADI dans un solvant inerte en absence d'agent bloquant.

D'autre part, comme la synthèse du polyester se fait en présence du catalyseur à base de titane (TBT), nous avons voulu voir s'il était possible d'obtenir le DADI en utilisant ce catalyseur à la place du chlorure de zinc qui a l'inconvénient d'être un catalyseur très hygroscopique et qui doit être utilisé anhydre. Ainsi, lors de l'étape d'estérification, nous introduirons uniquement les réactifs. Le catalyseur sera utilisé pour les deux étapes. Nous avons donc réalisé la synthèse du DADI en utilisant la quantité de catalyseur nécessaire à l'étape d'estérification et l'avons introduit en début de synthèse du DADI.

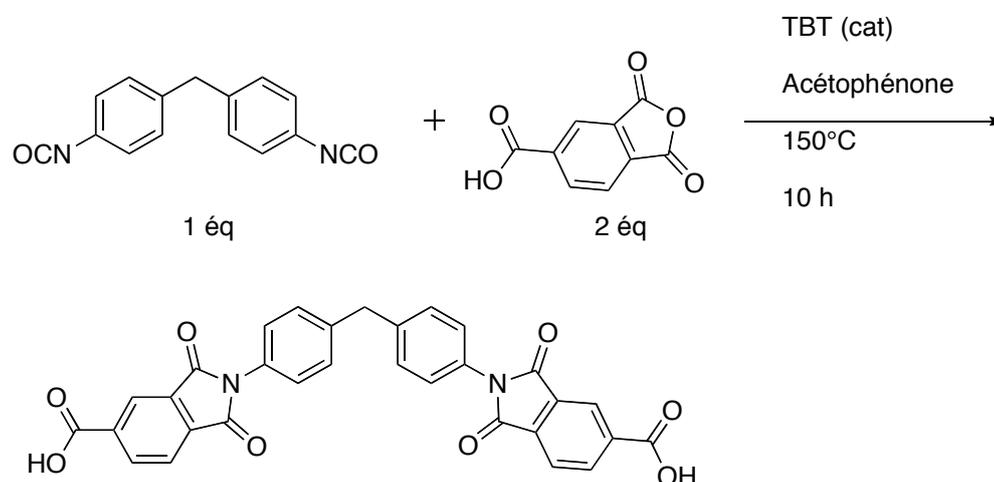


Schéma 102 : Synthèse du DADI dans l'acétophénone en utilisant du TBT ou l'octanoate de Zr comme catalyseur

Nous avons également testé l'octanoate de zirconium dans les proportions nécessaires pour l'étape d'estérification que nous avons introduit dans l'étape de synthèse du DADI.

Les deux catalyseurs testés ont permis d'obtenir le DADI. Pour la suite, nous utiliserons le catalyseur à base de titane pour les synthèses du DADI car ce catalyseur est également utilisé lors de l'étape d'estérification.

⁶⁹ Müller, MM. G.; Merten, R. BE. Patent 659018, July 29, 1965.

IV - 4 - 2. Tentative de la synthèse de DADI en variant la température de réaction

Comme le temps de réaction est de 10 heures à 150°C, nous avons voulu voir s'il était possible d'abaisser la température de synthèse et aussi le temps de réaction. En effet dans les conditions de synthèse de l'entreprise IVA, la réaction est chauffée de 60 à 190°C pendant 3 heures 30 minutes.

* A T = 60°C

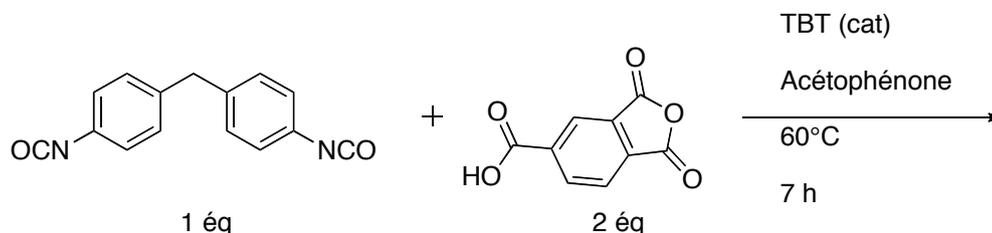


Schéma 103 : Tentative de synthèse du DADI dans l'acétophénone à T = 60°C en présence du TBT comme catalyseur

La réaction a été suivie par analyse IR *ex situ*. Différents prélèvements ont été fait en cours de synthèse et les échantillons ont été analysés en IR. La figure suivante montre l'évolution de la réaction après 4 heures 20 minutes de synthèse. Nous avons fait un zoom sur la région située entre 1450 et 1900 cm⁻¹ car elle nous permet d'observer la formation de l'imide. Elle donne également des informations sur la disparition de la bande vibrationnelle de l'anhydride d'acide et permet de voir si l'amide est formé.

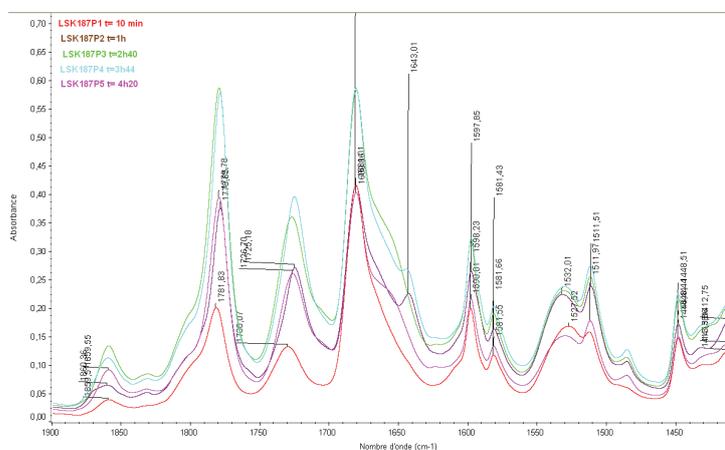


Figure 27 : Suivi IR *ex situ* de la tentative de synthèse du DADI à T = 60°C en présence du TBT comme catalyseur

Sur cette analyse IR, on constate que la bande correspondant à l'anhydride d'acide décroît considérablement après 4 heures 20 minutes de synthèse. On remarque également l'apparition de la bande correspondant à l'imide. De plus, vers 1650 cm⁻¹, il se forme probablement de l'amide.

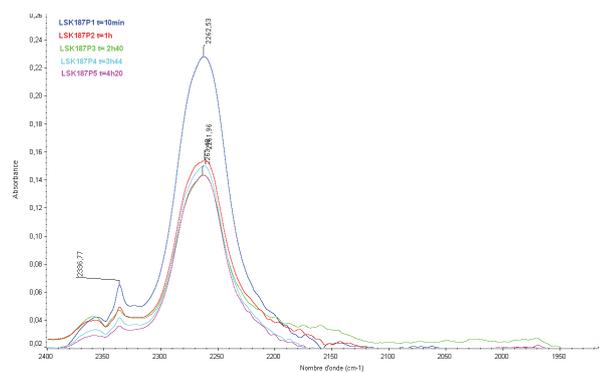


Figure 28 : Suivi IR ex situ de la bande isocyanate

Après 4 heures de synthèse, il y a encore de l'isocyanate dans le milieu réactionnel. En augmentant la durée de la réaction, au bout de 7 heures de synthèse, il reste encore de l'isocyanate dans le milieu réactionnel. Ce procédé de synthèse n'est pas intéressant pour la synthèse du DADI car le temps de réaction est très long et il n'est pas sélectif : en plus du DADI, il se formerait également de l'amide dans le milieu.

* A T = 80°C

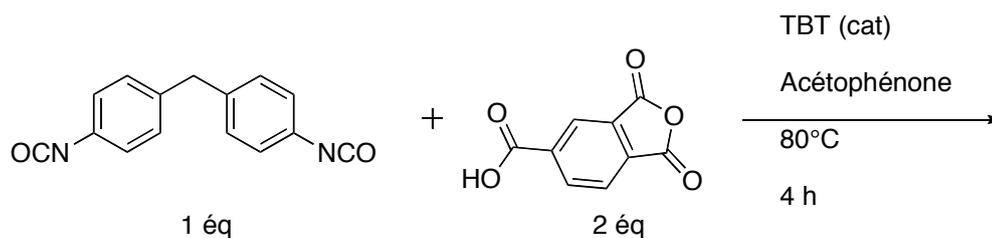


Schéma 104 : Tentative de synthèse du DADI dans l'acétophénone à T = 80°C en présence du TBT comme catalyseur

Nous avons augmenté la température de synthèse pour voir si la réactivité serait améliorée. La réaction a été suivie par analyse IR *in situ*.

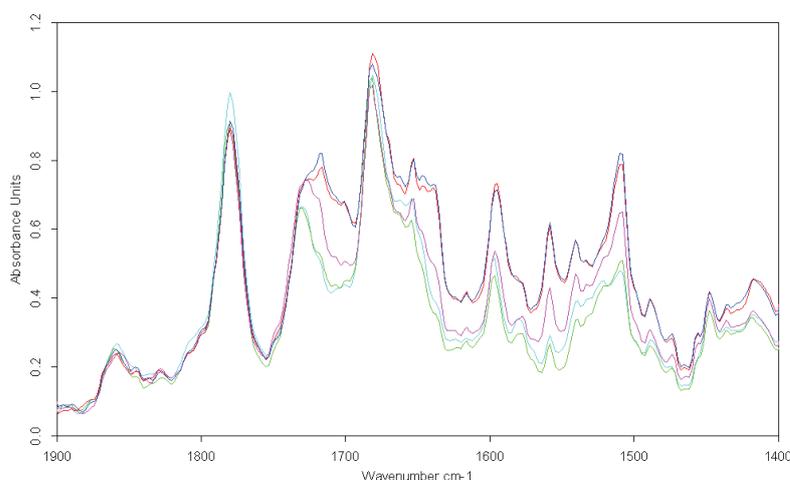


Figure 29 : Suivi IR *in situ* de la tentative de synthèse du DADI à T = 80°C en présence du TBT comme catalyseur

De cette analyse IR *in situ*, on constate que la bande correspondant à l'anhydride d'acide décroît un peu après 4 heures de synthèse. On remarque également la formation de la bande correspondant à l'imide. De plus, vers 1650 cm⁻¹, il se forme vraisemblablement de l'amide et de l'urée également. Comme précédemment, la réaction n'est pas sélective.

Selon le même protocole, nous avons conduit la réaction à 110°C et 130°C. Dans tous les cas, la réaction est soit incomplète, soit non sélective (formation d'urée et d'amide).

Conclusions :

Notre étude sur l'optimisation de la température et de la durée de réaction de la synthèse du DADI en utilisant l'acétophénone comme solvant et le TBT comme catalyseur ne nous a pas permis d'obtenir de meilleures conditions de synthèse que celles décrites dans le brevet de Bayer. La diminution de la température ne permet pas d'améliorer la sélectivité.

Nous avons donc voulu voir s'il était possible de faire la synthèse du DADI en absence de catalyseur. Nous avons réalisé la synthèse en conservant la température à 150°C mais en réduisant le temps de réaction. La synthèse a été suivie par analyse IR *in situ*.

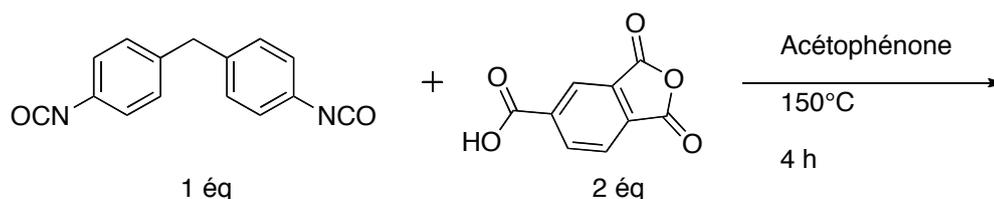


Schéma 105 : Synthèse du DADI dans l'acétophénone à T = 150°C en l'absence catalyseur

La réaction a été suivie par analyse IR *in situ*.

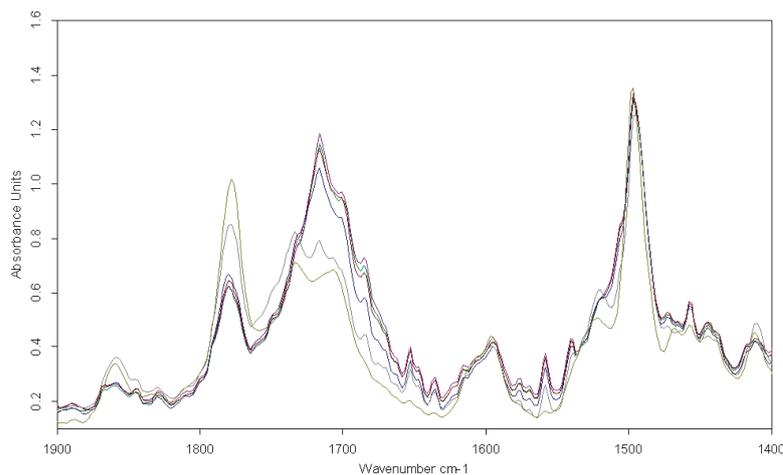


Figure 30 : Suivi IR *in situ* de la synthèse du DADI à T = 150°C en l'absence de catalyseur

Lorsqu'on fait réagir un équivalent de MDI avec deux équivalents de TMA dans l'acétophénone à 150°C pendant 4h, nous obtenons le DADI sans prise en masse en fin de réaction. C'est un procédé qui pourrait être utilisé chez IVA.

D'un point de vue de synthèse, en comparant les conditions de l'entreprise IVA et l'utilisation d'acétophénone sans catalyseur à 150°C, nous constatons que nos conditions permettent l'obtention du DADI à une température plus basse pour un temps de réaction équivalent.

IV - 4 - 3. Procédé IVA

Nous avons voulu voir s'il était possible d'obtenir le DADI en utilisant les conditions de synthèse de l'entreprise IVA à savoir sa rampe de température dans l'acétophénone sans utilisation de catalyseur.

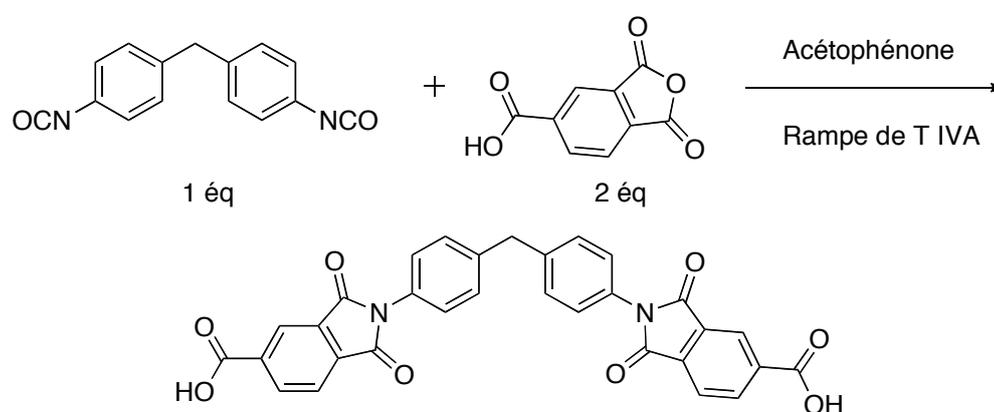


Schéma 106 : Synthèse du DADI dans l'acétophénone sans catalyseur

En utilisant la rampe de température de IVA, il est également possible d'obtenir le DADI dans ces conditions de synthèse.

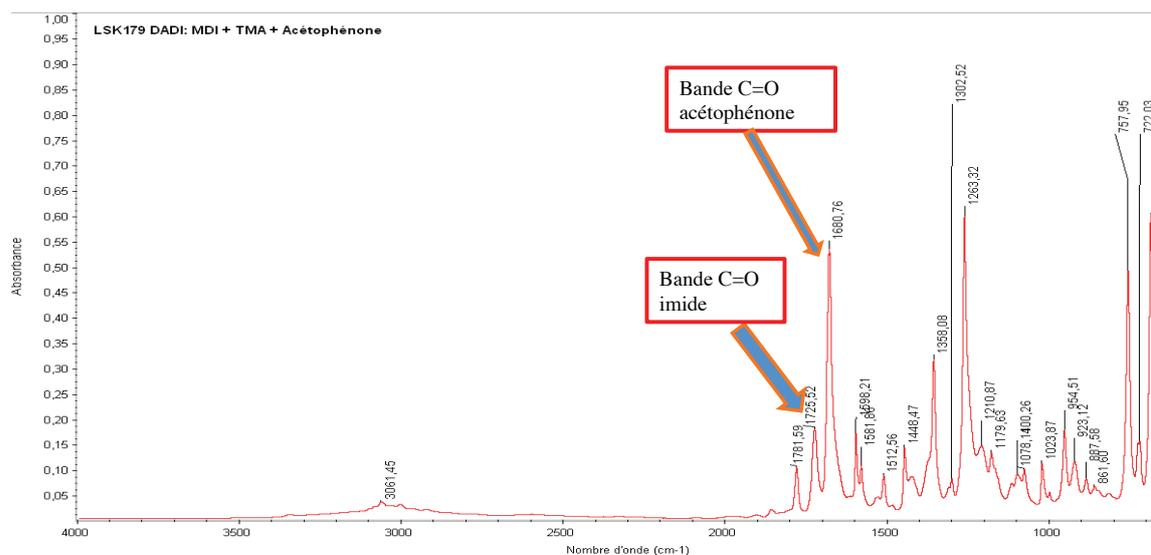


Figure 31 : IR du DADI dans l'acétophénone sans catalyseur

Conclusions :

L'un des objectifs de cette thèse était de remplacer le crésol et phénol dans la synthèse du polyesterimide. Le crésol joue le rôle de bloquant lors de la formation du DADI mais il joue également le rôle de solvant dans l'étape d'estérification.

Différents solvants ont été utilisés afin de remplacer le crésol. Parmi d'autres, l'alcool benzylique a permis de former le DADI.

Inspiré par un brevet déposé par l'entreprise Bayer en 1965, nous avons synthétisé le DADI sans avoir besoin d'utiliser un solvant bloquant. Le solvant utilisé pour remplacer le crésol est l'acétophénone. La synthèse du DADI a été réalisée avec différents catalyseurs (le chlorure de zinc, l'octanoate de zirconium et le catalyseur utilisé par IVA pour la synthèse de l'ester). Tous ces catalyseurs ont permis d'obtenir le DADI.

Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir le DADI avec la rampe de température que l'entreprise IVA utilise classiquement sans l'utilisation d'un catalyseur ou d'un solvant bloquant.

Il suffira donc de faire la synthèse du PEI dans les solvants qui le solubilisent mais il faudra vérifier au préalable : la **toxicité**, la **température d'ébullition**, le **coût**,...

V. Synthèse du polyesterimide dans de nouveaux solvants

Les critères de substitution du solvant ou mélange de solvants sont les suivantes :

- Solubiliser le PEI
- Avoir une température d'ébullition relativement proche de celles du crésol et phénol
- Le coût du solvant doit être acceptable dans l'industrie de l'émaillage, être proche de ceux du crésol et du phénol
- Aucune nécessité d'avoir un agent bloquant

V - 1. Synthèse du polyesterimide dans l'alcool benzylique

Il a été possible de synthétiser le DADI dans l'alcool benzylique. De plus en réalisant des tests de solubilité du PEI dans des solvants, nous avons observé que le PEI était soluble dans l'alcool benzylique. Comme nous l'avons présenté plus tôt, les conditions de synthèse du DADI dans l'alcool benzylique ne diffèrent pas donc nous n'allons pas y revenir.

La seconde étape de synthèse est la formation du polyester. Dans le réacteur contenant le DADI, le MEG, le DMT, le THEIC et le TBT sont introduits. La rampe de température de l'étape d'estérification est programmée.

Après douze heures de synthèse, la réaction a été refroidie. Le vernis obtenu est limpide de couleur marron orangée. Le polymère a été analysé en IR *ex situ*. En comparant le spectre infrarouge du PEI synthétisé dans l'alcool benzylique avec celui synthétisé dans le crésol (en rouge le PEI synthétisé dans le crésol et en bleu le PEI synthétisé dans l'alcool benzylique), on s'aperçoit que les deux spectres sont superposables.

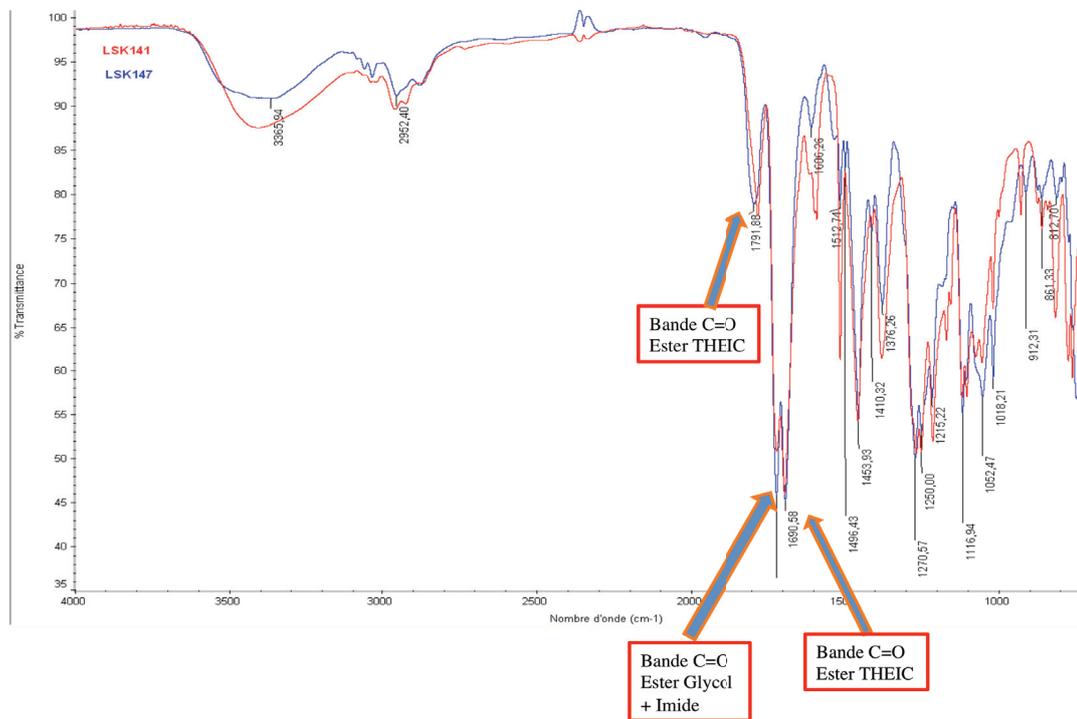


Figure 32 : IR PEI dans l'alcool benzylique vs PEI dans le crésol

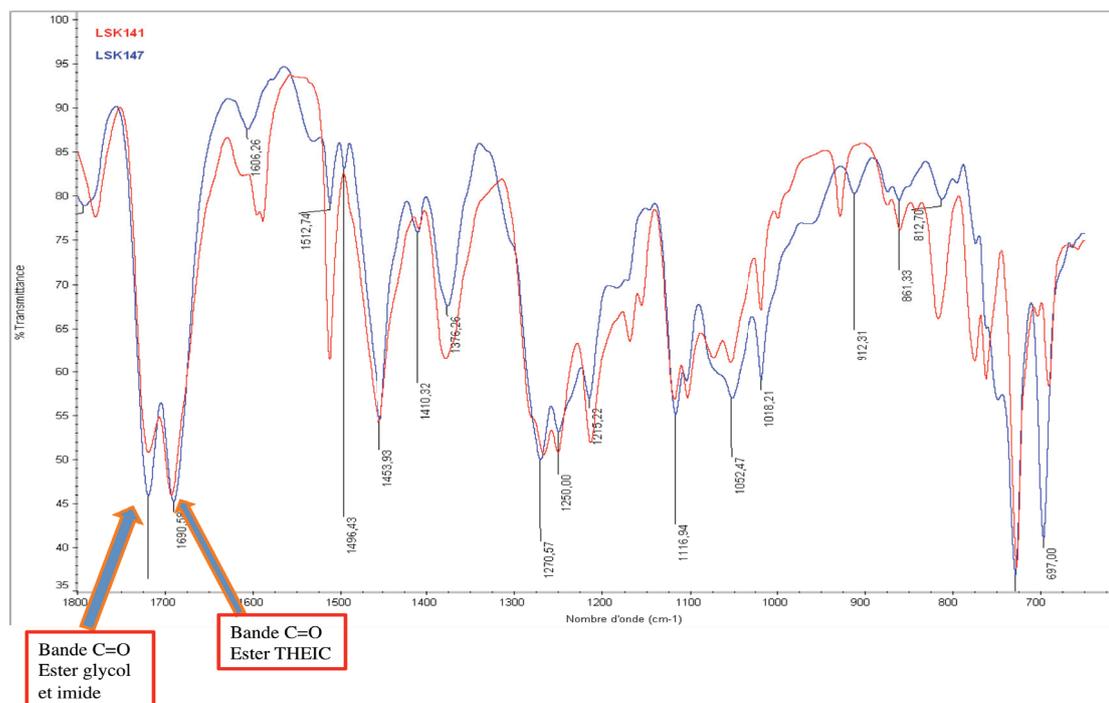


Figure 33 : Zoom sur les spectres IR du PEI synthétisé dans le crésol vs PEI synthétisé dans l'alcool benzylique

En analysant la masse moléculaire en GPC et en comparant avec une référence de synthèse de PEI dans le crésol, les masses moléculaires obtenues du PEI synthétisé dans l'alcool benzylique sont de 3206 g.mol^{-1} vs 10830 du PEI synthétisé dans le crésol. L'extrait sec final est de l'ordre de 44%. Les masses restent très faibles. La réaction est très lente lorsque l'alcool benzylique est utilisé comme solvant. Après 12 heures de synthèse, nous obtenons des masses faibles.

Bien qu'il soit possible de synthétiser du PEI dans l'alcool benzylique, l'alcool benzylique rentre en compétition avec les autres alcools primaires présents dans le milieu réactionnel. En plus d'être un solvant dans cette étape de synthèse, il joue également le rôle de réactif, de limitateur de croissance de chaînes.

Ce solvant a donc été abandonné car il ne permettait pas d'atteindre les masses désirées et rentrait en compétition dans la réaction.

V - 2. Synthèse du polyesterimide dans l'acétophénone

Une étude de marché a révélé que le niveau de prix de l'acétophénone s'avère du même ordre de grandeur que celui du crésol. De plus c'est un solvant inerte vis-à-vis des acides carboxyliques, des alcools et des esters. Comme montré précédemment, il est possible d'obtenir le DADI. Une fois le DADI obtenu, nous avons introduit le MEG, le DMT, le THEIC et le catalyseur dans le réacteur contenant le DADI. La rampe de température d'estérification a été programmée et différents prélèvements ont été effectués en cours de synthèse dans le but de suivre l'évolution de la viscosité. Une fois la viscosité souhaitée atteinte, nous avons refroidi le milieu réactionnel et introduit les solvants d'arrêt. Puis nous avons analysé en IR *ex situ* pour voir si le PEI avait été obtenu. Nous avons comparé ce spectre à celui du PEI synthétisé dans le crésol.

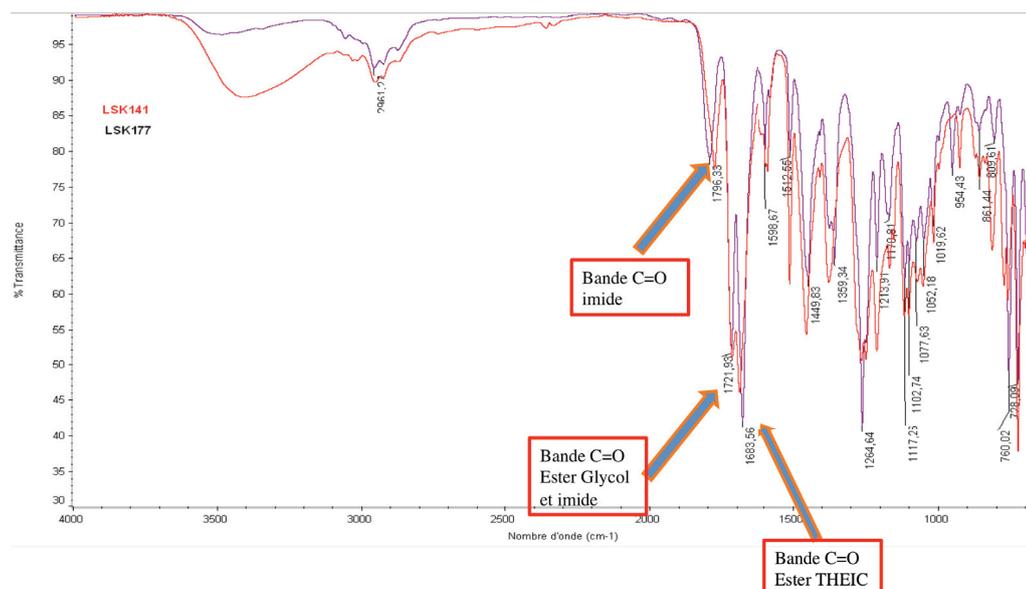


Figure 34 : Zoom sur les spectres IR du PEI dans le crésol vs PEI dans l'acétophénone

Les deux spectres sont superposables. Nous avons donc obtenu un PEI. Les autres tests de caractérisations du PEI ont été faites (ES, viscosité au rhéomètre, masse moléculaire).

	Référence avec le crésol et le phénol	acétophénone
Extrait sec (1g, 1h, 180°C)	40+/-1%	41,1
Viscosité (mPa.s, 20°C)	1050 - 1750	1050
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	4100	5500

Tableau 23 : Propriétés du vernis synthétisé dans l'acétophénone vs vernis synthétisé dans le crésol

Une synthèse de PEI dans 100% d'acétophénone permet d'obtenir un vernis voilé. Cependant, ce vernis a été émaillé et comparé à celui d'un vernis standard. L'aspect du fil est très irisé mais les propriétés du fil sont nettement supérieures à celles du PEI synthétisé dans le crésol.

Les premiers résultats de synthèse sont très encourageants. En effet, il est possible de synthétiser le PEI dans l'acétophénone. De plus, ce solvant est disponible commercialement avec un coût acceptable dans la gamme de prix du crésol mais plus cher que le phénol. Nous avons donc optimisé la réaction de manière à obtenir un aspect du fil correct.

Les premières séries de synthèses ont été réalisées en remplaçant le crésol par l'acétophénone et le phénol soit par l'alcool benzylique, soit par l'EDGE, soit par le lactate d'éthyle. En utilisant cette approche nous n'avons malheureusement pas obtenu un vernis limpide. Avec l'utilisation de l'alcool benzylique, on observe un déphasage du polyesterimide. Dans les deux autres cas, le polyesterimide précipite.

Comme dans l'étape de formulation, différents additifs et solvants sont ajoutés, nous avons réalisé une série de test de solubilité sur le PEI solide dans le but d'obtenir une formule adéquate pour la synthèse et la formulation du polyesterimide.

Une série de tests de solubilité du PEI solide dans 10 formules solvants a été réalisée dans le but d'identifier les formules solvants qui permettent de solubiliser le polymère.

34,06% représente la quantité minimale d'acétophénone qu'on peut introduire dans la synthèse. Pour rappel, la synthèse du DADI se fait dans 100% de solvant et en arrêt, le taux d'extrait sec du DADI de 48%. Ce qu'on appelle solvant de substitution dans le tableau peut être le lactate d'éthyle ou l'EDGE.

Tests	Acétophénone	S100	CP	Solvant de substitution	MEG	AB
1	98,10%	0%	0%	0%	1,90%	0%
2	56,10%	15%	27%	0%	1,90%	0%
3	34,06%	15%	27%	0%	1,90%	22,04%
4	34,06%	15%	27%	22,04% (EDGE)	1,90%	0%
5	34,06%	15%	27%	22,04% (Lactate d'éthyle)	1,90%	0%
6	56,10%	20%	22%	0%	1,90%	0%
7	34,06%	0%	0%	64,04% (Lactate d'éthyle)	1,90%	0%
8	34,06%	0%	0%	64,04% (EDGE)	1,90%	0%
9	34,06%	0%	0%	0%	1,90%	64,04%
10	34,06%	15%	49,04%	0%	1,90%	0%

Tableau 24 : Test de solubilité du PEI dans différentes formules solvants à un taux d'extrait sec de 39,7%

Les tests de solubilité du PEI solide ont été faits à un taux d'extrait sec de 39,7%. Les tests sont réalisés à température ambiante ou à chaud (40°C) pour permettre la solubilisation du polymère plus facilement. A chaud comme à température ambiante, le PEI solide est soluble dans toutes ces formules solvants. Différentes options sont envisageables pour réaliser la synthèse et la formulation du PEI. Le graphe suivant place les différentes formules solvants et permet de mieux apprécier les zones intéressantes en terme de coût. En effet, comme toutes les formules solvants permettent de solubiliser le PEI solide à un taux d'extrait sec de 39,7%, il serait judicieux de s'intéresser dans un premier temps aux formules solvants les moins chères.

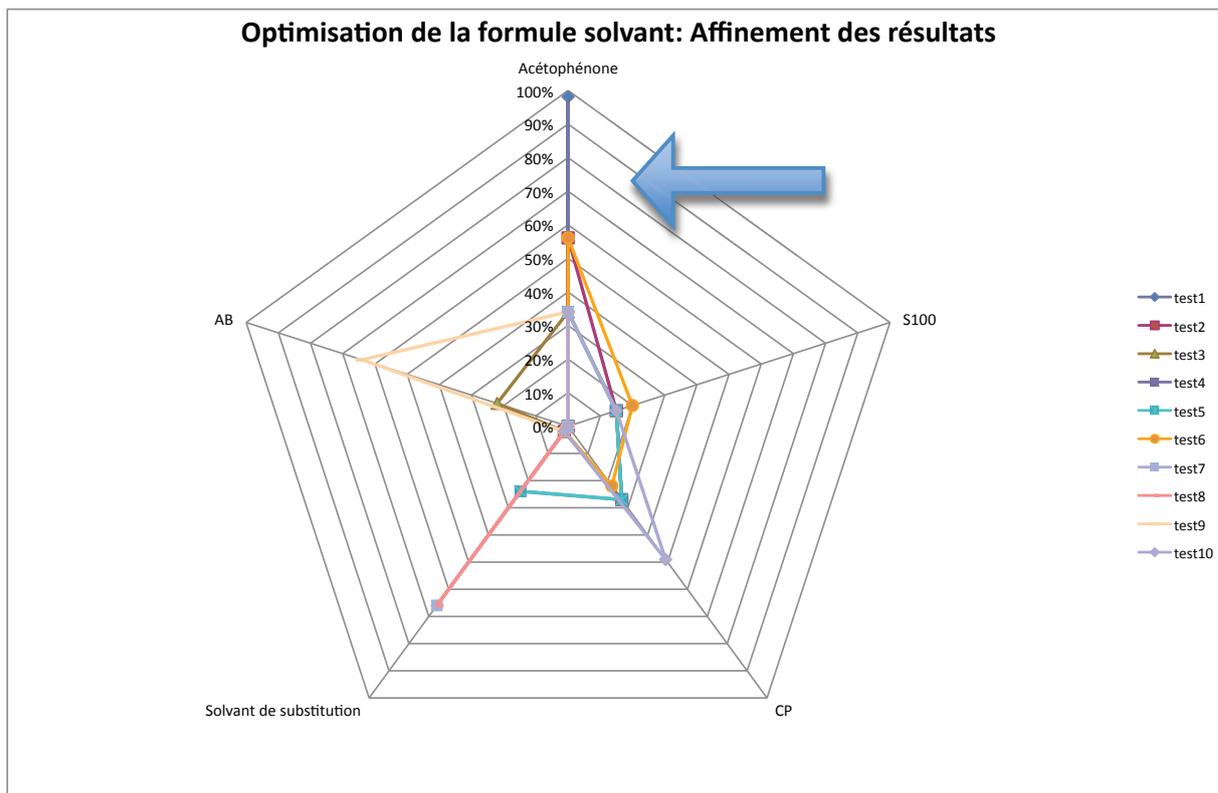


Figure 35 : Optimisation de la formule solvant

La flèche bleue désigne la zone intéressante en terme de coût. Pour un ordre d'idée, le S100 est moins cher que le CP, qui est lui même est moins cher que l'acétophénone. L'AB est le plus cher. La zone située entre le S100 et l'acétophénone est celle qui correspond à la formulation la moins chère. Nous nous sommes intéressés aux solubilités des additifs introduits lors de l'étape de formulation.



Figure 36 : Test de solubilité du catalyseur avec les solvants de formulation

On constate que le catalyseur n'est pas soluble dans le carbonate de propylène. A partir du premier criblage des données des formules solvants raisonnables en terme de coût, nous avons affiné les résultats en faisant une nouvelle série de tests de manière à s'assurer que tous les additifs sont également solubles dans les formules solvants.

Tests	Acétophénone	S100	CP	AB
1	34%	26%	10%	30%
2	34%	26%	20%	20%
3	34%	26%	30%	10%
4	34%	26%	40%	0%

Tableau 25 : Autres formules solvants

Tous les additifs sont solubles dans les formules solvants testées. En terme de coût, le test 4 est le plus intéressant. La figure suivante montre l'aspect final obtenu après les tests de solubilité de tous les additifs utilisés lors de l'étape de formulation dans le test 4 à savoir 34% d'acétophénone, 26% de S100 et 40% de CP.



Figure 37 : Tests de solubilité des additifs avec différentes formules solvants

Comme la synthèse du PEI dans l'acétophénone conduit à la formation d'un PEI à la même viscosité qu'un PEI dans le crésol à des masses plus importantes, nous avons voulu étudier le suivi de la réaction en GPC de manière à arrêter la réaction à la masse moléculaire désirée. A la masse désirée, la viscosité au tube uF du polymère est de 750 cSt. Elle reste encore très faible par rapport à celle de la norme (1350 +/- 100 cSt). La synthèse de PEI dans l'acétophénone avec cette nouvelle formule a été réalisée et en fin de synthèse différentes formules solvants ont été testés.

Formule solvant Acétophénone / CP / AB / S100 /MEG / <i>t</i> -BuOH / NMP	Extrait sec (ES) (1g, 1h, 180°C) 43 - 45	Viscosité (mPa.s, 20°C) 2800 - 4400
52,2 / 27,7 / 0,0 / 16,9 / 1,5 / 0,6 / 1,1	49,5	3600
52,2 / 20,7 / 7,0 / 16,9 / 1,5 / 0,6 / 1,1	49,4	3600
52,2 / 13,7 / 14,0 / 16,9 / 1,5 / 0,6 / 1,1	49,2	3600

Tableau 26 : Différentes formules solvants

Le polymère obtenu est limpide et présente un taux d'extrait sec de 49% au lieu de 44%. A la même masse, un gain de 5% d'extrait sec est observé. Malheureusement, après trois jours de vieillissement, le vernis a gélifié. Sous l'effet de l'agitation, le vernis redevient liquide. L'amélioration du comportement gel-liquide du polymère passerait par l'introduction en plus grande quantité de solvants porteurs de fonctions hydroxyles qui pourraient éviter ce gel physique. Ce dernier pourrait résulter de l'auto-association des hydroxyles du polyesterimide.

La synthèse de PEI dans l'acétophénone a permis d'obtenir un polymère limpide. Les premiers résultats obtenus semblent encourageants. Un travail sur la formulation a été effectué afin de solubiliser les additifs de formulation et le polymère. Les tests de solubilité réalisés donnent de très bons résultats.

VI. Synthèse d'un pilote de 120 kg de polyesterimide dans l'acétophénone chez IVA et tests d'application du polymère

VI - 1. Synthèse de 120 kg de polyesterimide dans l'acétophénone

La synthèse s'est déroulée en trois étapes. Les deux premières étapes consistent en la synthèse de l'intermédiaire DiAcide DiImide (DADI) suivie de l'étape d'estérification.

La synthèse du PEI est suivie d'une étape de formulation. Différentes formulations ont été réalisées dans le but d'améliorer :

- L'aspect du fil en jouant sur la quantité de catalyseur introduit ou en jouant sur la nature des additifs introduits

- Le coût de la formule solvant

Photos du pilote :



Figure 38 : Photos du pilote

Synthèse du PEI

- **La première étape est la synthèse du DADI :**

Dans le réacteur, sont introduits un équivalent de MDI et 5,5 équivalents d'acétophénone. Le mélange est chauffé de 60°C à 110°C pendant 30 minutes. A 110°C, le TMA est ajouté dans le mélange réactionnel et la rampe de température est programmée.

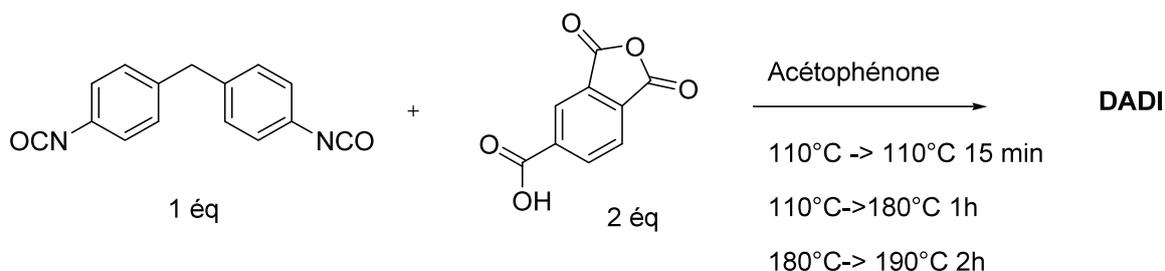


Schéma 107 : Synthèse du DADI dans l'acétophénone

En fin de synthèse, nous avons obtenu une solution pâteuse difficile à agiter. Le milieu réactionnel a été refroidi, puis nous avons ajouté le MEG dans le but d'obtenir une solution manipulable. Le lendemain matin, nous avons lancé l'étape d'estérification. Le DADI était difficile à agiter. Une agitation manuelle a été nécessaire.

- **La seconde étape est l'étape d'estérification :**

Les autres réactifs ont été ajoutés (DMT, THEIC et le catalyseur à base de titane : le TBT mono).

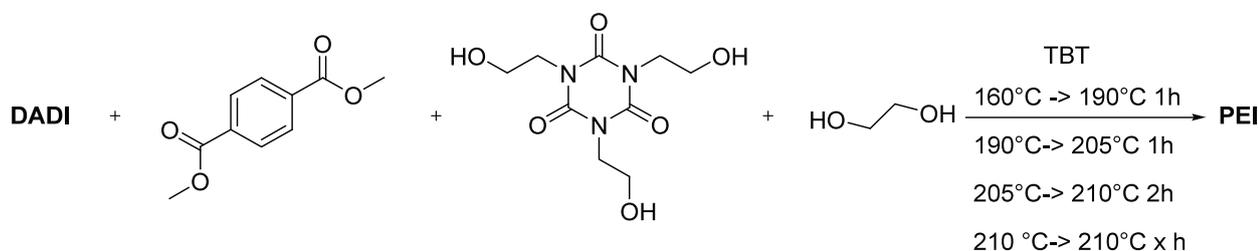


Schéma 108 : Synthèse du PEI dans l'acétophénone

Durant l'étape d'estérification et de transestérification, sont collectés l'eau et le méthanol. Ce sont ces solvants collectés qui permettent d'estimer l'avancement de la réaction. Nous avons eu 100% de rendement. La synthèse est suivie par viscosité au tube uF à 25°C ; la norme d'arrêt étant 1450 +/- 100 cSt. Nous avons arrêté notre synthèse à 1395 cSt. Le PEI se trouve dans les normes.

Le milieu réactionnel a été refroidi et les solvants de dilution ont été introduits aux alentours de 80°C. Le PEI ainsi obtenu a été analysé en IR en utilisant une pastille KBr. En IR nous obtenons la signature du PEI (le résultat a été superposé à une référence d'une synthèse de PEI dans le crésol).

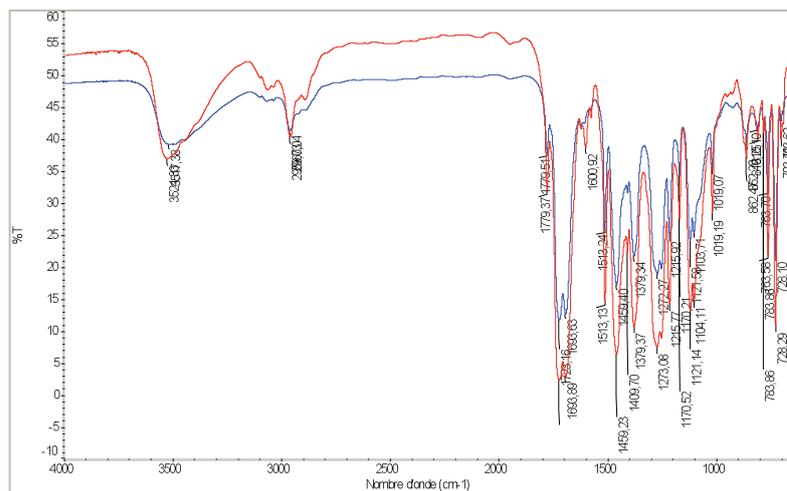


Figure 39 : Spectre IR du PEI synthétisé dans l'acétophénone vs PEI synthétisé dans le crésol

La synthèse a été arrêtée à un taux d'extrait sec de 55%.

- La dernière étape est l'étape de formulation :

Différentes formulations ont été réalisées afin d'améliorer dans un premier temps l'aspect du fil, puis dans un second temps de permettre l'optimisation du coût de la formule solvant. Pour améliorer l'aspect du fil, nous avons joué sur le taux de catalyseur présent, sur la nature d'un des additifs, sur l'ajout d'autres solvants tels que l'alcool benzylique et le diméthylphtalate, l'ajout en quantité importante des solvants inertes à moindre coût.

Les additifs utilisés sont ceux présentés dans la synthèse du PEI dans le crésol.

- Résines formophénoliques (ou bakélites)

Elles jouent le rôle de plastifiant et permettent d'améliorer la flexibilité et le choc thermique. Elles détériorent la tangente Delta et la tenue chimique mais apportent de la souplesse entre les chaînes réticulées.

- Les additifs qui permettent l'amélioration de l'adhérence sont le guanazole, le Nuodex de Cobalt, le dégalan... .
- **Amélioration de l'aspect de surface**

Lors de l'émaillage, il y a simultanément évaporation des solvants et réticulation de l'oligomère. L'association catalyseur et solvant est très importante pour l'aspect de surface du fil émaillé. Les défauts de surface qui sont en général observés sont les bulles ou grains ou une surface irisée. Une surface est dite irisée lorsque le solvant est trop léger et qu'il s'évapore très rapidement lors du processus d'émaillage. Un défaut de catalyseur peut aussi limiter la réticulation avant l'évaporation des solvants. Une surface a un aspect de bulles ou grains lorsqu'il y a un excès de catalyseur qui entraîne une réticulation très rapide et / ou un solvant trop lourd qui pourrait être piégé dans le vernis. Nous avons donc réalisé 11 formulations du polyesterimide obtenu dans le but d'améliorer aussi bien, l'aspect du fil que la formule solvant. Pour rappel après l'étape d'estérification, le taux d'extrait sec était de 55%. Après la formulation, l'ajout des additifs et des solvants entraînent la chute du taux d'extrait sec. On formule de manière à être à un taux d'extrait final de 40%. Le tableau suivant récapitule les 11 tests réalisés. Dans les six premiers tests, nous avons joué sur la modification de l'aspect du fil. Et après le test 7, sur le coût de la formule solvant en introduisant en quantité importante les solvants inertes qui sont moins chers que les solvants de type acétophénone, carbonate de propylène, alcool benzylique.

Pour interpréter les tests de formulation, le test numéro 1 signifie qu'au lieu d'introduire la quantité habituelle de catalyseur lors de l'étape de formulation, nous en avons introduit la moitié. Le test 3 signifie que nous avons introduit 75% de taux habituel de catalyseur et dans la formulation nous avons ajouté un autre additif, le Luwipal. Pour le test 7, lors de l'étape de formulation, le S100 et le MEG sont présents et dans ce test, on introduit plus de S100 et de MEG qu'habituellement. Le tableau suivant présente les différentes formulations.

Tests	Formulations
1	50% de catalyseur
2	25% de catalyseur
3	75% de catalyseur et 2% de Luwipal
4	75% de catalyseur et 4% de Luwipal
5	75% de catalyseur et 2% d'alcool benzylique
6	75% de catalyseur et 2 % de diméthylphtalate
7	75% de catalyseur et (+ 4 % de S100)
8	75% de catalyseur et (+ 4% de S100 + 3,5% de MEG)
9	75% de catalyseur et (+ 4% de S100 + 6,5% de MEG)
10	75% de catalyseur (3,5% de MEG)
11	75% de catalyseur (6,5% de MEG)

Tableau 27 : Différents tests de formulation du PEI

Excepté le test 4 qui n'a pas permis d'obtenir un vernis limpide, les dix autres tests ont permis d'obtenir après formulation, un vernis au taux d'extrait sec de 40% limpide.

Après l'étape de formulation, la viscosité au rhéomètre de tous les échantillons a été réalisée (excepté le PEI dans le crésol qui a une viscosité de **1725 mPa.s** ; les autres formules solvants ont une viscosité assez proche de l'ordre de **900 mPa.s**).

La GPC a été également réalisée avec comme témoin un échantillon de PEI réalisé en production. Dans la nouvelle formule solvant, les masses sont plus importantes que la référence.

Pour comparer les performances des polymères par rapport au vernis standard, les douze échantillons ont été émaillés dans les mêmes conditions.

Conclusions

L'acétophénone qui est étiquetée nocive a permis de réaliser la synthèse du DiAcide DiImide (DADI), du polyester (PE) et donc du polyesterimide (PEI). Elle a permis d'obtenir après la synthèse du PEI, lors de l'étape de formulation, différents vernis limpides.

Le nouveau solvant proposé est très intéressant aussi bien en terme de coût que de propriétés du polymère. Les analyses de nos échantillons de fil d'émaillage se sont avérées très intéressantes. Le nouveau polymère possède d'excellentes caractéristiques (masse moléculaire élevée, viscosité

faible). Lorsqu'il est émaillé, les propriétés du fil résultant permettent d'obtenir d'excellents résultats d'un point de vu de la tangente delta, de la thermoplasticité, de l'adhérence.

VI - 2. Tests d'applications : Développement en production

Les onze formulations obtenues précédemment ainsi qu'un vernis standard de référence ont été émaillés selon trois gammes de vitesse différente à 120, 130 et 140 m/min. Le tableau suivant récapitule l'aspect des fils obtenus des onze formulations.

Formulations	120 (m/min)	130 (m/min)	140 (m/min)
	6	6	6
50% catalyseur	6 +	6 +	6 +
25% catalyseur	6 +	6 +	6 +
75% catalyseur, 2% Luwipal	Bulles	Bulles	Bulles
75% catalyseur, 4% Luwipal	Vernis trouble		
75% catalyseur, 2% AB	Bulles	Bulles	Bulles
75% catalyseur, 2% DMP	Bulles	Bulles	Bulles
75% catalyseur, + 4% S100	6	6	6
75% catalyseur, + 4% S100 et 3,5% MEG	6	6	6
75% catalyseur, + 4% S100 et 6,5% MEG	6 -	6 -	6 -
75% catalyseur, + 3,5 S100	6 -	6 -	6 -
75% catalyseur, + 6,5% S100	6 -	6 -	6 -

Tableau 28 : Aspect du fil des différentes formulations de vernis

Sur les onze formulations, 4 formulations ne permettent pas d'avoir un aspect de fil satisfaisant. Dans ces formulations, le Luwipal ne permet pas d'améliorer l'aspect de la surface. En présence d'AB ou de DMP, on observe des bulles à la surface du fil de cuivre. L'AB et le DMP sont des solvants lourds et le fait d'ajouter 2% de ces solvants ramène à un taux de « solvants lourds » plus élevé. Ces solvants peuvent rester piéger dans le vernis. Les 7 autres formulations permettent d'obtenir un PEI limpide avec un aspect de fil satisfaisant.

Les tableaux suivants récapitulent les propriétés du fil émaillé des 7 formulations qui présentent un bon aspect du fil. Le premier tableau présente les résultats obtenus sur la formulation de l'aspect du fil.

Tests	Témoin	1	2
Vitesse	130	130	130
Surépaisseur	0,063	0,063	0,063
Souplesse 1D	20%	30%	30%
Snap test	bon	bon	bon
Adhésion torsion	227	286	286
Vieillissement thermique	-	163	163
Thermoplasticité	410	380°C	380
Choc thermique	20%	20%	20%
Tension de claquage	11500	10600	10600
T _g delta	192,7%	192,7%	192,7

Tableau 29 : Tableau récapitulatif des formulations pour la modification de l'aspect du fil

- Modification de l'aspect du fil :

Il est important de noter que les résultats des tests 1 et 2 sont les mêmes. Pour ces synthèses, il n'est pas nécessaire de mettre autant de catalyseur. En effet en réduisant d'un quart la quantité habituellement utilisée, selon la gamme d'émaillage de 130 m/min, les deux polymères ont les mêmes propriétés. Ces deux tests donnent des résultats moins bons que la référence. La tension de claquage et la thermoplasticité sont inférieures à celle de la référence. En revanche la tangente delta est identique pour les deux tests et la référence. L'adhésion au fil de cuivre se fait mieux avec nos deux premières formulations qu'avec la référence.

La diminution du taux de catalyseur permet d'obtenir une même tangente delta, une amélioration de l'adhésion, ainsi que de la souplesse mais les nouveaux vernis perdent en résistance (la tension de claquage diminue) ainsi qu'en thermoplasticité.

Le second tableau présente les résultats sur la formulation de la formule solvant.

Tests	Témoin	7	8	9	10	11
Vitesse d'émaillage (m/min)	130	130	130	130	130	130
Surépaisseur (mm)	0,063	0,065	0,065	0,064	0,064	0,066
Souplesse 1D	20%	30%	20%	30%	20%	30%
Snap test	bon	bon	bon	bon	bon	bon
Adhésion torsion	227	265	240	388	335	335
Vieillissement thermique (4h/180°C)	-	278	283	242	273	272
Thermoplasticité	410	380°C	370°C	370°C	370	370
Choc thermique (200°C, ½ h)	20%	20%	10%	30%	10%	30%
Tension de claquage (Volt)	11500	11800	10700	11300	12600	10600
T _g delta	192,7°C	200,3°C	195,7°C	195,7°C	197,2°C	196,3°C

Tableau 30 : Tableau récapitulatif des formulations pour la modification du coût de la formule solvant

- Modification du coût de la formule solvant :

Le test 7 utilise 75% de catalyseur par rapport au taux habituellement utilisé et un ajout supplémentaire de 4% de S100 dans les solvants de formulations permet d'obtenir d'excellents résultats. A l'exception de la thermoplasticité qui diffère de 30°C, toutes les autres analyses révèlent de meilleures performances du fil émaillé dans ce nouveau système.

L'optimisation du coût de la formule solvant a permis d'accéder à différentes formulations et a d'excellentes propriétés du fil émaillé.

L'acétophénone permet de synthétiser le PEI d'obtenir des propriétés du fil émaillé qui sont du même ordre de grandeur que la référence.

Conclusions et perspectives

L'un des objectifs de cette thèse était de trouver une alternative au crésol et au phénol, solvants utilisés dans la synthèse du polyesterimide. Pour ce faire, nous avons étudié le rôle du solvant dans la synthèse du polymère. Nous avons étudié le mécanisme de polycondensation mis en jeu. La formation de l'intermédiaire DiAcide DiImide (DADI) est l'élément clé de cette étape. Généralement, pour la synthèse de ce composé à partir d'un diisocyanate il était nécessaire de bloquer la fonction isocyanate afin de contrôler la sélectivité de l'isocyanate vis-à-vis des fonctions anhydride d'acide et acide carboxylique qui constitue l'anhydride trimellitique. Le brevet de l'entreprise Bayer présente la synthèse de ces composées à partir de diisocyanates et d'anhydride trimellitique en présence ou en absence de catalyseur dans des solvants inertes. Ce brevet nous a permis d'explorer un large panel de solvants. A partir du moment où les solvants ont une température d'ébullition proche de celle du crésol, solubilise le polymère, et en terme coût sont proches de ceux du phénol et du crésol, ces solvants peuvent être de potentiels candidats pour substituer le crésol et le phénol. Le DADI obtenu, la réaction de polyestérification a été réalisée en présence de THEIC, de MEG, de DMT avec un catalyseur à base de titane.

L'étape de formulation constitue l'autre étape clé, de la synthèse du vernis car les additifs et solvants ajoutés influencent l'aspect du fil obtenu.

Pour caractériser le polyesterimide, nous avons synthétisé des « building-blocks » qu'on retrouve dans la structure du polyesterimide. Ces « building-blocks » ont été analysés en spectroscopie infrarouge et ont permis d'établir des tables vibrationnelles. De plus en synthétisant le polyesterimide dans le crésol et en faisant une analyse infrarouge, nous avons pu établir une table vibrationnelle du polyesterimide. A partir de cette analyse infrarouge, nous avons pu les comparer à celle obtenue en faisant la synthèse du PEI dans de nouveaux solvants.

L'acétophénone s'est avérée être un bon candidat pour substituer le crésol et le phénol dans la synthèse du polyesterimide. L'optimisation de ce solvant dans la synthèse et la formulation du polyesterimide ont permis d'obtenir un polymère avec d'excellentes propriétés similaires ou dans certains cas supérieures à celles obtenues dans le crésol. Ce solvant n'apporte pas beaucoup de viscosité ce qui est intéressant. En effet on pourrait envisager de faire la synthèse du PEI avec un taux d'extrait supérieur à ce qui se fait actuellement.

Les tests de formulations des différents vernis ont permis de jouer aussi bien sur l'aspect final que sur la formule solvant. Il ne faut toutefois pas omettre que cette synthèse est nettement plus rapide que les synthèses classiques de PEI et que de plus il serait envisageable d'augmenter le taux d'extrait sec ce qui en terme de coût est très intéressant.

La synthèse de PEI a été réalisée à différentes échelles du réacteur de 250 mL au pilote de 120 kg en passant par le réacteur de 3 L. Toutes les échelles de synthèse ont permis d'obtenir le PEI. A toutes les échelles, le procédé de synthèse a été validé.

L'entreprise IVA envisage de développer et de commercialiser ce nouveau PEI à moyen terme. Des premiers tests vont être réalisés en production. Une nouvelle gamme de vernis d'émaillage a été développée et le solvant de synthèse est disponible commercialement en quantité importante et à des coûts appréciables.

Partie expérimentale

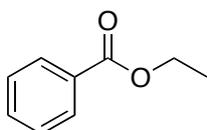
The company IVA provided all reagents for the synthesis of the polyesterimide. The catalyst TBT is in solution with cresol. Solvents were used without further purification.

Analytcs methods as the same as what we presented in the first chapter.

Monomers synthesis

Synthesis of ethyl benzoate

To a stirred solution (5 mL, 10 mmol) of ethanol in 10 mL of acetone, were added (1.38 mL, 10 mmol) triethylamine and (1.15 mL, 10 mmol) benzoyl chloride at room temperature. The reaction mixture was stirred at room temperature during 30 minutes. After it acetone was added in the flask and filtrated in Büchner. The precipitate was washed with acetone. And the filtrate was concentrated under reduced pressure to evaporate the solvent. The yellow oil was purified by chromatography on silica gel using the mixture of dichloromethane and ethyl acetate (10/1).



- 0.8 g
- Yield: 90%
- Yellow oil

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.00-7.96 (m, 2H), 7.45-7.39 (m, 1H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 4.29 (q, $J=7.1$, Hz, 2H), 1.30 (t, $J=7.1$ Hz, 3H) according to the literature⁷⁵.

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.7, 133.0, 130.8, 129.8, 61.1, 14.5 according to the literature⁷⁵.

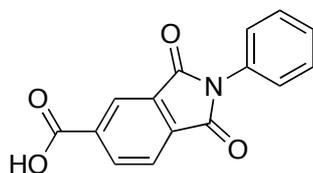
IR (neat, cm⁻¹): 1704 (C=O), 1422 (C-O).

Synthesis of imide acid blocking with cresol

To a stirred solution of (1.081 g, 10 mmol) cresol was added (1.087 mL, 10 mmol) of phenylisocyanate at room temperature. The reaction mixture was stirred at 60°C until 110°C during 30 minutes. This first step yields to the formation of the carbamate. To this mixture,

⁷⁵ Shang, R.; Fu, Y.; Li, J.-B.; Zhang, S.-L.; Guo, Q.-X.; Liu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**. *131*, 5738–5739.

(1.36 g, 10 mmol) of the trimellitic anhydride was added. The reaction was heated at 110°C until 180°C during 1 hour, then at 180°C during 2 hours.



- 2.67 g
- Quantitative yield
- Yellow solid

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.41 (dd, J = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.08 (dd, J = 7.7, 0.4, 1H), 7.60 – 7.43 (m, 5H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 166.3, 165.9, 137.2 – 134.6, 131.9, 131.8, 128.9 – 127.3, 123.7, 123.4.

IR (neat, cm⁻¹): 1787, 1701, 1623, 1598, 1392, 722.

Synthesis of imide acid blocking with benzylic alcohol

To a stirred solution (1.039 mL, 10 mmol) of benzylic alcohol was added (1.087 mL, 10 mmol) of phenylisocyanate at room temperature. The reaction mixture was stirred at 60°C until 110°C during 30 minutes. This first step yields to the formation of the carbamate. To this mixture, (1.36 g, 10 mmol) of the trimellitic anhydride was added. The reaction was heated at 110°C until 180°C during 1 hour, then at 180°C during 2 hours.

Synthesis of imide acid with acetophenone as solvent and TBT as catalyst

To a stirred solution (12.85 mL, 0.11 mol) of acetophenone were added (2.3824 g, 0.02 mol) of phenylisocyanate, (3.8426 g, 0.02 mol) of trimellitic anhydride and 0.02 g of the TBT at room temperature. The reaction mixture was stirred 150°C during 10 hours. The reaction was following by IR *in situ*. The reference of the reaction was air and the analysis was done every one minute.

At IR, we observed only the formation of the imide. After 2 hours, the mixture was a solid. We stopped the reaction and treated the solid.

Synthesis of imide acid with acetophenone as solvent with the IVA company procedure

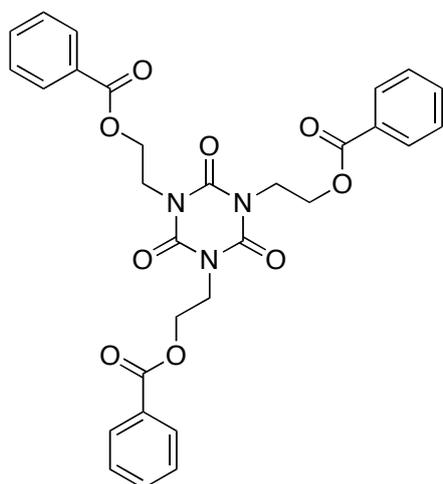
To a stirred solution (1.17 mL, 10 mmol) of acetophenone was added (1.087 mL, 10 mmol) of phenylisocyanate at room temperature. The reaction mixture was stirred at 60°C until 110°C during 30 minutes. In this first step, no reaction is observed between the phenylisocyanate and the acetophenone. To this mixture, (1.36 g, 10 mmol) of the trimellitic anhydride was added. The reaction was heated at 110°C until 180°C during 1 hour, then at 180°C during 2 hours. At the end of the reaction dichloromethane was added to the mixture, the mixture was filtrated with Buchner. The precipitate was concentrated under reduced pressure and the yellow solid was analyzed in NMR. The desired compound was obtained but acetophenone was still present. So we used soxhlet to eliminate acetophenone.

Synthesis of triester

In a round bottom flask introduce 7 mL of triethylamine in 10 mL of THF, then added (2.612 g, 10 mmol) of THEIC at room temperature.

In a second flask, introduce (3.6 mL, 30 mmol) of benzoyl chloride in 10 mL of THF stirred at 0°C. The first flask was introduced dropwise in the second flask at 0°C. Then the mixture was added at room temperature during 30 minutes. The precipitate is filtered and the filtrate was concentrated under reduce pressure to obtain a yellow oil. The crude compound was purified by chromatography on silica gel using the mixture of cyclohexane and ethyl acetate (3/1).

- 5.2 g
- Yield: 90%
- Yellow oil



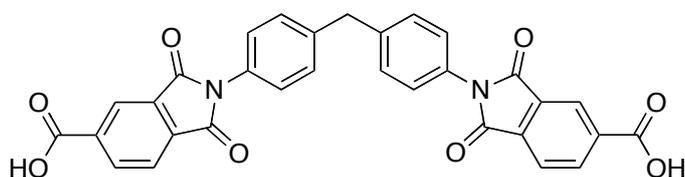
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.97 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 2H), 7.57-7.49(m, 1H), 7.43 - 7.36 (m, 2H), 4.46 (t, J =5.2, Hz, 2H), 4.28 (t, J =5.2 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.3, 148.9, 133.1, 129.6, 128.4, 61.4, 41.9.

IR (neat, cm⁻¹): 1714 (C=O ester), 1684 (C=O isocyanurate), 1458 (C-O), 1274, 1117, 1070, 1027, 759, 715 .

Synthesis of the DiAmide DiImide (DADI) using cresol as solvent

To a stirred solution 52.052 g of cresol was added (22 g, 0.998 mol) of MDI at room temperature. The reaction mixture was stirred at 60°C until 110°C during 30 minutes. This first step yields to the formation of the carbamate. To this mixture, (33.7 g, 0.198 mol) of the trimellitic anhydride was added. The reaction was heated at 110°C until 180°C during 1 hour, then at 180°C during 2 hours. Diethyl ether was added to the mixture, and it was filtrate. The yellow solid obtained was analyzed.



- 9.85 g
- Yield: 91%
- White solid

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 8.41 (dd, J = 6.7, 0.4 Hz, 2H), 8.30 (s, 2H), 8.07 (d, J = 7.7, 0.6 Hz, 2H), 7.42 (m, 8H), 4.10 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 166.7, 166.2, 141.5, 136.9, 135.9, 135.3, 132.5, 130.2, 129.6, 127.8, 124.2, 123.8.

IR (neat, cm⁻¹): 3500-2534 (OH), 1780 and 1717 (C=O imide), 1599 (C=O acid), 1359 (C-N).

Synthesis of the DiAmide DiImide (DADI) by Bayer procedure by using acetophenone as solvent

To a stirred solution 52.05 g of acetophenone were added (22 g, 0.098 mol) of MDI, (33.7 g, 0.198 mol) of trimellitic anhydride and 0.12 g of the anhydrous zinc chloride at room temperature. The reaction mixture was stirred 150°C during 10 hours. At the end of the reaction dichloromethane was added to the mixture, the mixture was filtrated with Buchner. The precipitate was concentrated under reduced pressure and the yellow solid was analyzed in NMR. The desired compound was obtained but acetophenone was still present. So we used soxhlet to eliminate acetophenone.

Synthesis of the DiAmide DiImide (DADI) by IVA procedure by using acetophenone as solvent

To a stirred solution 52.05 g of acetophenone was added (22 g, 0.098 mol) of MDI at room temperature. The reaction mixture was stirred at 60°C until 110°C during 30 minutes. In this

first step, no reaction is observed between the MDI and the acetophenone. To this mixture, (33.7 g, 0.198 mol) of the trimellitic anhydride was added. The reaction was heated at 110°C until 180°C during 1 hour, then at 180°C during 2 hours. At the end of the reaction dichloromethane was added to the mixture, the mixture was filtrated with Buchner. The precipitate was concentrated under reduced pressure and the yellow solid was analyzed in NMR. The desired compound was obtained but acetophenone was still present. So we used soxhlet to eliminate acetophenone.

Polymers synthesis

The synthesis of the polyesterimide is divided in two steps following by a formulation step.

The first step is the synthesis of the DiAmide DiImide (DADI). A mixture of 5,5 eq cresol and 1 eq of MDI are heated to 60°C until 110°C during 30 minutes. At 110°C, 2 eq of trimellitic anhydride is added. Then the mixture is heated at 110°C until 180°C during 1 hour, then at 180°C the mixture is heated during 2 hours.

At the end of the formation of the DiAcide DiImide, 2.03 eq of MEG, 1,25 eq of THEIC, 1,45 eq of DMT and the catalyst TBT are added. The reaction is heated following a range of temperature and during the synthesis, water and methanol are collected.

The reaction is following by the measure of the viscosity.

The synthesis of the PEI is following by a formulation step.

Viscosity (uF tube): 1395 cSt

Viscosity : 5293 mPa.s

IR (neat, cm⁻¹): 1779, 1719, 1693, 1378.

Mw : 10830 g.mol⁻¹

DE : 43.9%

For this synthesis, the dry matter was 44%. Depending of the application, the dry matter can be 40% or 44%.

All the polymers synthesis were done using the IVA company procedure only the solvent were changed.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE DE SOLVANTS PARTIELLEMENT BIO-SOURCÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE LÉVULINIQUE

Introduction

La durabilité de l'humanité dépend de ce que nous pouvons faire pour fournir à la population croissante suffisamment d'énergie, de nourriture et des produits chimiques, y compris des produits de consommation à base de carbone, sans mettre en péril à long terme les ressources de notre planète⁷⁶. Tandis qu'il est difficile de prévoir la date exacte de l'épuisement de combustibles fossiles, la transition vers les ressources renouvelables devrait être accélérée en raison des changements liés aux environnements politiques et ou économiques aboutissant à l'accès limité et à des coûts en constante augmentation de ressources fossiles. Un certain nombre d'études ont été menées afin d'identifier des dérivés de la biomasse potentiellement intéressants pour être utilisés comme substrats pour les synthèses des produits chimiques⁷⁷. Puisque la demande est de plus en plus élevée, il est grand temps de trouver des alternatives aux dérivés du pétrole.

Les solvants sont très utilisés dans différents secteurs industriels. Les solvants d'origine pétrochimique sont largement employés en industrie (confère introduction générale). Dans le cadre de notre thématique de recherche, la NMP est utilisée en quantité importante dans la synthèse des polyamides-imides (PAI). En décembre 2010, elle a été classée CMR de catégorie 1B. En effet, des effets cancérogènes, mutagènes, et reprotoxiques sont déjà avérés chez l'animal, et confirmés par des tests de toxicité⁷⁸. Pour ce qui concerne la reproduction humaine, la NMP a été classée de catégorie 1B. C'est pourquoi, elle est amenée à être substituée, à court ou à moyen terme dans le cadre de REACH. L'entreprise IVA utilise ce solvant à hauteur de 4000 tonnes par an. En plus d'être toxique, la NMP et les autres solvants utilisés par l'entreprise IVA, ont fait de son site industriel, un site classé SEVESO seuil haut. Il est donc primordial pour cette entreprise d'envisager des alternatives à ces solvants toxiques.

De nombreux travaux ont été menés par des industriels et académiques afin de substituer la NMP par des composés moins nocifs pour les utilisateurs et l'environnement. Les nouvelles voies de synthèse qui favorisent l'économie de matières premières, d'énergie consommée seront favorisées. Les solvants alternatifs avec un faible impact sur l'environnement, ainsi que la valorisation des produits issus de la biomasse seront sollicités.

Nous allons présenter l'étude bibliographique sur les voies de synthèses d'analogues à la NMP à partir de dérivés issus de la cellulose (de la biomasse) et ce que proposent les industriels pour substituer la NMP.

⁷⁶ Huber, G. W. ; Iborra, S. ; Corma, A. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044-4098.

⁷⁷ Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411-2502.

⁷⁸ http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/TSCA_Workplan_Chemical_Risk_Assessment_of_NMP.pdf

Première partie : Partie bibliographique

Plusieurs groupes de recherche ont synthétisé des analogues à la NMP à partir de la biomasse et ont également proposé des alternatives à la NMP.

I. Étude bibliographique de la synthèse de solvants analogues à la *N*-méthylpyrrolidone (NMP)

Cette partie sera subdivisée en deux parties. La première partie présentera l'état de l'art sur la substitution de la NMP dans la synthèse du polyamide-imide (PAI) ou d'autres polymères. La deuxième partie présentera les voies de synthèse des 5-méthyl-*N*-(alkyl ou aryl)-pyrrolidones solvants analogues à la *N*-méthylpyrrolidone décrites dans la littérature.

I - 1. Étude bibliographique sur la substitution de la NMP

Un bon nombre de solvants ont été proposé comme solvants alternatifs pour substituer la NMP. Le groupe BASF a proposé la *N*-éthylpyrrolidone (NEP)^{79,80} comme solvant pour remplacer la NMP. Malgré les propriétés assez proches de ces deux solvants, la NEP est à présent listée comme solvant reprotoxique par l'Union Européenne (UE). Une fiche de donnée de la NEP présentée par l'INRS⁸¹ montre qu'une toxicité maternelle est présente chez le rat quelque soit la dose administrée. Le fœtus présente un retard d'ossification et des malformations tels qu'un œdème, des défauts cardiovasculaires,...

Le même groupe a déposé un brevet proposant comme alternative à la NMP, la 1,5-diméthylpyrrolidone (DMP)⁸². La 1,5-diméthylpyrrolidone peut être utilisée comme un solvant, un diluant, un extractant,... Elle peut être utilisée en remplacement partiel ou total de la *N*-méthylpyrrolidone (NMP). Ce solvant présente une structure assez proche de la NMP avec pour seule différence la présence d'un groupe méthyle en position 5 du cycle.

Néanmoins, il n'a pas été mentionné dans le brevet les données toxicologiques de ce solvant.

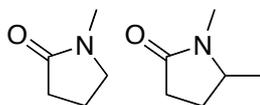


Schéma 109 : NMP vs DMP

⁷⁹ Schmidtke, H.; Versch, R.; Simon, S.; Ott, K.; Drews, R.; Mollner, S. U.S. Patent 7,994,350, Aug 9, 2011.

⁸⁰ http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30036616/.pdf?title=&asst_type=pds/pdf&language=EN&urn=urn:documentum:eCommerce_sol_EU:09007bb280065a74.pdf

⁸¹ www.inrs.fr/accueil/dms/inrs/FicheToxicologique/TI-FT.../ft270.pdf

⁸² Wabnitz, T.; Pinkos, R.; Ott, K. WO. Patent 012231, Jan 31, 2008.

Récemment, l'entreprise BASF a proposé la 1,3-diméthylpyrrolidone et la 1,4-diméthylpyrrolidone⁸³ comme solvant en remplacement partiel ou total de la *N*-méthylpyrrolidone. De même que la 1,5-diméthylpyrrolidone, les données toxicologiques et écotoxicologiques ne sont pas mentionnées dans le brevet.

Le groupe Clariant a commercialisé le Dipropylène glycol diméthyl éther (DPGDME)⁸⁴ comme étant un excellent solvant pour substituer la NMP dans la formulation des polyuréthanes. Cependant, il ne confère pas les mêmes propriétés que la NMP pour réaliser des synthèses, et est surtout utilisé pour les formulations.

Vertec BioSolvents, Inc commercialise des solvants bio-sourcés dérivés de la biomasse (maïs, soja, et autres ressources renouvelables). Il propose le VertecBio EL⁸⁵ pour substituer la NMP dans la formulation des vernis.

L'entreprise Novolyte⁸⁶ propose des solvants de moindre toxicité pour remplacer la NMP dans l'industrie des peintures. Les solvants proposés sont des polyglyme, l'éthyle diglyme (glycol diéther), le 1,3-dioxolane. Ces solvants sont des glycols très stables. Le 1,3-dioxolane est utilisé pour solubiliser les polymères. Il offre une excellente solvabilité et est très intéressant en terme de coût. L'entreprise BASF a racheté les technologies de l'entreprise Novolyte. Elle décrit ces solvants comme étant des solvants « verts » non toxiques, de faibles odeurs qui offrent une solvabilité élevée dans une large gamme de point d'ébullition. Ces solvants sont des composés présentant un faible VOC (Volatile Organic Compound). Pour rappel, les VOCs sont des composés chimiques qui présentent à température ambiante, une pression de vapeur élevée.

Le groupe Arkéma propose comme alternative à la NMP, le diméthylsulfoxyde (DMSO). Il le propose comme solvant pour la formulation dans l'industrie de l'agrochimie, l'électronique, les peintures.

L'entreprise Rhodia a récemment proposé comme alternative à la NMP, le RhodiaSolv Polarclean qui est une molécule composé de fonctions ester amide issue de sous-produits de la synthèse du nylon 6-6. Ce solvant est un « solvant éco-compatible » ; en effet, bien qu'il ne soit pas dérivé de la biomasse, il résulte des déchets de l'industrie des polymères. Rhodia IRIS (un diester) est un autre solvant proposé par l'entreprise Rhodia. Il s'agit d'un solvant oxygéné Rhodiasolv RPDE constitué d'un mélange d'adipate de diméthyle, de glutarate de diméthyle, de succinate de diméthyle proposé comme alternative à la NMP⁸⁷. Ce sont des solvants miscibles avec un grand nombre de solvants

⁸³ Pinkos, R.; Wabnitz, T.; Lamm, K.; Ott, K. DE. Patent 102010031301, Jan 20, 2011.

⁸⁴ http://www.clariant.com/C12579EC0046869F/vwWebPagesByID/F0E20AEBB862F7F8C1257A_C4003A55CF

⁸⁵ <http://www.vertecbiosolvents.com/>

⁸⁶ (a) <http://www.novolyte.com/>

(b) <http://www.davidprocess.com/basfgreensolvents.html>

⁸⁷ http://www.rhodia.com/fr/markets_and_products/product_finder/product_results.tcm?ProductRange=Solvents%2FEco-Friendly+solvents

organiques. Ils sont utilisés dans la formulation dans l'industrie de l'agrochimie, pour le nettoyage de surface métallique, le décapage de peinture et des résines. Ce sont des solvants non toxiques, biodégradables, « éco-compatibles » et faiblement VOC.

L'entreprise Hitachi⁸⁸ a proposé comme alternative à la NMP, un mélange de gamma-butyrolactone et de NMP afin de diminuer la concentration de NMP présente dans la résine.

Le groupe Valéo⁸⁹ a récemment proposé comme alternative à la NMP, un mélange de gamma-butyrolactone et de cyclopentanone. La gamma-butyrolactone solubilise le PAI solide. Ils ont fait varier différentes proportions de mélange des deux solvants et ont montré qu'ils pouvaient solubiliser le PAI.

Un brevet chinois⁹⁰ a proposé de substituer la NMP par des solvants à base d'ester. Ils ont montré que le diméthylheptanedioate, le diéthylmalonate et du DBE remplacent la NMP dans la synthèse de PAI. Ces solvants non toxiques permettent d'obtenir des PAI limpides possédant un taux d'extrait sec de 20%.

La société Galactic⁹¹ propose comme alternative à la NMP, des solvants tels que la MIAK,... Cette entreprise commercialise des produits issus de la biomasse.

Depuis quelques années, les industriels se penchent sur la recherche d'alternative à la NMP mais cette substitution reste néanmoins difficile du fait des excellentes propriétés que possède ce solvant. La NMP est principalement utilisée comme solvant en raison de ses propriétés physiques (stabilité thermique, faible volatilité). Il est utilisé en pétrochimie comme solvant d'extraction, en électronique. Il sert de solvant de nettoyage des wafers de silicium et en chimie, il est utilisé comme solvant de réaction ou de formulation. Dans l'industrie des métaux, il est utilisé comme agent dégraissant. Ce solvant est synthétisé industriellement en utilisant le procédé développé par Reppe. Il est synthétisé à partir de la gamma butyrolactone (GBL) et de la méthylamine, qui sont maintenus pendant une certaine durée de temps à une température de 250°C en présence d'un catalyseur. La NMP est obtenue avec un rendement compris entre 85 – 90%.

Dans la suite, nous allons présenter des procédés de synthèse des 5-méthyl-*N*-(alkyl ou aryl)-pyrrolidones à partir de dérivé issu de la biomasse.

⁸⁸ Yasuyuki, S. JP. Patent 2008133410, Jun 12, 2008.

⁸⁹ Fujimoto, K.; Hasegawa, T. U.S. Patent 0065296, Mar 15, 2012.

⁹⁰ Wenqin, L.; Jibo, C. CN. Patent 102942815, Feb 27, 2013.

⁹¹ <http://www.lactic.com/en-us/products/productrange.aspx>

I - 2. Étude bibliographique sur la synthèse de solvants analogues à la NMP

La synthèse des solvants analogues à la NMP est dérivée soit de la gamma-valérolactone, soit de l'acide lévulinique. La gamma-valérolactone et l'acide lévulinique sont dérivés de la cellulose. La gamma-valérolactone est produite par hydrogénation de l'acide lévulinique.

I - 2 - 1. A partir de la gamma-valérolactone (GVL)

La gamma-valérolactone peut être produite à partir de la biomasse, notamment de la cellulose. Celle-ci offre la possibilité de nombreuses applications telles que la production de biocarburants^{58,92,93}, de solvants ou de molécules fonctionnalisées pour la synthèse organique. Parmi ces molécules, la gamma-valérolactone fait l'objet de nombreuses études, en particulier comme solvant bio-sourcé⁹⁴.

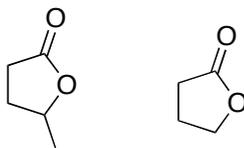


Schéma 110 : GVL vs GBL

La gamma-valérolactone (GVL) diffère d'un groupement méthyle en position 5 du cycle de la gamma-butyrolactone (GBL). Ce composé est utilisé en parfumerie et comme arôme. Elle possède d'excellentes propriétés une température d'ébullition comprise entre 207 – 208°C, et surtout un LD50 (dose létale 50) de 8800 mg/kg⁹⁵ vs 3914 mg/kg⁹⁶ pour la NMP. L'entreprise BASF a fait des tests sur la gamma-valérolactone⁹⁷ et obtient comme LD50 sur le rat, 1582 mg/kg.

Le schéma suivant présente comment est obtenue la gamma-valérolactone à partir de la biomasse.

⁹² <http://www1.eere.energy.gov/biomass/>

⁹³ Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. *Green Chem* **2013**, *15*, 584–595.

⁹⁴ Heeres, H.; Handana, R.; Chunai, D.; Borromeus Rasrendra, C.; Girisuta, B.; Jan Heeres, H. *Green Chem* **2009**, *11*, 1247–1255.

⁹⁵ Données non accessibles

⁹⁶ <http://www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/7276131.PDF>

⁹⁷ http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30036594/.pdf?title=&asset_type=msds/pdf&language=FR&validArea=CA&urn=urn:documentum:ProductBase_EU:09007af880220726.pdf

Biomasse

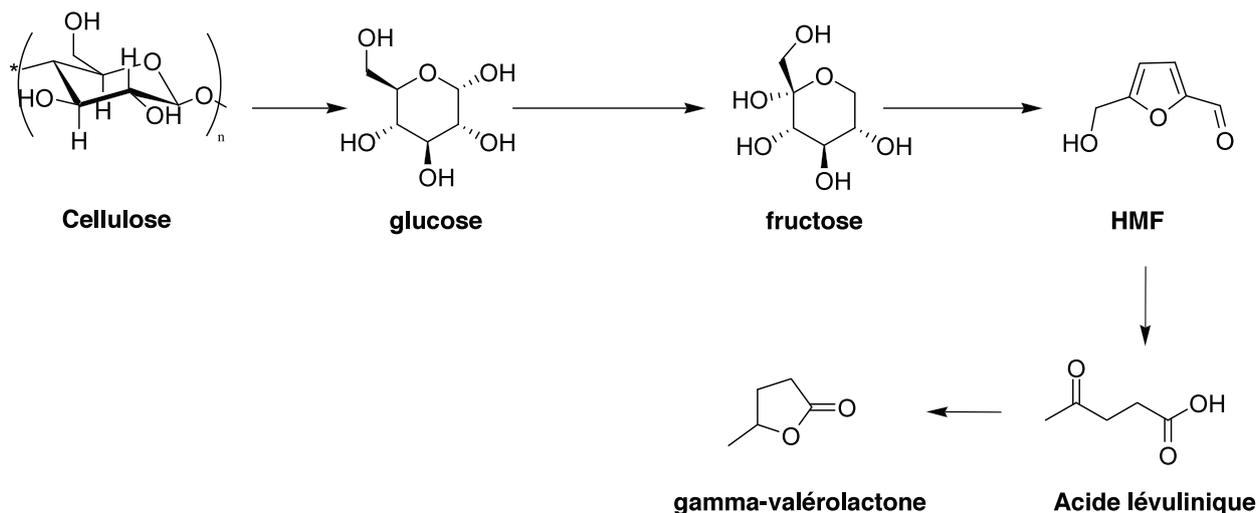


Schéma 111 : Formation de la gamma-valérolactone et de l'acide lévulinique à partir de la biomasse

La gamma-valérolactone provient du fractionnement de la cellulose. Cette dernière après déshydratation acide conduit à la formation du glucose qui s'isomérise en fructose. Le fructose perd une molécule d'eau et forme l'hydroxyméthylfurfural (HMF). Le HMF en présence d'eau conduit à la formation de l'acide lévulinique et de l'acide formique. La gamma-valérolactone est obtenue après hydrogénation de l'acide lévulinique. Pour rappel, la cellulose est le principal composant du bois. Elle constitue la matière la plus abondante sur terre, plus de 50% de la biomasse. Le bois est constitué de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

Dans la thématique de synthèse de solvants bio-sourcés, la gamma-valérolactone est un substrat très intéressant qui par addition sur une amine ou un autre composé de type nitro ou nitrile permet la formation d'un lactame. Ce lactame a une structure analogue au *N*-alkyl-pyrrolidone.

A partir de la gamma-valérolactone, il est possible d'obtenir des dérivés de la NMP.

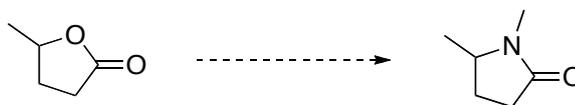


Schéma 112 : Précurseur de synthèse de la 5-méthyl-N-alkyl-pyrrolidone

Manzer⁹⁸ a montré qu'il est possible d'obtenir des 5-méthyl-*N*-(alkyl ou aryl)-pyrrolidones à partir de la gamma-valérolactone et des composés nitro.

Ces réactions ont lieu à des températures supérieures à 150°C sous pression de dihydrogène en présence de catalyseur hétérogène tel que le palladium sur charbon durant 4 heures. Les substituants des composés nitros peuvent être des aryles ou des alkyls.

⁹⁸ Manzer, L. E. U.S. Patent 0192936, Sep 30, 2004.

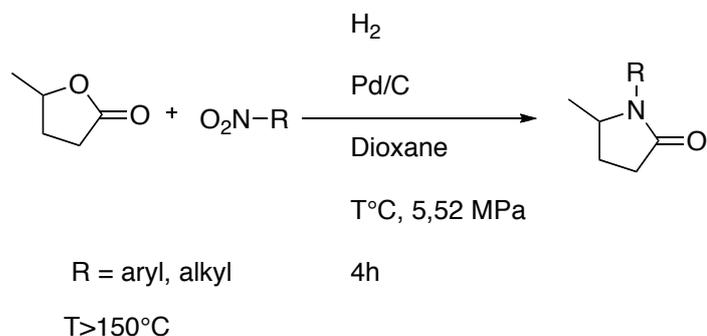


Schéma 113 : Formation des 5-méthyl-*N*-alkyl-pyrrolidones à partir de la gamma-valérolactone et des composés nitro

D'un point de vue réactivité, le groupement nitro est réduit en amine, puis la réaction d'amination réductrice a lieu. Cette réaction se fait par catalyse hétérogène.

La même année, Manzer⁹⁹ a également montré que ces composés sont obtenus à partir de la gamma-valérolactone et des composés nitriles en présence de dihydrogène et de catalyseurs métalliques tels que le cuivre, le rhodium, le platine à des températures supérieures à 180°C sous pression, en présence de solvants tels que l'eau et le dioxane. Il a aussi décrit un procédé de synthèse d'analogues de la NMP à partir de groupements nitro et de dérivé de gamma-valérolactone en présence de catalyseur métallique et dihydrogène comme source d'hydrure à des températures comprises entre 50 et 300°C.

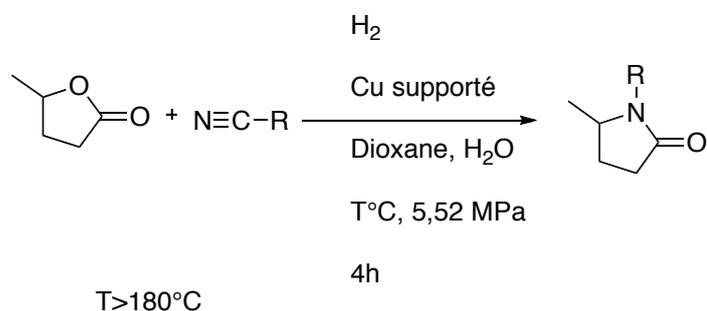


Schéma 114 : Formation des 5-méthyl-*N*-alkyl-pyrrolidones à partir de la gamma-valérolactone et des composés nitriles

Plusieurs voies de synthèse permettent d'obtenir ses composés. On constate que les réactions ont lieu à haute température, en présence de catalyseur hétérogène ou homogène. Des composés nitro, amines, nitriles permettent en présence de dérivé de gamma-valérolactone d'obtenir des lactames.

Le mécanisme de formation des 5-méthyl-*N*-(alkyl ou aryl)-pyrrolidones à partir de la gamma-valérolactone et d'une amine est le suivant :

⁹⁹ Manzer, L. E. WO. Patent 085048, Oct 7, 2004.

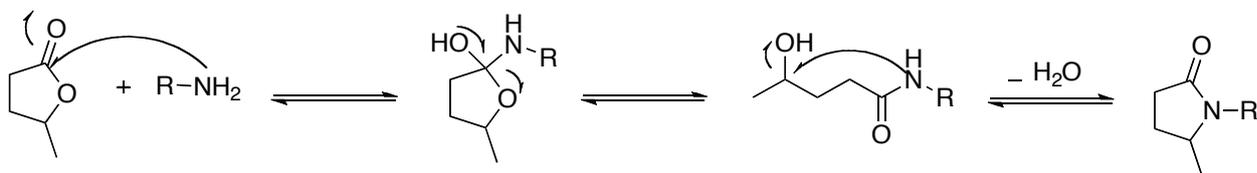


Schéma 115 : Mécanisme de formation de la 5-méthyl-N-alkyl-pyrrolidone

La première étape est l'attaque de l'amine sur le carbone électrophile de la lactone. L'intermédiaire cyclique formé s'ouvre pour conduire à la formation d'un amide et d'un alcool. La dernière étape est celle de la cyclisation intramoléculaire pour conduire à la formation d'un lactame et éliminer de l'eau. Cette étape est l'étape limitante de la réaction. En effet, cette étape de cyclisation et de déshydratation par substitution nucléophile de l'amide sur l'alcool, nécessite des conditions de températures et de pressions élevées avec une conversion élevée à moyenne voire faible^{100,101}.

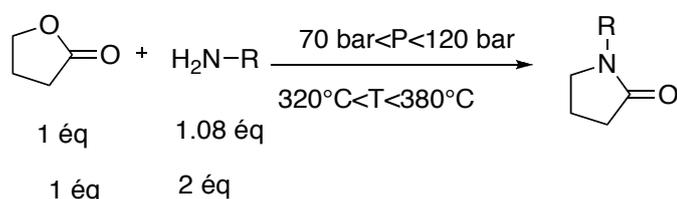


Schéma 116 : Formation des dérivés de la NMP : Rudloff *et al*

Yoon *et al*¹⁰² utilisent des zéolithes comme catalyseurs de déshydratation :

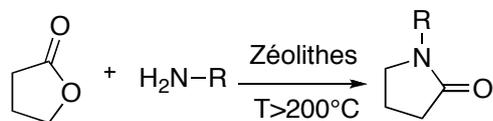


Schéma 117 : Formation des dérivés de la NMP : Yoon *et al*

Ces conditions de synthèse restent très coûteuses pour un industriel en raison de l'énergie nécessaire pour réaliser la synthèse. En effet, la plupart des zéolithes perdent rapidement de leur activité catalytique et requièrent de plus, des températures de l'ordre de 300°C pour leur formation.

Finalement, comme l'utilisation de la gamma-valérolactone comme précurseur de synthèse requiert des conditions de synthèses drastiques, nous nous sommes donc intéressés à son précurseur dans le processus de fractionnement de la cellulose à savoir l'acide lévulinique.

¹⁰⁰ (a) Rudloff, M.; Stops, P.; Henkes, E.; Schmidtke, H.; Fischer, R.-H.; Julius, M.; Lebkucher, R.; Ross, K.-H. U.S. Patent 0242900, Dec 2, 2004.

(b) Rudloff, M.; Stops, P.; Henkes, E.; Schmidtke, H.; Fischer, R.-H.; Julius, M.; Lebkucher, R.; Ross, K.-H. U.S. Patent 7,164,031, Jan 16, 2007.

¹⁰¹ Takahashi, K.; Seto, Y.; Utsunomiya, M.; Orita, S.; Maruyama, K.; Okubi, T. EP. 1004577, May 31, 2000.

¹⁰² Yoon, Y.-S.; Khil Shin, H.; Kwak, B.-S. *Cata. Commun.* **2002**, 3, 349–355.

1 - 2 - 2. A partir de l'acide lévulinique (AL)

L'acide lévulinique présente de nombreux avantages tels que son coût en raison de l'abondance de ce précurseur dans la biomasse. De plus il nécessite une étape en moins de synthèse que la gamma-valérolactone. En effet, la gamma-valérolactone peut être obtenue par cyclisation de l'acide lévulinique suivie de son hydrogénation.

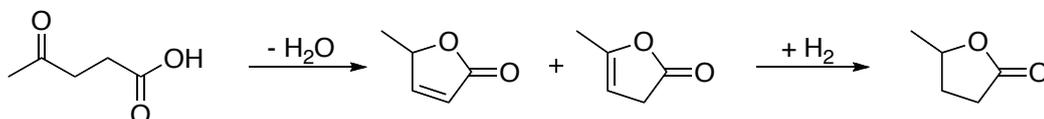


Schéma 118 : Formation de la gamma valérolactone à partir de l'acide lévulinique

L'entreprise BioMetrics a estimé dans les années 2000 qu'il était possible de produire à partir de 1000 à 2000 tonnes de plantes par jour de l'acide lévulinique en raison de 0,09 à 0,11 dollars le kilogramme⁵⁸. Ce précurseur de synthèse pourrait permettre d'obtenir des dérivés de 5-méthyl-*N*-(alkyl ou aryl)-pyrrolidones.



Schéma 119 : Précurseur de synthèse de la 5-méthyl-*N*-alkyl-pyrrolidone

Ces composés ont des structures très proches de celle de la NMP et ne diffère que par le groupement méthyle en position 5 du cycle.



Schéma 120 : 5-méthyl-*N*-alkyl-pyrrolidone vs *N*-méthylpyrrolidone

De nombreux groupes ont publiés la synthèse de ces solvants à partir de l'acide lévulinique.

Hayashi et Hachihama¹⁰³ ont pu obtenir la 5-méthyl-*N*-méthyl-pyrrolidone en faisant réagir l'acide lévulinique et la méthylamine en présence d'un catalyseur à base de nickel et de dihydrogène en utilisant de l'eau comme solvant.

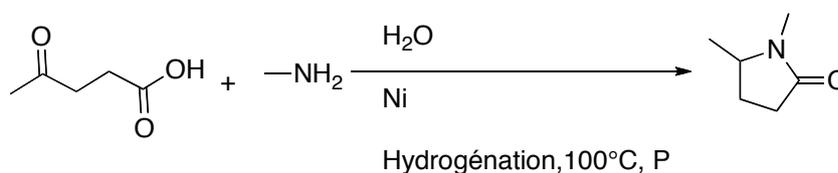


Schéma 121 : Formation de la 5-méthyl-*N*-méthyl-pyrrolidone

¹⁰³ Hachihama, Y.; Hayashi, I. U.S. Patent 2,808,392, Oct 1, 1957.

La formation de la 5-méthylpyrrolidone catalysée par le nickel de Raney est obtenue par réaction entre l'acide lévulinique et l'ammoniac à 150°C en présence de dihydrogène¹⁰⁴.

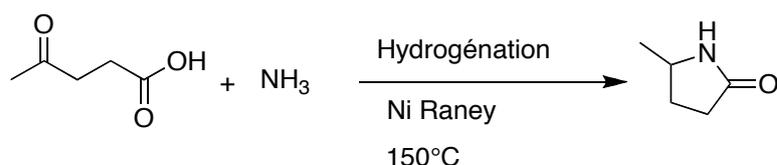


Schéma 122 : Formation de la 5-méthylpyrrolidone

Shilling¹⁰⁵ présente un procédé de synthèse de la 5-méthyl-*N*-alkyl-pyrrolidone en phase vapeur par catalyse hétérogène. Par réaction entre l'acide lévulinique, l'ammoniac et le dihydrogène par amination réductrice, il se forme la 5-méthyl-*N*-alkyl-pyrrolidone. Cette réaction a lieu à des températures comprises entre 25°C et 350°C en présence d'un catalyseur hétérogène, du nickel supporté à de la silice.

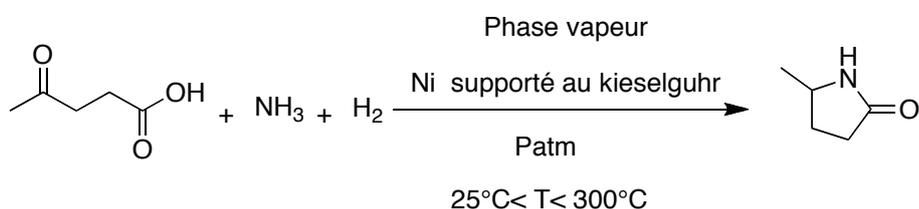


Schéma 123 : Formation de la 5-méthylpyrrolidone par catalyse hétérogène

Swakon¹⁰⁶ a quant à lui montré qu'en milieu alcalin en présence d'un gaz selon des conditions de températures et de pressions bien définies, il est possible d'obtenir la 5-méthyl-*N*-méthyl-pyrrolidone.

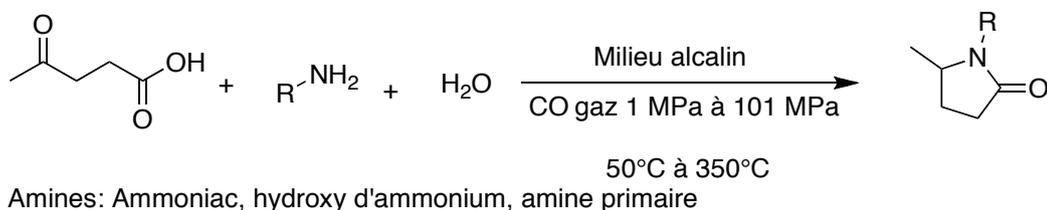


Schéma 124 : Formation de la 5-méthyl-*N*-méthyl-pyrrolidone

Du *et al.*¹⁰⁷ montrent qu'en présence d'amines primaires, d'acide formique et d'acide lévulinique par catalyse à l'or, ils obtiennent les dérivés de 5-méthyl-*N*-(alkyl ou aryl)-pyrrolidones.

¹⁰⁴ Crook, L. R.; Jansen, A. B. A.; Spencer, K. E. V.; Watson, D. H. GB. Patent 1,036,694, Feb 26, 1964.

¹⁰⁵ Shilling, W. L. U.S. Patent 3,235,562, Feb 15, 1966.

¹⁰⁶ Swakon, E. A. U.S. Patent 3,337,585, Aug 22, 1967.

¹⁰⁷ Du, X.-L.; He, L.; Zhao, S.; Liu, Y.-M.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7815–7819.

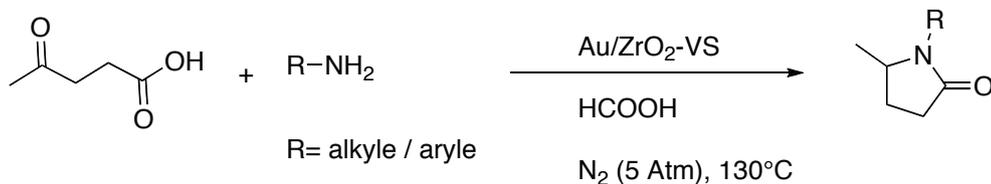


Schéma 125 : Formation de la 5-méthyl-N-(alkyle ou aryle)-pyrrolidone

La formation des 5-méthyl-N-aryl-pyrrolidones et 5-méthyl-N-cycloalkylpyrrolidones a été décrite par Manzer¹⁰⁸ par réaction entre l'acide lévulinique et une amine (arylamine et cycloalkylamine) ou un nitrile, ou un composé cyano par catalyse hétérogène.

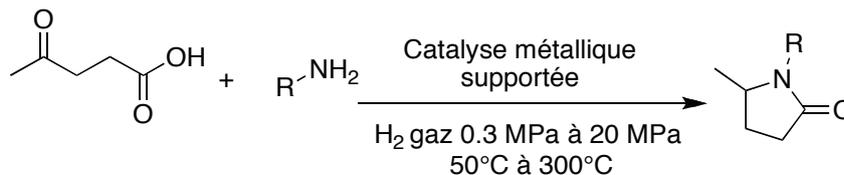


Schéma 126 : Formation des 5-méthyl-N-(aryl ou cycloalkyl)-pyrrolidones

L'étape importante de cette réaction est la réaction d'amination réductrice catalysée par différents métaux de transition supportés, utilisés à hauteur de 5%. Cette quantité reste toutefois assez élevée pour une synthèse à l'échelle industrielle.

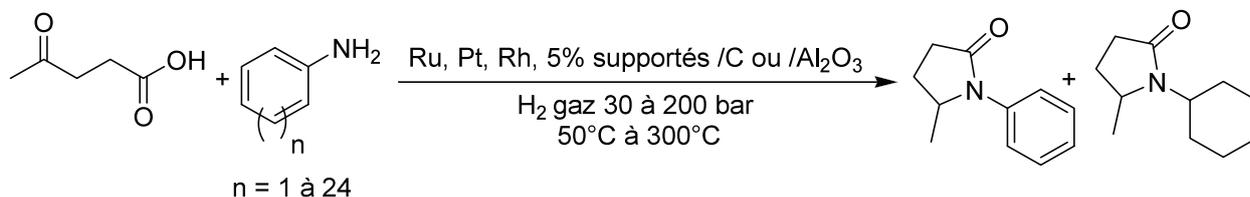


Schéma 127 : Formation des 5-méthyl-N-(aryl ou cycloalkyl)-pyrrolidones

Le tableau suivant présente quelques exemples des différents métaux supportés utilisés dans cette synthèse et les rendements obtenus. 4-MCHMP correspond à l'arylpyrrolidone et le p-TMP correspond au cycloalkylpyrrolidone.

¹⁰⁸ (a) Manzer, L. E. U.S. Patent 6,743,819, Jun 1, 2004.
 (b) Manzer, L. E. U.S. Patent 0192934, Sep 30, 2004.
 (c) Manzer, L. E.; Herkes, F. E. U.S. Patent 0192933, Sep 30, 2004.
 (d) Manzer, L. E. WO. Patent 084633, Oct 7, 2004.
 (e) Manzer, L. E. U.S. Patent 0204592, Oct 14, 2004.
 (f) Manzer, L. E. U.S. Patent 0247444, Nov 2, 2006.

Catalyseur	Rendement (%)	
	4-MCHMP	p-TMP
Rh/C	39,7	24,5
Rh/Al ₂ O ₃	32,1	15,6
Ru/C	3,1	23,8
Rh/Al ₂ O ₃	8,9	9,8
Pt/C	6,1	79,8

Tableau 31 : Rendement en fonction du catalyseur employé

Il est important de noter que la sélectivité de l'hydrogénation est limitée. En effet, il y a simultanément hydrogénation du groupement phényle, menant au cyclohexyle et la réduction de l'imine formée *in situ* en amine en présence du dihydrogène et du catalyseur métallique supporté utilisé qui permet d'obtenir le produit désiré. C'est effectivement l'un des inconvénients de l'emploi du dihydrogène comme source d'hydrure. En effet, outre les risques qu'il représente, sa quantification reste approximative.

Un des brevets de Manzer décrit uniquement les synthèses utilisant les arylamines probablement en raison de la volatilité des ces amines : c'est un des inconvénients de ce procédé. En effet, les amines linéaires de courtes chaînes ont des températures d'ébullition inférieures à 80°C. Pour notre part, nous nous sommes intéressés à des solvants de type 5-méthyl-*N*-alkyl-pyrrolidone car en plus d'être hydrophiles, ils ont des structures très proches de celles de la NMP.

Tous ces procédés de synthèse nécessitent en général des température et pression élevées ou donnent des rendements bas ou modérés.

Plus récemment, Huang *et al.*¹⁰⁹ ont décrit des conditions expérimentales bien plus en accord avec les principes de la chimie verte pour la synthèse de 5-méthyl-*N* (aryl ou alkyl)-pyrrolidones à partir de l'acide lévulinique et d'arylamines, de cycloalkylamines ou contenant d'autres groupements fonctionnels en présence de catalyseur à base de ruthénium et de ligand à base de phosphine. Cette réaction se fait sans solvant. De plus, la formation des pyrrolidones ne nécessite aucune source externe de dihydrogène. L'hydrure qui sert de réducteur de l'imine en amine est l'acide formique.

¹⁰⁹ Huang, Y.-B.; Dai, J.-J.; Deng, X.-J.; Qu, Y.-C.; Guo, Q.-X.; Fu, Y. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1578–1581.

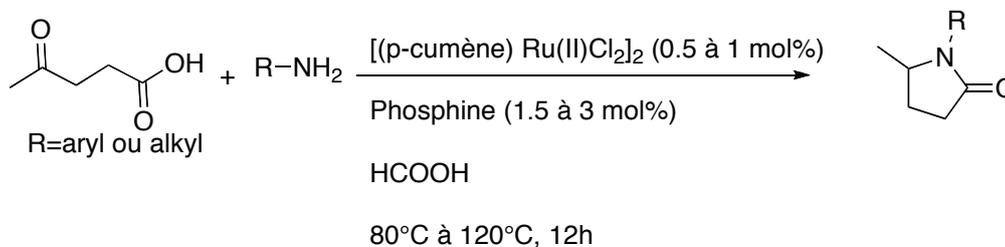


Schéma 128 : Formation de 5-méthyl-N-(alkyl ou aryl)-pyrrolidone par catalyse homogène

L'acide lévulinique, l'amine et l'acide formique sont utilisés en quantités équimolaires. L'acide formique génère *in situ* les hydrures nécessaires à la réduction ainsi que du dioxyde de carbone. L'hydrogénation est de ce fait quantifiable et possible en phase homogène, par un mécanisme de transfert d'hydrure *in situ*, catalysé par le ruthénium¹¹⁰. D'après les travaux de Beller *et al.*¹¹¹, Laurency *et al.*¹¹², l'acide formique se décompose en dihydrogène dans des conditions douces (température ambiante).

De plus, il est important de noter que la réaction est possible sans aucun solvant, ce qui en terme d'économie d'atomes est très efficace, puisque dans ce cas, seuls le dioxyde de carbone, l'eau, et le complexe catalytique sont les produits secondaires issus de la réaction.

Cependant les limitations de cette synthèse se trouvent dans l'utilisation de la phosphine et du catalyseur homogène. En effet, comme le montre le tableau suivant, les phosphines qui permettent d'obtenir une synthèse quantitative sont très riches en électrons, c'est le cas des trialkylphosphines. De plus, ces phosphines sont très sensibles à l'oxydation de l'air. La réaction requiert donc une atmosphère inerte, et un dégazage préalable des réactifs. Ce procédé reste difficilement envisageable pour une synthèse à l'échelle industrielle.

Dans leur condition de synthèse sans catalyseur, la réaction conduit à un rendement très faible de l'ordre de 8%.

R	Ligand	T (°C)	Rendement (%)
Bn	P(Ph) ₃	120	7
Bn	P(Cy) ₃	120	83
Bn	Johnphos	120	76
Bn	P(<i>t</i> Bu) ₃	120	95

Tableau 32 : Efficacité du catalyseur en fonction de la phosphine employée

¹¹⁰ Martinez, R.; Simon, M.-O.; Chevalier, R.; Pautigny, C.; Genet, J.-P.; Darses, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7887–7895.

¹¹¹ (a) Boddien, A.; Loges, B.; Beller, M. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751–758.

(b) Loges, B.; Boddien, A.; Junge, H.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962–3965.

¹¹² Fellay, C.; Dyson, P. J.; Laurency, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 4030–4032.

Néanmoins, les perspectives de cette réaction restent prometteuses d'un point de vue environnemental. Nos recherches pour un procédé « vert » et industrialisable ont commencé sur les bases de ces résultats.

L'étude des mécanismes de coordination des complexes de ruthénium-phosphine en présence d'acide formique¹¹⁰ a permis de comprendre le rôle du ruthénium dans la réaction et son effet catalytique. Le schéma suivant décrit le mécanisme de formation *in situ* des hydrures.

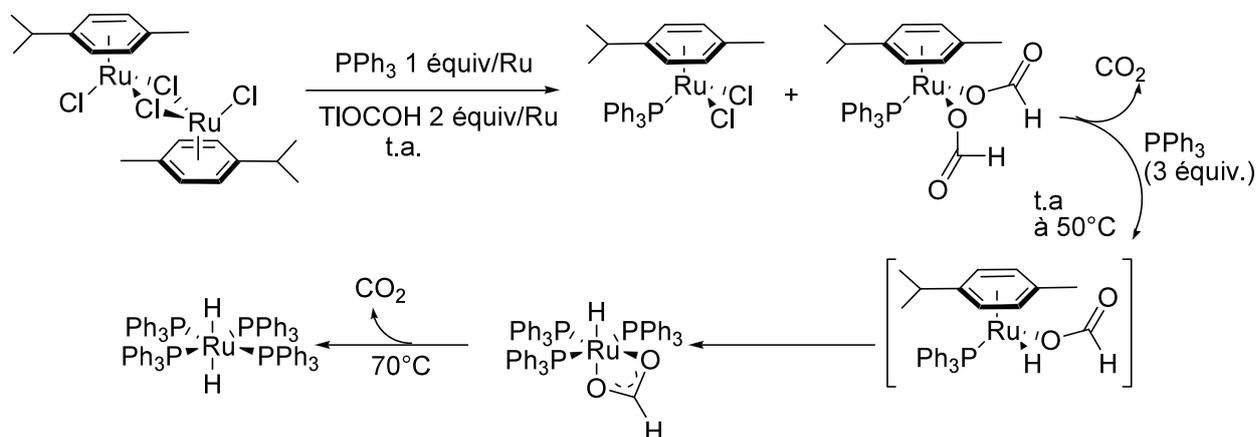


Schéma 129 : Décomposition de l'acide formique en dioxyde de carbone et en hydruure

Ce mécanisme met en évidence un effet catalytique sur la décomposition de l'acide formique en dioxyde de carbone et en hydruure. L'hydruure ainsi formé se stabilise via une coordination ruthénium – hydrogène. Par des effets électroniques et stériques, la phosphine employée pour former le complexe organométallique a une influence très importante sur sa stabilité et sur son activité catalytique vis-à-vis du substrat¹¹³. Les deux paramètres importants qui décrivent les propriétés de la sphère de coordination sont la richesse électronique et l'angle de Tolman¹¹⁴. À partir de calculs, il est possible de quantifier ces deux paramètres et de les comparer entre différentes phosphines¹¹⁵. Le tableau suivant présente l'angle de Tolman calculé ainsi que l'énergie de répulsion des propriétés électroniques et stériques du ligand.

¹¹⁰ Martínez, R.; Simon, M.-O.; Chevalier, R.; Pautigny, C.; Genet, J.-P.; Darses, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7887–7895.

¹¹³ Gulyás, H.; Bényei, A.C.; Bakos, J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3094–3098.

¹¹⁴ Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.

¹¹⁵ Brown, T. L. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1286–1294.

Ligand	T (°C)	E (kcal.mol ⁻¹)
P(<i>t</i> -Bu) ₃	182	154
P(<i>o</i> -tolyl) ₃	194	113
P(<i>p</i> -tolyl) ₃	145	74
PPh ₃	145	75

Tableau 33 : Paramètres stériques des ligands

On remarque que la tri(ortho-tolyl)phosphine P(*o*-tolyl)₃ a un angle de Tolman très ouvert, et proche de celui de la tributylphosphine (P(*t*-Bu)₃). Ainsi, ces phosphines ont des propriétés stériques semblables, et pourraient avoir une influence similaire vis-à-vis d'un complexe organométallique. Au contraire, la triphénylphosphine (PPh₃) structurellement proche de la P(*o*-tolyl)₃, possède en fait des propriétés bien différentes donc son comportement vis à vis des métaux seront très différentes.

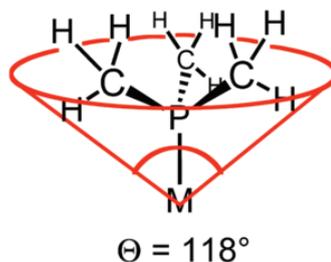


Schéma 130 : Représentation de l'angle de Tolman

L'objectif de ce chapitre est de trouver une voie de synthèse de nouveaux solvants analogues à la NMP « éco-compatibles » de substitution dans le cadre de REACH. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, les lactames semblent être de bons candidats pour substituer la NMP dans la synthèse de polyamide-imide (PAI).

Pour ce faire, nous allons synthétiser ces solvants en nous inspirant des travaux de Huang *et al.*¹⁰⁹ par réaction d'amination réductrice entre l'acide lévulinique, l'acide formique et les amines par catalyse homogène. Lorsque nous aurons optimisé et obtenu un procédé de synthèse « vert », nous ferons un criblage de différentes amines (aliphatiques, cycloalkyles, aromatiques) afin d'avoir un panel de solvants. Puis, les solvants bio-sourcés synthétisés seront utilisés pour réaliser la synthèse du polyamide-imide afin de voir si ces solvants peuvent ou non substituer la NMP.

¹⁰⁹ Huang, Y.-B.; Dai, J.-J.; Deng, X.-J.; Qu, Y.-C.; Guo, Q.-X.; Fu, Y. *ChemSusChem* **2011**, 4, 1578–1581.

Deuxième partie : Résultats et discussion

Dans le cadre d'une chimie « verte » et respectueuse de l'environnement, plusieurs conditions devront être respectées pour la synthèse d'analogues à la NMP. En effet, la synthèse du solvant devra être bio-sourcée afin de palier à l'augmentation continue des prix du pétrole et à sa raréfaction. De plus cette synthèse devra s'inscrire dans le cadre d'une chimie respectueuse de l'environnement en terme de rejets (produits secondaires, solvants, ...), de conditions expérimentales (température, pression), et de toxicité des réactifs employés. D'autre part, les caractéristiques du solvant synthétisé devront répondre aux critères de toxicité (type DL50).

I. Étude de la réaction par catalyse homogène au ruthénium et le mécanisme de formation des 5-méthyl-N-alkylpyrrolidones

I - 1. Étude de la réaction de formation des 5-méthyl-N-alkylpyrrolidones par catalyse homogène au ruthénium

En utilisant les conditions de synthèse de Huang *et al.*¹⁰⁹, nous avons criblé différents paramètres à savoir la nature de la phosphine utilisée, la température de synthèse, la charge catalytique, les paramètres extérieurs (dihydrogène,...).

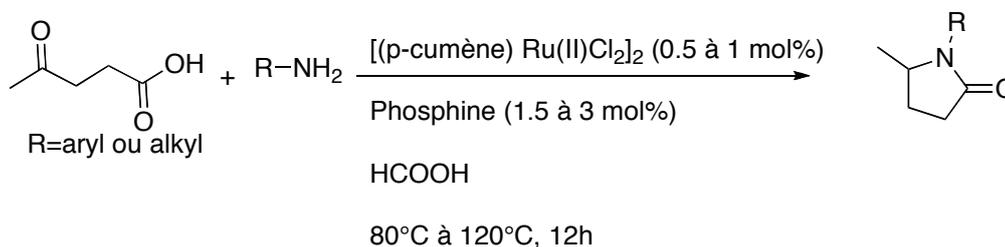


Schéma 131 : Procédé de synthèse de Huang *et al.*

Nous avons sélectionné l'octylamine pour l'étude des paramètres de la réaction car elle offre l'avantage d'être peu volatile. En effet, sa température d'ébullition est de 179°C. Sachant que les conditions de synthèse de la réaction dans les conditions décrites par Huang *et al.* se situent entre 80 et 120°C, cela nous a donc permis d'exclure la volatilité de l'amine de notre étude. La synthèse se fait en absence de solvant.

¹⁰⁹ Huang, Y.-B.; Dai, J.-J.; Deng, X.-J.; Qu, Y.-C.; Guo, Q.-X.; Fu, Y. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1578–1581.

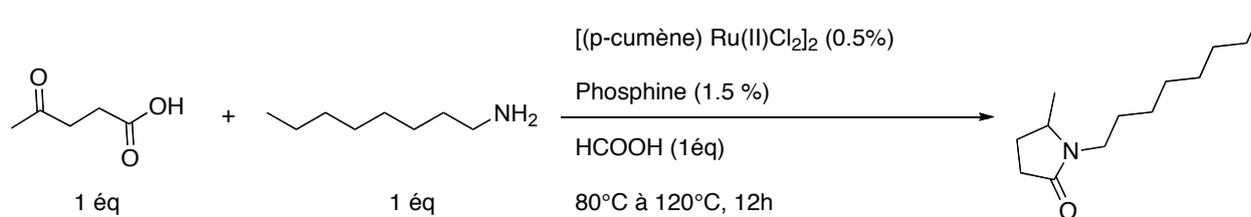


Schéma 132 : Formation de la 5-méthyl-N-octylpyrrolidone

Nous avons fixé le taux de catalyseur employé à 0,5% et nous avons étudié deux paramètres à savoir la température de réaction et la phosphine employée. Pour cela, des monophosphines de type aryle ont été testées car elles présentent une certaine stabilité à l'oxygène. Les réactions ont été effectuées sous Argon. Comme présenté dans la partie bibliographique, la P(*o*-toly)₃ possède des propriétés proches de la P(*t*-Bu)₃, et ces deux phosphines possèdent des angles de Tolman très ouverts. Donc nous avons testé la P(*o*-toly)₃ et les autres arylphosphines telles que la P(*p*-OMe-Ph) et la P(*p*-toly)₃. Le tableau suivant présente les résultats obtenus.

Entrée	Température (°C)	Phosphine	Conversion (%)	produit secondaire (%)
1	80	P(<i>o</i> -toly) ₃	71	24
2	120	P(<i>o</i> -toly) ₃	75	25
3	120	PPh ₃	0	-
4	120	P(<i>p</i> -OMe-Ph)	0	-
5	120	P(<i>p</i> -toly) ₃	beaucoup d'impuretés	-

Tableau 34 : Nature de la phosphine et la variation de la température

La triphénylphosphine (PPh₃) ne permet pas d'obtenir de conversion. Comme nous l'avons présenté dans la partie bibliographique, cette phosphine possède un angle de Tolman d'environ 145°C. En d'autre terme, lorsque l'acide formique est décomposé en dioxyde de carbone et en hydrure, l'hydrure est stabilisé par le complexe organométallique et ne réduit pas l'imine formé.

La P(*o*-toly)₃ a permis d'obtenir une bonne conversion de l'acide lévulinique pour une température de 120°C. De ce fait la réduction de l'imine formé *in situ* pourrait se faire sans encombre. A 80°C, le rendement est de 71% mais reste plus faible que celui à 120°C. Pour la suite des réactions, nous réaliserons les synthèses à 120°C.

Lors de cette réaction, un produit secondaire est observé à hauteur de 25%. Ce produit correspond à l'octylformamide qui résulte de la réaction de condensation de l'amine sur l'acide formique.

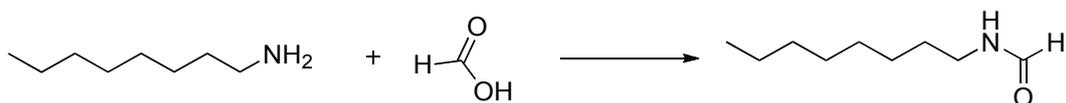


Schéma 133 : Formation de l'octylformamide

Comme nous avons obtenu une conversion supérieure à 70% avec la P(*o*-tolyl)₃, nous avons utilisé cette phosphine pour la suite de nos études et nous avons voulu voir l'influence de la charge catalytique sur la réaction.

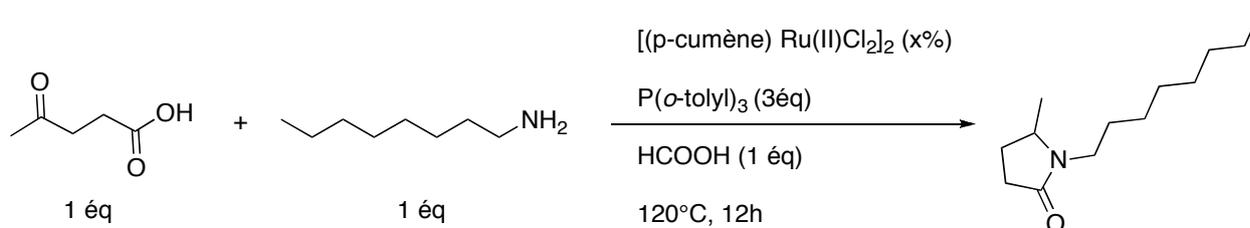


Schéma 134 : Variation de la charge catalytique

Le tableau suivant présente les résultats sur la variation du taux de catalyseur dans la réaction.

Entrée	T (°C)	Atmosphère	[%Ru]	Conversion	Sélectivité
1	120	Argon	0.5	75%	75%
2	120	Argon	1	86%	>99%

Tableau 35 : Variation de la charge catalytique sous atmosphère d'Argon

La conversion de l'acide lévulinique est déterminée par analyse RMN et la sélectivité est observée qualitativement par GCMS et quantitativement par RMN.

Les résultats montrent ainsi que la quantité de catalyseur a un effet sur la sélectivité de la réaction. En effet, en passant de 0.5% à 1% de charge catalytique, la sélectivité pour la 5-méthyl-*N*-octylpyrrolidone formée est totale. Le formamide, produit secondaire de cette réaction, n'est pas observé.

Nous avons par la suite voulu observer l'influence de l'air ou de l'eau non dégazée sur la stabilité du complexe organométallique formé. Le tableau suivant présente ces résultats.

Entrée	T (°C)	Pression	Paramètre	Conversion	Sélectivité
1	120	atm	Argon	86%	>99%
2	120	atm	air	84%	Quelques impuretés
3	120	atm	Solvant : eau	34%	Impuretés

Tableau 36 : Influence de l'air ou de l'eau sur la réaction

L'utilisation de l'eau comme solvant ne permet pas d'obtenir de bons rendements. L'eau introduite en début de synthèse inhiberait probablement le ligand.

On observe que la réaction est réalisable à l'air. La conversion est sensiblement identique à celle obtenue sous Argon, bien que l'on observe quelques impuretés lors de l'analyse RMN du milieu réactionnel. La $P(o\text{-tolyl})_3$ est stable à l'air, le complexe organométallique serait également stable à l'air. Ce résultat semble être très prometteur, car il permet d'envisager la possibilité d'une synthèse à l'échelle industrielle et sans Argon.

Ensuite nous avons voulu voir l'influence de la source d'hydrure (acide formique vs dihydrogène).

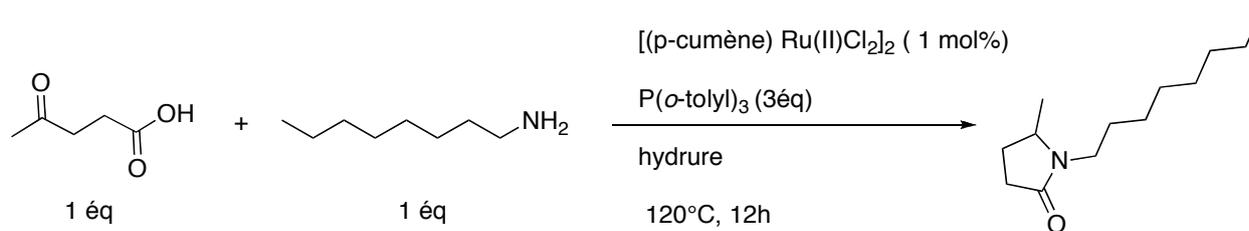


Schéma 135 : Influence de la source d'hydrure

Le tableau suivant présente les résultats obtenus en utilisant le dihydrogène comme source d'hydrure.

Entrée	T (°C)	Pression	Hydrure	Conversion	Sélectivité
1	120	atm	HCOOH	86%	>99%
2	120	18 bar	H_2	30%	>99%

Tableau 37 : Influence de la source d'hydrure

L'utilisation du dihydrogène en tant que source d'hydrure donne également une très bonne sélectivité, mais un rendement faible. Nous avons donc conservé l'emploi de l'acide formique comme source d'hydrure.

Ces premiers résultats nous ont permis d'observer que la $P(o\text{-tolyl})_3$ est une phosphine qui permet d'obtenir un excellent rendement et de plus elle est stable à l'air. D'autre part, l'augmentation du taux

de catalyseur permet d'obtenir une sélectivité totale. L'utilisation de l'acide formique comme source d'hydrure permet une quantification et sa décomposition est aisée. Enfin, la réaction se fait sans solvant ce qui en terme d'économie d'atomes est très intéressante. Les seuls sous-produits obtenus lors de la synthèse sont le dioxyde de carbone, l'eau et le complexe organométallique. Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque la température du milieu réactionnel est de 120°C.

A partir de ces résultats, nous avons étendu la synthèse à la formation de 5-méthyl-N-alkylpyrrolidones à partir de différentes amines. En particulier à partir des amines aliphatiques à courtes chaînes, car dans le cadre de notre étude, elles sont susceptibles d'avoir des propriétés assez proches de celles de la NMP.

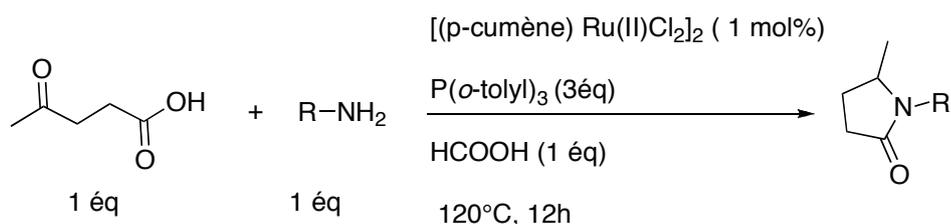


Schéma 136 : Extension de la réaction à différentes amines

Cependant, nous avons certains doutes quant à la réactivité des amines à courtes chaînes dues à leurs volatilités. En effet, à 120°C les amines à 3 ou 4 carbones sont en phase gaz (leurs températures d'ébullition sont proches de 80°C), et pouvaient s'avérer non réactives. Les réactions ont été faites sous Argon dans un tube scellé. La pression dans le système est considérée comme étant supérieure à la pression atmosphérique car le dégagement de dioxyde de carbone provenant de la réaction augmente la pression à l'intérieur du réacteur scellé. Néanmoins un dégazage rapide est effectué durant la réaction afin d'éviter une surpression du milieu réactionnel. Le tableau suivant présente les résultats obtenus.

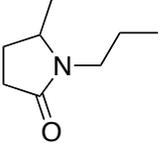
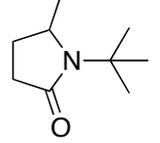
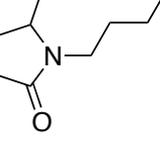
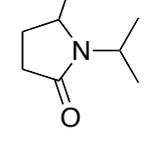
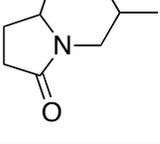
Entrée	Produits	Pression	Conversion	Rendement	impuretés
1		> 1 atm	> 99%	64%	< 1%
2		> 1 atm	0%	-	-
3		> 1 atm	> 99%	49%	< 1%
4		> 1 atm	57%	> 38%	amide
5		> 1 atm	> 99%	87%	< 1%

Tableau 38 : Extension à différentes amines aliphatiques

Ce tableau montre que la sélectivité de la réaction est totale pour les amines dont le carbone en alpha de l'amine est de type CH₂. Pour les amines dont le carbone en alpha de l'amine est de type CH (*isopropylamine*), la conversion et la sélectivité de la réaction sont faibles et nulles pour la réaction utilisant la *tert*-butylamine. Ceci est dû probablement à l'encombrement stérique du groupement amine. Après distillation sous pression réduite pour éliminer le catalyseur, les produits sont obtenus sans impuretés.

En ce qui concerne l'utilisation d'amine secondaire Huang *et al.*¹⁰⁹ obtiennent des rendements modérés (69%) et proposent que ce résultat est probablement dû à l'effet stérique.

Les conditions de synthèse optimisées ont permis de réaliser des synthèses de solvants partiellement bio-sourcés respectueuses de l'environnement. Des quantités équimolaires des réactifs de départ ont été utilisées, la réaction peut être réalisée sous Argon ou à l'air. Les phosphines utilisées sont stables à l'air. Un procédé « vert » a été développé, les seuls déchets de la réaction sont l'eau et le dioxyde de carbone.

¹⁰⁹ Huang, Y.-B.; Dai, J.-J.; Deng, X.-J.; Qu, Y.-C.; Guo, Q.-X.; Fu, Y. *ChemSusChem* **2011**, 4, 1578–1581.

Le paragraphe suivant présente le mécanisme de formation des analogues à la NMP.

I - 2. Mécanisme de formation des 5-méthyl-N-alkylpyrrolidones

Une réaction d'hydrogénation est une réaction qui consiste en l'addition d'une molécule de dihydrogène. Cette réaction permet de réduire des composés tels que des cétones, des aldéhydes, des imines,... . L'hydrogénation des composés carbonylés nécessite un seul équivalent d'hydrure. Dans le cas de l'hydrogénation des imines, l'hydrogénation est dite par transfert. En effet, la source en hydrogène n'est pas le dihydrogène mais un composé donneur d'hydrogène. Dans notre synthèse, le donneur d'hydrogène est l'acide formique.

Ainsi, la réaction d'hydrogénation catalysée par le ruthénium a lieu selon un mécanisme dit « monohydrure », c'est-à-dire qu'un seul transfert d'hydrure a lieu. De plus, dans le cas des composés dicarbonylés, l'hydrogénation a lieu au sein de la sphère de coordination du complexe car les groupements carbonyles se coordonnent au métal pour former un complexe stable par chélation comme représenté, sur l'intermédiaire (II). Ensuite un transfert d'hydrure au sein de la sphère de coordination via un état de transition à 4 centres intervient, comme explicité sur l'intermédiaire (III). Enfin, l'élimination du produit a lieu par attaque de l'amine sur le carboxyle suivi de la cyclisation comme représenté sur l'intermédiaire (IV), pour obtenir la pyrrolidone.

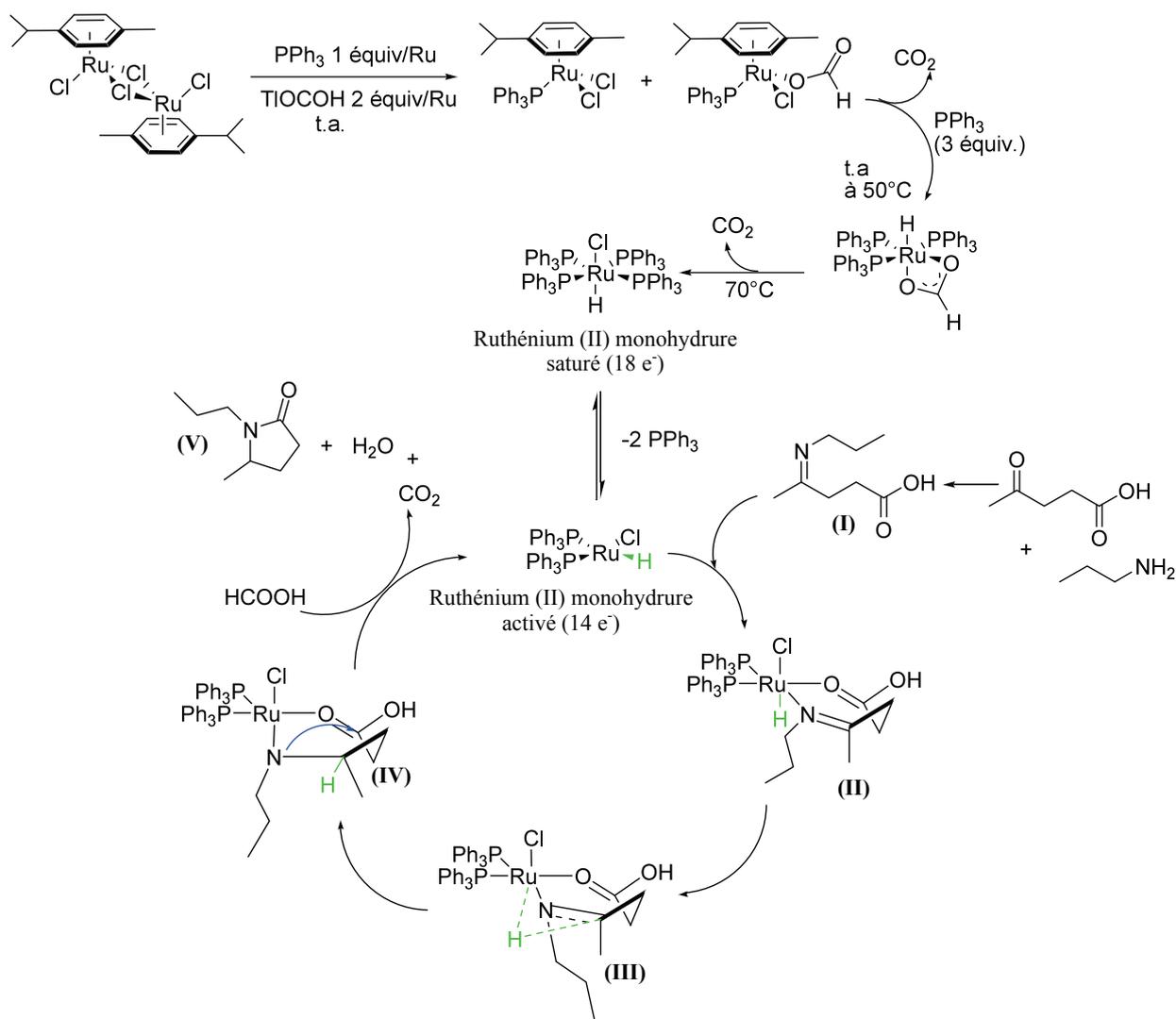


Schéma 137 : Mécanisme¹¹⁰ de formation des lactames par réaction d'amination réductrice

Les *N*-alkyl-5-méthylpyrrolidone possèdent un centre asymétrique donc il existe 2 énantiomères. De plus, il existe un équilibre entre les deux formes limites de la fonction amide. Cet équilibre est probablement très lent dû la tension créée par le cycle.

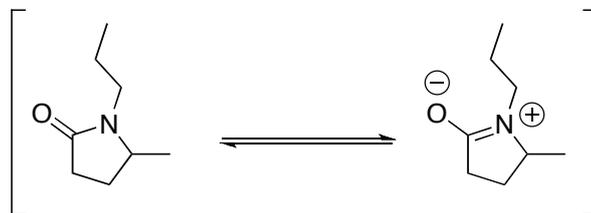


Schéma 138 : Forme limite du lactame

¹¹⁰ Martinez, R.; Simon, M.-O.; Chevalier, R.; Pautigny, C.; Genet, J.-P.; Darses, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7887–7895.

Cet effet est par conséquent observable sur le spectre RMN ^1H . En effet, on remarque un dédoublement de certains signaux, avec un rapport de 1 pour 1. C'est pourquoi, nous avons voulu vérifier et comprendre l'attribution de chaque proton en réalisant une analyse RMN 2D.

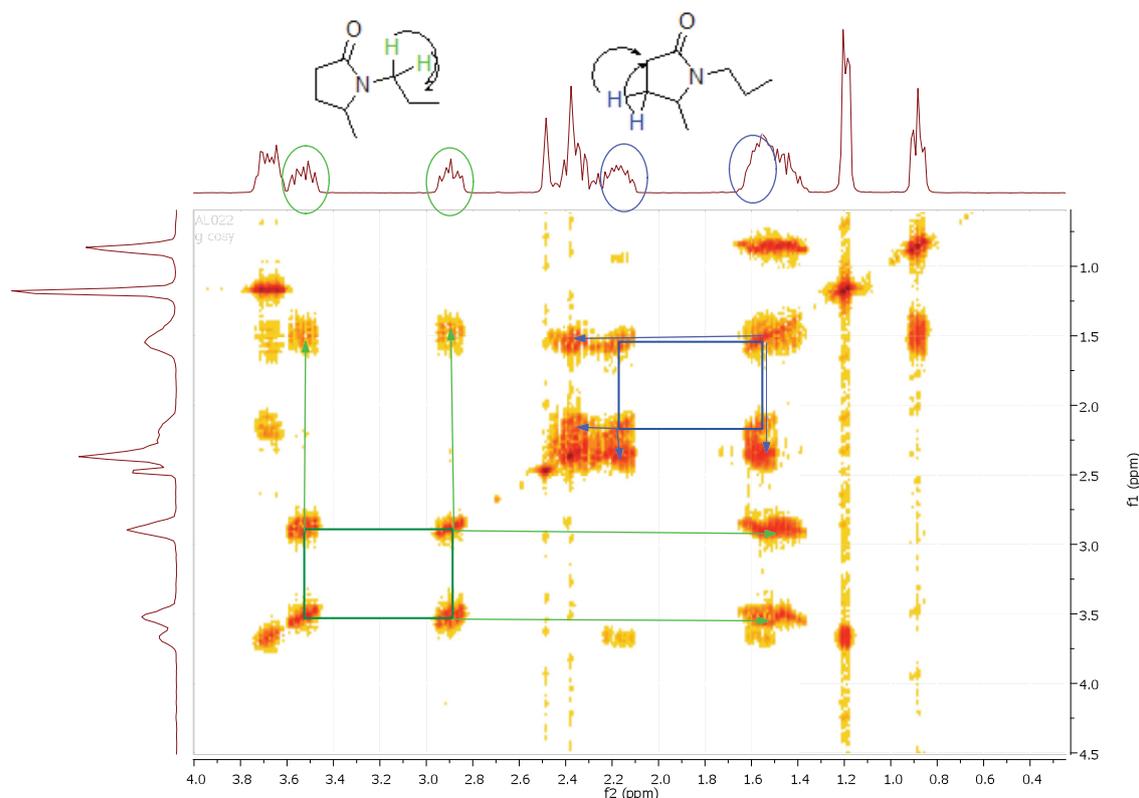


Figure 40 : Interprétation des dédoublements de signaux

On observe sur ce spectre que les protons couplent entre eux, ce qui signifie que cette différenciation des protons ne correspond pas à deux isomères différents mais qu'il s'agit d'un phénomène au sein même d'une même molécule. De plus, on constate que ces deux protons couplent avec les mêmes « voisins ». Ces résultats nous permettent de conclure que le dédoublement des massifs provient de deux formes isomères en équilibre.

II. Vers une diminution de la charge catalytique

II - 1. Réaction sans catalyseur

Les conditions de synthèse permettant d'obtenir des conversions totales et d'excellents rendements ont pu être établies. Ce procédé est un procédé « vert ».

Cependant, nous avons voulu voir si en augmentant la température du milieu réactionnel et en abaissant la charge catalytique, nous obtiendrions d'excellentes conversions. Pour un développement

industriel, il est important de tenir compte de la quantité de catalyseur introduit afin de réduire les coûts au maximum.

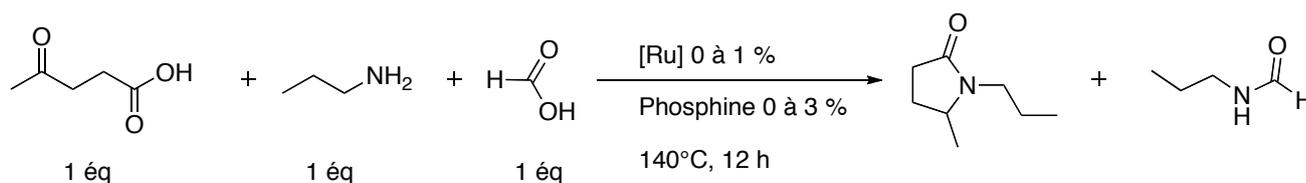


Schéma 139 : Influence de la charge catalytique

Le tableau suivant présente les résultats obtenus en variant la charge catalytique.

Entrée	T (°C)	Pression	% [Ru]	Conversion	Proportions	
					Pyrrolidone	formamide
1	140	> 1 atm	1 %	100%	1	0
2	140	> 1 atm	0.5 %	100%	0.75	0.25
3	140	> 1 atm	0.05 %	72%	0.58	0.42
4	140	> 1 atm	0 %	56%	0.54	0.46

Tableau 39 : Diminution de la charge catalytique

Les conversions sont déterminées par analyse RMN. On constate que la charge catalytique a une influence sur la sélectivité mais que le catalyseur n'est pas indispensable. Il est possible de réaliser la synthèse sans utiliser de catalyseur et obtenir une conversion de 56% à pression atmosphérique. Ce résultat est très encourageant. En effet en plus d'avoir un procédé « éco-compatible », nous pourrions envisager de synthétiser les solvants sans catalyseur, ce qui rendrait notre procédé très intéressant d'un point de vue industriel.

A partir de ces résultats, nous avons envisagé de faire la réaction sans catalyseur dans un réacteur autoclave.



Figure 41 : Réacteur autoclave

Nous avons étudié la réactivité d'un mélange équimolaire entre l'acide lévulinique, la n-propylamine et l'acide formique dans un réacteur autoclave de 100 mL ou 200 mL sur des proportions respectivement de 60 mmol ou de 120 mmol de chaque réactif.

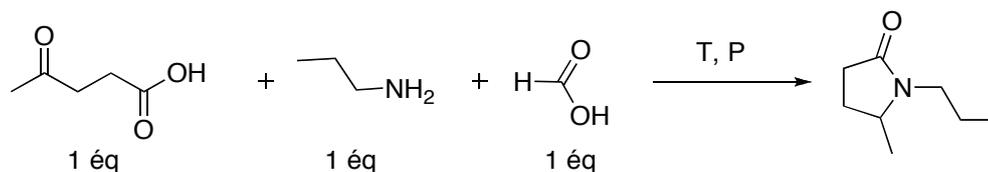


Schéma 140 : Réaction entre un mélange équimolaire d'acide formique, d'acide lévulinique et de n-propylamine dans un réacteur autoclave sans catalyseur

Un suivi de la pression de dioxyde de carbone dans le milieu et de la température est réalisé afin de contrôler l'évolution de la réaction. La figure suivante montre l'évolution de la pression et de la température en fonction du temps.

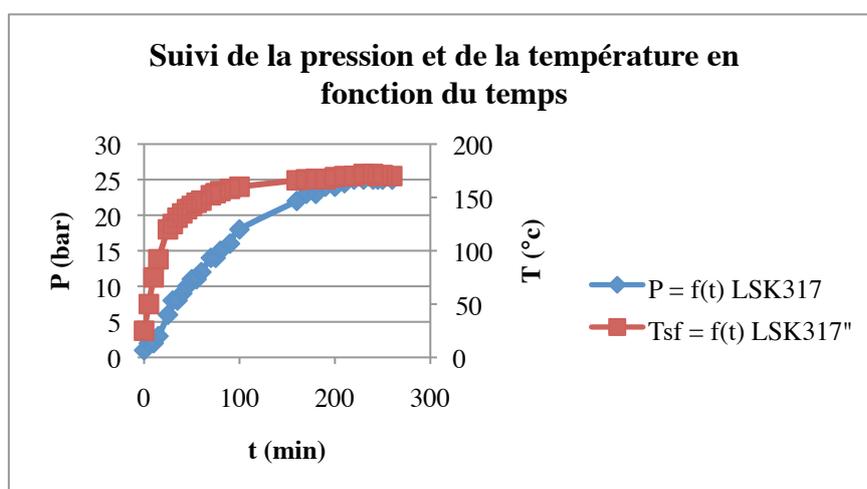


Figure 42 : P et T en fonction du temps

Après 260 minutes de réaction, le milieu réactionnel est refroidi et analysé par RMN. A 260 minutes, la pression maximale est de 25 bars et la température maximale de la sécurité du four est de 170°C. En appliquant la formule de la loi des gaz parfaits, on obtient une conversion de 90%. Ce résultat est en accord avec les analyses RMN du milieu réactionnel. Sans catalyseur, en utilisant un réacteur autoclave, on obtient une très bonne conversion. Ces premières réactions sont très encourageantes pour la suite du criblage.

Nous avons par la suite réalisé la synthèse des 5-méthyl-N-alkylpyrrolidones en utilisant différentes amines.

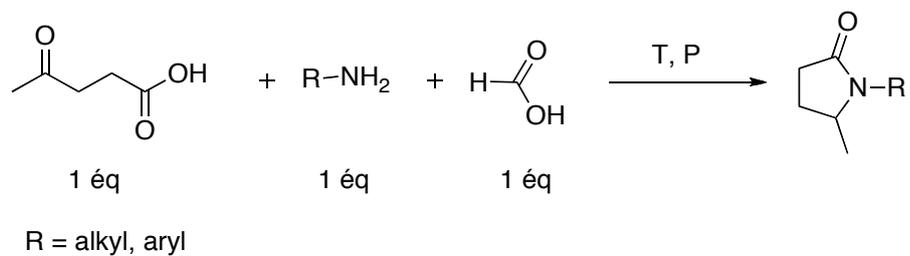


Schéma 141 : Criblage de différentes amines

L'introduction des réactifs de départ se fait sous Argon. Quelques amines ont été testées et le tableau suivant récapitule les conversions et rendements obtenus.

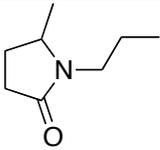
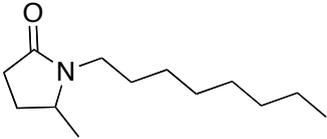
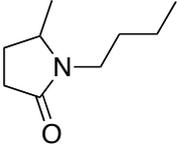
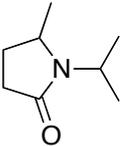
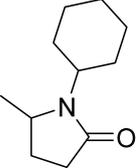
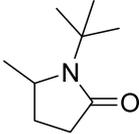
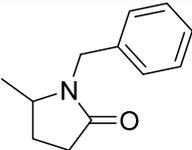
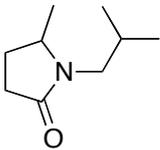
Entrée	Produits	Pression maximale	Conversion	Rendement	logP
1		25	90%	72%	1,275
2		26	86%	86%	3,855
3		29	> 99%	82%	1,834
4		35	> 99%	66%	1,069
5		20	89	88%	2,302
6		20	90	-	1,582
7		34	> 99%	49%	1,795
8		21.5	> 99%	90%	1,518

Tableau 40 : Variation des amines employées

Dans le cas de l'utilisation de la *tert*-butylamine, le produit voulu n'a pas pu être obtenu pur après distillation sous pression réduite. Néanmoins, dans ces conditions de synthèse, nous observons une

conversion contrairement aux conditions qui utilisent un système catalytique où aucune conversion n'est observée.

Sans utilisation de catalyseur, nous avons obtenu d'excellentes conversions et des rendements modérés à très bons. Les produits ont été obtenus après une distillation sous pression réduite avec d'excellentes puretés.

Les coefficients de partage eau-octanol des solvants synthétisés ont été calculés à partir du logiciel Molinspiration¹¹⁶.

Nous avons refait quelques synthèses décrites précédemment en introduisant les réactifs à l'air, puis la réaction a été menée dans un réacteur autoclave sous pression. Le tableau suivant présente les résultats obtenus.

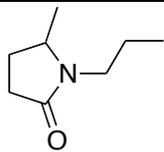
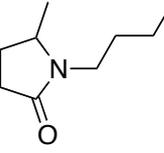
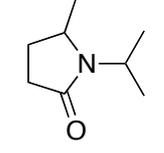
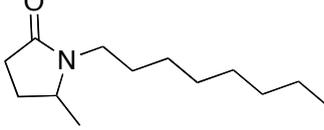
Entrée	Produits	Conversion (%)
1		90%
2		> 99%
3		>99%
4		> 99%

Tableau 41 : Conversion obtenue en introduisant à l'air les réactifs

L'introduction des réactifs à l'air permet d'obtenir les mêmes résultats que sous Argon.

Il est possible d'obtenir les dérivés de la NMP par réaction entre l'acide lévulinique, l'acide formique et une amine sans nécessité d'utiliser de catalyseur, de solvant. Cette réaction peut se faire sous Argon ou l'introduction des réactifs peut se faire à l'air. L'utilisation d'un réacteur autoclave sous pression permet d'obtenir des conversions totales et par distillation sous pression réduite les solvants

¹¹⁶ <http://www.molinspiration.com/cgi-bin/properties>

sont obtenus avec une excellente pureté et des rendements modérés à très bons. Ce procédé est « vert », de plus il permet d'envisager une synthèse « éco-compatible » industrialisable.

Le paragraphe suivant présente le mécanisme de formation des 5-méthyl-*N*-(alkyl ou aryl)-pyrrolidones en absence de catalyseur.

II - 2. Mécanisme de formation des 5-méthyl-*N*-(alkyl ou aryl)-pyrrolidones sans catalyseur : mécanisme de Leuckart-wallach

Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe sur le mécanisme de formation des analogues à la NMP en présence de catalyseur, l'acide formique joue le rôle de donneur d'hydrure.

La réaction de Leuckart-Wallach¹¹⁷ permet d'expliquer le mécanisme de formation des 5-méthyl-*N*-(alkyl ou aryl)-pyrrolidones en l'absence de catalyseur. La réaction d'amination réductrice entre une cétone et une amine en présence d'acide formique conduit à la formation d'une amine, de l'eau et du dioxyde de carbone. L'acide formique joue le rôle d'agent réducteur en délivrant un hydrure.

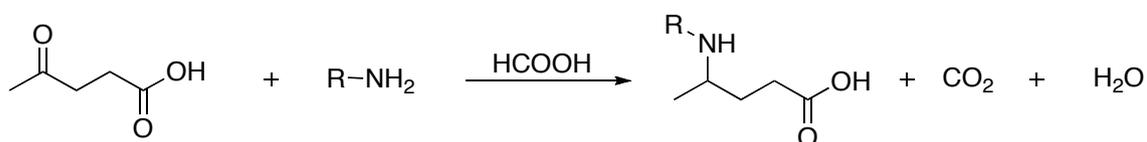


Schéma 142 : Réaction de Leuckart-Wallach

Le mécanisme est décrit sur le schéma suivant :

La première étape est la formation d'un alpha aminoalcool qui est obtenu par réaction entre l'amine et le carbone électrophile de la cétone. L'eau est éliminée de la molécule et il se forme un ion iminium. L'ion iminium réagit avec l'acide formique par un mécanisme concerté à six centres pour conduire à la formation de l'ion ammonium et du dioxyde de carbone provenant de l'acide formique. L'ion ammonium perd un ion hydrogène et l'amine se forme.

L'amine réagit avec l'acide carboxylique pour conduire à la formation du lactame et d'une molécule d'eau.

¹¹⁷ Leuckart, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1885**, 18, 2341-2344.

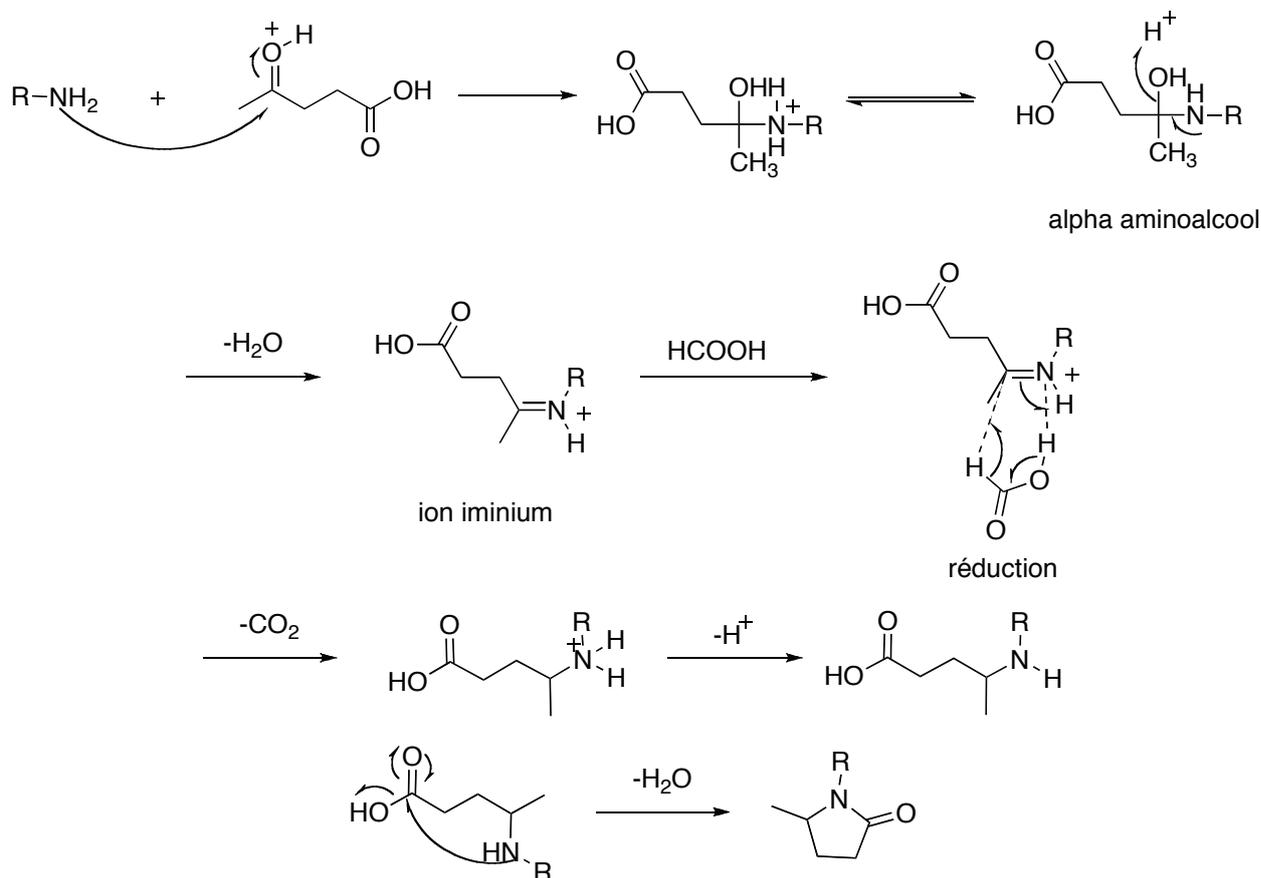


Schéma 143 : Mécanisme de Leuckart-Wallach

III. Synthèse de PAI dans de nouveaux solvants

Des solvants synthétisés, nous avons sélectionné ceux qui ont un coefficient de partage proche de celui de la NMP. Ces solvants doivent pouvoir solubiliser le PAI et permettre leur synthèse.

Nous avons sélectionné les solvants suivants : la 5-méthyl-*N*-butylpyrrolidone (5MeNBP), la 5-méthyl-*N*-propylpyrrolidone (5MeNPP) et la 5-méthyl-*N*-isopropylpyrrolidone (5MeNIPP). Nous les avons synthétisés en quantité plus importante (de l'ordre de 50 grammes).

Puis nous avons réalisé une synthèse de PAI selon le procédé de l'entreprise IVA en utilisant la 5-méthyl-*N*-propylpyrrolidone, la 5-méthyl-*N*-butylpyrrolidone et la 5-méthyl-*N*-isopropylpyrrolidone en tant que solvants. Un suivi Infrarouge *in situ* nous a permis d'observer la formation des bandes caractéristique du PAI. Dans les solvants que nous avons synthétisés, nous avons observé l'apparition des bandes d'élongation de l'imide et de l'amide du polymère.

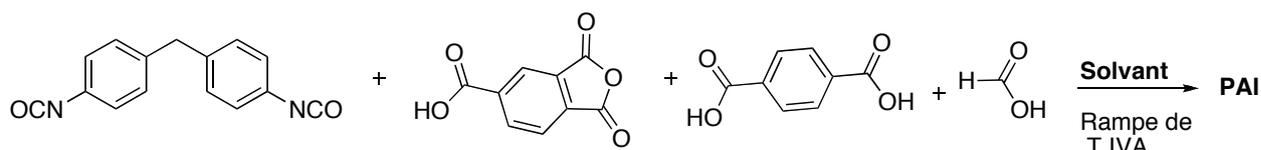


Schéma 144 : Synthèse de PAI dans de nouveaux solvants

Cependant, ces trois solvants n'ont pas permis d'obtenir un vernis limpide. Avec la 5-méthyl-*N*-isopropylpyrrolidone comme solvant, nous avons obtenu une solution de couleur jaune. En utilisant la 5-méthyl-*N*-butylpyrrolidone comme solvant, nous avons obtenu un polymère qui a précipité en cours de synthèse et l'aspect du polymère était pâteux. Lors de l'utilisation de la 5-méthyl-*N*-propylpyrrolidone en tant que solvant, nous avons observé un aspect voilé du vernis, qui est un signe d'un début de précipitation du polymère. Cette réaction requière probablement un temps de réaction moins long, ce qui pourrait être déterminé par un suivi de viscosité. C'est pourquoi la réaction reste à être optimisée.

Néanmoins, nous pouvons conclure que des trois solvants partiellement bio-sourcés synthétisés, la 5-méthyl-*N*-propylpyrrolidone (5MeNPP) permet d'obtenir un vernis qui pourrait être optimisé. En revanche la synthèse de PAI dans les deux autres solvants ne permet pas d'obtenir un vernis limpide, les polymères obtenus ont un aspect pâteux ou précipite en cours de synthèse. Ces lactames partiellement bio-sourcés pourraient être de bons candidats pour envisager une substitution de la NMP en optimisant leur utilisation dans les synthèses de polymère. On pourrait envisager de faire des mélanges de solvants afin de les rendre plus efficaces vis-à-vis des réactions. Cependant, il reste encore à évaluer leur toxicité.

Conclusions et perspectives

La synthèse de solvants partiellement bio-sourcés analogues à la NMP respectant les principes de la chimie verte (absence de solvants, aucun rejet organique) a été développée. Les seuls rejets de la réaction sont l'eau et le dioxyde de carbone et ils ne présentent aucune toxicité pour l'environnement. L'acide lévulinique (AL) s'est avéré être un précurseur optimal pour la synthèse des solvants, car dérivé de la biomasse cellulosique et peu cher. Ce précurseur a permis d'obtenir les solvants voulus.

Nous avons pu montrer que la présence de catalyseur dans la synthèse des analogues à la NMP n'était pas nécessaire. En effet, le mécanisme de formation de nos solvants passe par la réduction de l'imine en amine *via* un mécanisme concerté où l'acide formique libère l'hydrure qui réduit l'imine en amine. Le mécanisme de synthèse de solvants partiellement bio-sourcés analogues à la NMP est décrit par le mécanisme de Leuckart-Wallach.

Ce procédé de synthèse pourrait être très intéressant d'un point de vue industriel. En effet, la réaction permet d'obtenir les produits avec une conversion totale. De plus, ces solvants sont facilement purifiés par simple distillation et obtenus avec d'excellents rendements.

Pour ce qui concerne la substitution de la NMP dans la synthèse du PAI, l'un des solvants synthétisé a montré des résultats prometteurs. Cette synthèse devra être optimisée afin d'obtenir un vernis limpide.

Plus important, notre synthèse de solvants partiellement bio-sourcés se fait dans des conditions respectueuses de l'environnement et il serait intéressant de voir si ces solvants présentent de bonnes propriétés toxicologiques et éco-toxicologiques.

Partie expérimentale

Levulinic acid (99%), formic acid (98%) and amines were all purchased from Acros. The reactions were carried out under an atmosphere of Argon. The reactions in high pressure of hydrogen or carbon dioxide were realized in a Zook autoclave reactor type FPB-001.

The quantities of the reagent were calculated base on the levulinic acid.

The solvents for the extraction such as ethyl acetate, ether were used without any further purification. Reagents were used as provided by the supplier unless otherwise stated.

GCMS:

GCMS analysis was performed on a Shimazu GCMS type QP2010SE auto injector AOC-20i. The inject volume is around 1 μ L. The temperature of oven can heat 180°C to 300°C depending on the method. The column employ is type ZB-5HT.

Procedure 1: General procedure of the synthesis of the 5-methyl-N-alkylpyrrolidones

At room temperature in a tube with a Teflon septum and a stir bar was charged the dichloro (*p*-cymene) ruthenium (II) dimmer (0.05 to 1 mol%) and the phosphine (3 eq to metal). The tube was evacuated and refilled with Argon three times. Then levulinic acid was added by syringe under the flow of Argon. Following by the addition of amine by syringe dropwise (exothermic). In some case, a salt can be formed. Add dropwise the formic acid (exothermic addition and fume release). When all reagents are added, the tube is sealed and the reaction was allowed to run for 12 h at 80 or 120°C. The solution is a liquid to orange and brown color.

1. In case of non volatile amine (bp>100°C), when the reaction is completed, the solution is diluted with aqueous Na₂CO₃. The resulting mixture was extracted with ethyl acetate. The separated organic layer was washed with a saturated solution of NaCl, and then the organic phase was dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel. Be careful some pyrrolidones are partially soluble in aqueous phase.
2. In case of volatile amine (bp<100°C), a distillation under pressure is required, and allowed us to obtain a clear oil.
3. For the synthesis of 120 mmol of solvent to realize the synthesis of polymer in that solvent, the reaction is done by the same procedure in a tricol flask under Argon.

When the reaction is complete, a basic treatment can be done with aqueous Na₂CO₃. The aqueous phase is extract one time with ethyl acetate and the collected organic phase are washed with a saturated solution of NaCl. Then the separated organic phase was dried over

anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated under reduce pressure. We kept the oil obtained with molecular sieves.

Procedure 2: General procedure of the synthesis of the 5-methyl-N-alkylpyrrolidones without metal and ligand under Argon and under air

- Under Argon

A tube with a Teflon septum and a stir bar was put under Argon. Then the levulinic acid was added by syringe under the flow of Argon. After that the amine was added by syringe dropwise (exothermic). Add dropwise the formic acid (exothermic addition and fume release). Take the time to introduce the amine and the formic acid to avoid having exothermic reaction. When all reagents are added, the septum is removed quickly and put the tube in the reactor. The reactor is sealed and the reaction runned for 3 -10 h at 200°C in the reactor of 100 mL or 200 mL. The pressure and the temperature are following during the time of the reaction. At the end of the reaction, cool to room temperature and opened slowing the reactor at atmospheric pressure. The solution is a liquid to orange and brown color.

4. In case of non volatile amine ($\text{bp} > 100^\circ\text{C}$), when the reaction is completed, the solution is diluted with aqueous Na_2CO_3 . The resulting mixture was extracted with ethyl acetate. The separated organic layer was washed with a saturated solution of NaCl , and then the organic phase was dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure to obtain the desired compounds. Be careful some pyrrolidones are partially soluble in aqueous phase.
5. In case of volatile amine ($\text{bp} < 100^\circ\text{C}$), a distillation under pressure is required, and allowed us to obtain a clear oil.
6. The synthesis is done using 60 mmol of each reagent in the reactor of 100 mL or 120 mmol of each reagent in the reactor of 200 mL.

General procedure under Argon pressure or dihydrogene:

The reaction is done in a reactor Autoclave provided with a monometer, with a safety of pressure and with a thermometer.

First, reagents are added under Argon according to the procedure 2 presented above. Then the septum is quickly removed ant the tube is placed in the reactor and sealed. The reaction is heated at 200°C . If the hydrure source is formic acid, the pressure increases by CO_2 release. If it is dihydrogene, it is pressurized in the reactor at the beginning of the reaction.

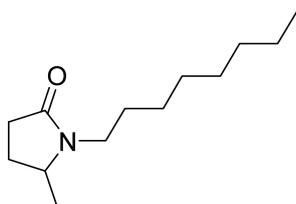
-Under Air

Reagents are introduced under air and the procedure is the same.

5-methyl-N-octylpyrrolidone was synthesized and isolated following the procedure 1 and 2. Levulinic acid and octylamine (1 eq, 120 mmol) are introduced in the tube under Argon, and then the formic acid (1 eq, 120 mmol) is added. The tube is placed in the reactor of 200 mL and it sealed. The reaction is heated at 200°C. Pressure and temperature are following every five minutes during the synthesis. After 5 hour, the pressure of carbon dioxide release in the reaction reached 26 bars and the temperature 183°C. Cool the system and opened the reactor slowing.

The solution is diluted with aqueous Na₂CO₃. The resulting mixture was extracted with ethyl acetate. The separated organic layer was washed with a saturated solution of NaCl, and then the organic phase was dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure to obtain the desired compound with the octylformamide. To remove the formamide, first we add charcoal and ether to the solution. We did filtration to celite and the filtrate collected was concentrated under reduced pressure. Unfortunately, we obtained a brown orange solution. Analysis confirms a mixture of by-product and the desired compound.

Then we did distillation under reduced pressure, we collected a yellow transparent liquid around 75-85 °C.



Procedure 1: With dihydrogene as source of hydrure.

Aspect: Viscous brown clear liquid

Conversion: 86%

Yield: 80%

Procedure 2: under Argon

Aspect: Orange oil

Conversion: 86%

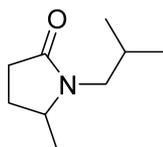
Yield: 86% (analyzed)

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.62-3.73 (m, 1H), 3.52-3.62 (ddd, *J* = 4.7Hz, 6.7Hz, 13.8Hz, 1H), 2.85-2.94 (ddd, 4.7Hz, 8.8Hz, 13.8Hz, 1H), 2.31-2.40 (m, 2H), 2.13-2.20 (m, 1H), 1.50-1.60 (m, 1H), 1.39-1.50 (m, 2H), 1.26 (m, 12H), 1.19 (d, *J* = 6.3Hz, 3H), 0.87 (t, *J* = 7.1Hz, 3H).

^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 174.4, 53.2, 39.9, 31.8, 30.3, 29.3, 29.2, 27.5, 27.0, 26.9, 22.7, 19.8, 14.1.$

5-methyl-N-isobutylpyrrolidone was synthesized and isolated following the procedure 1 and 2. Are introduced levulinic acid, isobutylamine (1 eq, 120 mmol) in the tube under Argon, then the formic acid (1 eq, 120 mmol). The tube is placed in the reactor of 200 mL then sealed. The reaction is heated at 200°C during 410 minutes. Pressure and temperature are following every five minutes during the synthesis. The pressure of carbon dioxide release in the reaction reached 21.5 bars at 160°C . The system is cooled.

The reactor was extracted with water and ether. Organic phase are collected and dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. We obtained the desired product with the byproduct (the formamide). The aqueous phase were also collected and concentrated under reduced pressure. We combined the two phases and did distillation under reduced pressure to collect the desired product at 50°C .



Procedure 1:

Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: quantitative

Yield: 87%

Procedure 2: Under Argon

Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: quantitative

Yield: 90%

Procedure 2: Under air

Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: quantitative

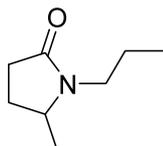
Yield: 90%

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 3.57-3.68$ (m, 1H), 3.36 (dd, $J = 9.5\text{Hz}, 13.7\text{Hz}$, 1H), 2.69 (dd, $J = 5.7\text{Hz}, 13.7\text{Hz}$, 1H), 2.29-2.36 (m, 2H), 2.13 (ddt, $J = 7.1\text{Hz}, 8.5\text{Hz}, 15.8\text{Hz}$, 1H), 1.84 (ddt, $J = 6.7\text{Hz}, 9.5\text{Hz}, 16.1\text{Hz}$, 1H), 1.47-1.58 (m, 1H), 1.14 (d, $J = 6.3\text{Hz}$, 3H), 0.87 (t, $J = 6.7\text{Hz}$, 3H), 0.78 (t, $J = 6.7\text{Hz}$, 3H).

^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 175.3, 47.3, 30.3, 27.1, 26.7, 20.1$.

5-methyl-N-propylpyrrolidone was synthesized and isolated following the procedure 1 and 2. Are introduced levulinic acid, propylamine dropwise (1 eq, 120 mmol) in the tube under Argon, then the formic acid (1 eq, 120 mmol). The tube is placed in the reactor and it sealed. Temperature and pressure are following every five minutes. The pressure of carbon dioxide release in the reaction reached 25 bars at 170°C. The system is cooled.

The mixture was distilled under reduce pressure to afford the desired compound.



Procedure 1: Reaction at 120°C, 12h

Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: quantitative

Yield: 64%

Procedure 1: at 120°C, in 120 mmol, 12h

IR *in situ* probe oxidizes by the Ruthenium.

Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: 67%

Yield: 53%

Procedure 2:

Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: 90%

Yield: 72%

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 3.61\text{-}3.72$ (m, 1H), 3.52 (ddd, $J = 13.8\text{Hz}, 9.0\text{Hz}, 7.2\text{Hz}$, 1H), 2.88 (ddd, $J = 13.8\text{Hz}, 8.7\text{Hz}, 5.1\text{Hz}$, 1H), 2.31-2.40 (m, 2H), 2.12-2.22 (m, 1H), 1.50-1.61 (m, 1H), 1.42-1.52 (m, 2H), 1.18 (d, $J = 6.3\text{Hz}$, 3H), 0.87 (t, $J = 7.4\text{Hz}$, 3H).

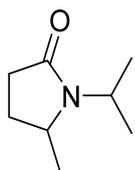
^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 175.2, 53.6, 41.9, 30.6, 27.1, 21.0, 20.1, 11.7$.

5-methyl-N-isopropylpyrrolidone was synthesized and isolated following the procedure 1 and 2. Are introduced levulinic acid, isopropylamine (1 eq, 120 mmol) in the tube, then the formic acid (1 eq, 120mmol) .The reaction is heated at 200°C during 292 minutes. The tube is placed in the reactor of 200 mL and it sealed. Temperature and pressure are following every

five minutes. The pressure of carbon dioxide release in the reaction reached 35 bars at 170°C. The system is cooled.

The solution is diluted with aqueous Na₂CO₃. The resulting mixture was extracted with ethyl acetate. The separated organic layer was washed with a saturated solution of NaCl, and then the organic phase was dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under reduced pressure to obtain the desired compound.

The conversion is full, but the purification method was not appropriate because the solvent is also soluble in water.



Procedure 1: Reaction at 120°C, 12h

Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: 57%

Yield: 38%

Procedure 2: Under Argon

Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: quantitative

Yield: 66%

Procedure 2: Under air

Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: quantitative

Yield: 90%

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 4.09-4.18 (m, 1H), 3.73-3.84 (m, 1H), 2.34-2.57 (m, 2H), 2.07-2.17 (m, 1H), 1.52-1.62 (m, 1H), 1.24 (d, *J* =6.2Hz, 3H), 1.23 (d, *J* =7.0Hz, 3H), 1.22 (d, *J* =6.3Hz, 3H).

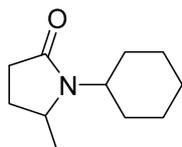
¹³C NMR (75MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 174.8, 53.1, 44.3, 30.7, 27.6, 22.7, 21.9, 19.8.

5-methyl-N-cyclohexylpyrrolidone was synthesized and isolated following the procedure 2. Are introduced levulinic acid, cyclohexylamine (1 eq, 60 mmol), and then the formic acid (1 eq, 60 mmol). The reaction is heated at 200°C during 480 minutes. The tube is placed in the reactor

of 100 mL and it sealed. Pressure is following every five minutes. The pressure of carbon dioxide release in the reaction reached 20 bars. The system is cooled.

The solution is diluted with aqueous Na_2CO_3 . The resulting mixture was extracted with ethyl acetate. The separated organic layer was washed with a saturated solution of NaCl, and then the organic phase was dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure. Add a spatula of charcoal, the green yellow oil change color to black. Filtered and celite and concentrate under reduce pressure the filtrate. Analysis done

Distillate under reduced pressure to obtain the desired product.



Procedure 2:

Aspect: Yellow clear transparent oil

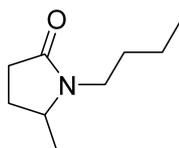
Conversion: 89%

Yield: 88%

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 3.86-3.72 (m, 1H), 3.71-3.63 (m, 1H), 2.48-2.37 (m, 1H), 2.27-2.16 (m, 1H), 2.13-2.03 (m, 1H), 1.86-1.70 (m, 3H), 1.64-1.56 (m, 3H), 1.55-1.49(m, 1H), 1.42-1.27 (m, 2H), 1.21 (d, 2H, $J = 6.3\text{Hz}$), 1.15-1.05 (m, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 174.8, 77.8, 77.4, 77.0, 53.2, 52.8, 32.2, 30.7, 30.4, 27.8, 26.3, 26.3, 25.9, 22.7.

5-methyl-N-butylpyrrolidone was synthesized and isolated following the procedure 1 and 2. Are introduced levulinic acid, n-butylamine (1 eq, 120 mmol), and then the formic acid (1 eq, 120 mmol). The reaction is heated at 200°C during X minutes. The tube is placed in the reactor of 200 mL and it sealed. Pressure and temperature are following every 10 minutes. The pressure of carbon dioxide release in the reaction reached 29 bars. The system is cooled. The mixture was distilled under reduce pressure to afford the desired compound.



Procedure 1: Reaction at 120°C, 12h

Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: quantitative

Yield: 49%

Procedure 2:

Aspect: Yellow clear transparent oil

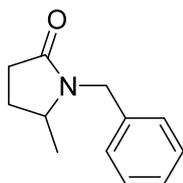
Conversion: quantitative

Yield: 82%

^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.65-3.75 (m, 1H), 3.55-3.65 (m, 1H), 2.85 (ddd, $J=13.8\text{Hz}$, 8.7Hz , 5.3Hz , 1H), 2.35 (ddd, $J=6.8\text{Hz}$, 9.9Hz , 14.0Hz , 2H), 2.12-2.24 (m, 1H), 1.53-1.63 (m, 1H), 1.53-1.63 (m, 2H), 1.28-1.38 (m, 2H), 1.21 (d, $J=6.3\text{Hz}$, 3H), 0.93 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 3H).

^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 174.9, 53.4-53.6, 40.0, 30.6, 29.8, 27.1, 20.4, 20.0 -20.1, 14.1.

5-methyl-N-benzoyl-2-pyrrolidone was synthesized and isolated following the procedure 2. Are introduced levulinic acid, benzylamine (1 eq, 120 mmol), and then the formic acid (1 eq, 120 mmol). The reaction is heated at 200°C during 330 minutes. The tube is placed in the reactor of 200 mL and it sealed. Pressure and temperature are following every 10 minutes. The pressure of carbon dioxide release in the reaction reached 34 bars. The system is cooled. The solution is diluted with aqueous NH_4Cl . The resulting mixture was extracted with ethyl acetate. The separated organic layer was washed with a saturated solution of NaCl , and then the organic phase was dried over anhydrous MgSO_4 , filtered and concentrated under reduced pressure to obtain the desired compound.



Procedure 2:

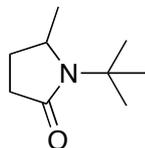
Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: quantitative

Yield: 49%

^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.15(d, $J=6.3\text{Hz}$, 3H), 1.70-1.50 (m, 1H), 2.23-2.01 (m, 1H), 2.63-2.31 (m, 2H), 3.58-3.46 (m, 1H), 3.98 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 1H), 4.94 (d, $J=15.0\text{Hz}$, 1H), 7.35-7.19 (5H, m).

5-methyl-N-tertbutyl-2-pyrrolidone was synthesized and isolated following the procedure 2. Are introduced levulinic acid, tertbutylamine (1 eq, 120 mmol), and then the formic acid (1 eq, 120 mmol). The reaction is heated at 200°C during 440 minutes. The tube is placed in the reactor of 200 mL and it sealed. Pressure and temperature are following every 10 minutes. The pressure of carbon dioxide release in the reaction reached 20 bars. The system is cooled.

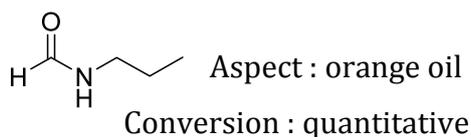


Procedure 2:

Aspect: Yellow clear transparent oil

Conversion: 90%

N-propylformamide was synthesized by reaction between n-propylamine (1eq) and formic acid (1eq). The reaction was runned at 140°C during 12 hours.



Yield : quantitative

^1H NMR (300MHz, CDCl_3) : $\delta(\text{ppm}) = 8.14\text{-}8.00$ (m, 1H), 4.91- 5.84 (d, 1H), 3.24, 3.16 (dd, $J = 13.6\text{Hz}$, 6.8Hz, 2H), 1.47-1.60 (m, 2H), 0.92 (t, $J = 7.4\text{Hz}$, 3H).

^{13}C NMR (300MHz, CDCl_3) : $\delta(\text{ppm}) = 165.4\text{-}162.1$, 43.9-40.2, 24.7-22.9, 11.6-11.2.

The synthesis of polyamide-imide with these solvents is the same procedure than we described in the first chapter.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Conclusions générales et perspectives

Cette thèse était subdivisée en trois chapitres. L'objectif principal de ce projet a été de trouver des solvants « éco-compatibles » de substitution pour remplacer la NMP, le crésol et le phénol dans les synthèses de polyamide-imide et polyesterimide.

Pour ce faire, nous avons étudié le rôle des solvants dans la synthèse des polymères. En ce qui concerne les polyamide-imides, la NMP joue le rôle de solvant dans les conditions de synthèse décrite par l'entreprise IVA. Mais ce solvant peut également jouer le rôle de catalyseur en raison de son caractère légèrement basique et ainsi catalyser la trimérisation des isocyanates. Dans la synthèse du PEI, le crésol joue le rôle d'agent bloquant lors de la synthèse de l'intermédiaire DiAcide DiImide (DADI) et le rôle de solvant dans l'étape d'estérification.

De plus, la compréhension mécanistique du processus de polycondensation a été étudiée. Le mécanisme de formation des poly(esterimide)s est divisé en deux parties. La première étape est la formation du DiAcide DiImide (DADI). Elle est suivie de l'étape d'estérification. Le DADI se forme en deux étapes. La première étape est la formation du carbamate par réaction entre le crésol et l'isocyanate. La formation du carbamate est une réaction réversible et peut *via* deux mécanismes distincts d'élimination-addition ou addition-élimination redonner les réactifs de départ. L'anhydride d'acide du TMA peut également jouer le rôle de nucléophile et s'additionne au carbamate formé *in situ* pour conduire à la formation du DADI et libérer le crésol. L'imide se forme préférentiellement dans ces conditions de synthèse. Une fois le DADI formé, il est utilisé en tant que diacide et en présence d'alcool et d'ester par catalyse acide, il se forme l'ester. Le mécanisme de formation du PAI est plus complexe. En effet, en plus des amides et imides formés, il se forme également dans le milieu réactionnel de l'urée qui ne résulte pas uniquement de la réaction entre l'eau et l'isocyanate mais également par réaction entre un isocyanate et un acide carboxylique.

Une fois la compréhension du mécanisme de formation de polycondensation ainsi que la compréhension du rôle du solvant, nous avons réalisé un criblage de différentes familles de solvants pour substituer la NMP, le crésol et le phénol. La substitution de ces solvants ne s'est pas avérée être facile. En effet, ces solvants possèdent d'excellentes propriétés vis-à-vis de ces polymères de telle sorte qu'il est difficile de les remplacer.

Le criblage de différentes familles de solvants pour substituer la NMP a montré que les familles des lactames étaient de potentiels bons candidats pour remplacer la NMP. En collaborant avec l'entreprise Taminco, nous avons pu tester un large panel de solvants analogues à la NMP. Durant ces travaux, quelques solvants proposés par Taminco se sont révélés être non toxiques. C'est ainsi qu'une nouvelle famille de vernis d'émaillage non toxique a pu être obtenue. Quelques propriétés restent à

être optimisées afin d'obtenir un vernis ayant des propriétés proches de celles obtenues dans la NMP. La NBP pourrait substituer la NMP dans la synthèse de PAI. De plus, ce solvant reste dans les gammes de prix de la NMP.

En ce qui concerne la synthèse du PEI, nous étions limités par le caractère bloquant du crésol. Le criblage des solvants était limité à des solvants faisant partir de la famille des agents bloquants, possédant une température d'ébullition proche de celle du crésol (202°C) et bien sûr ayant un coût acceptable. Le brevet de l'entreprise Bayer déposé par Müller et Merten nous a permis d'envisager des synthèses de DADI sans solvant bloquant. Ce brevet nous a permis d'envisager un large choix de solvants pour substituer le crésol et le phénol. A partir du moment où le solvant solubiliserait le PEI solide et que la température d'ébullition serait proche de celle du crésol, ce solvant pourrait potentiellement remplacer le crésol. L'acétophénone s'est révélé être le solvant de choix pour remplacer le crésol et le phénol dans la synthèse et la formulation du polyesterimide. De plus, ce solvant est commercial et son prix se trouve dans la gamme de prix du crésol. Avec ce solvant une échelle pilote de 120 kg a été réalisée et une série de formulations a été faite dans le but d'optimiser aussi bien l'aspect du fil que la formule solvant. Ces formulations ont permis d'obtenir des résultats très satisfaisants aussi bien en terme de coût qu'en terme d'aspect du fil émaillé. Ce nouveau procédé de synthèse sera développé et commercialisé à moyen terme.

Les lactames se sont avérés être de bons candidats pour substituer la NMP dans la synthèse de polyamide-imide. Nous avons ainsi envisagé de synthétiser les dérivés de la NMP à partir de la biomasse (cellulose). Provenant du fractionnement de la cellulose, l'acide lévulinique s'est révélé être un précurseur de choix pour les synthèses d'analogues à la NMP de type 5-méthyl-*N*-alkyl-pyrrolidones. En plus d'être peu cher, ce précurseur nous a permis d'obtenir ces solvants en utilisant un procédé « vert » sans rejet de produit secondaire, aucune nécessité de purifier les solvants par colonne chromatographique (consommation de solvants). Une distillation sous pression réduite permet d'obtenir un produit avec une excellente pureté. De plus, il n'est pas nécessaire d'utiliser un catalyseur pour obtenir ces solvants avec d'excellents rendements. Ce procédé pourrait être viable industriellement. L'emploi de ces solvants comme solvant potentiel pour remplacer la NMP dans la synthèse de PAI n'a pas permis d'obtenir un polymère limpide. Cependant ces synthèses de PAI restent donc à être optimisées. On pourrait envisager des mélanges de solvants entre nos lactames et l'acétophénone ou d'autres solvants.

La NBP et l'acétophénone sont des solvants non toxiques qui permettent d'obtenir de nouveaux vernis « verts » non toxiques qui peuvent être commercialisés dans les prix actuels que fait l'entreprise IVA.

A court terme, il restera à optimiser la formule solvant et refaire des séries de synthèse en utilisant des agents de blocage pour contrôler la stabilité de la réaction sur 3 mois. Afin d'optimiser la masse moléculaire qui reste faible par rapport à une synthèse de PAI dans la NMP, il faudrait réaliser une synthèse en faisant un suivi GPC de manière à arrêter la réaction à la masse voulue puis ajuster le taux d'extrait sec en ajoutant des solvants de moindre coût. Comme pour la synthèse de PEI, il faudrait faire une série de formules solvants pour voir les mélanges qui permettent de solubiliser le PAI solide.

Les solvants synthétisés dérivés de l'acide lévulinique n'ont pas permis d'obtenir des polymères limpides. Pour la synthèse de PAI, nous pourrions envisager de faire des mélanges de solvant en utilisant comme co-solvant de l'acétophénone ou d'autres solvants. Une série de tests de solubilité reste à faire afin de voir la formule ou les formules solvants permettant de solubiliser le PAI solide.

Références bibliographiques

1. Sources : ESIG, ECSA, estimation Alcimed- 2000
2. Durand, M.; Molinier, V.; Kunz, W.; Aubry, J.-M. *Chem. Eur. J* **2011**, *17*, 5155–5164.
3. Moity, L.; Durand, M.; Benazzouz, A.; Pierlot, C.; Molinier, V.; Aubry, J.-M. *Green Chem* **2012**, *14*, 1132–1145.
4. Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, USA, **1998**.
5. (a) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T. *Macromol. Chem. Phys* **1996**, *1232*, 1217–1232.
(b) Sintès-zydowicz, N.; Pham, Q. T.; Dubois, J.; Michaud, P. *Macromol. Chem. Phys* **1997**, *198*, 2017–2026.
6. (a) Nieto, J. L.; De la Campa, J. G.; De Abajo, J. *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 557–569.
(b) De la Campa, J. G.; De Abajo, J.; Nieto, J. L. *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 571–578.
7. Arnold, R. ; Nelson, J. ; Verbanc, J. *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 47–76.
8. Buckles, R. E.; McGrew, L.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3582–3586.
9. Kuhn, N. ; Schwarz, W. ; Schmidt, A. *Chem. Ber* **1977**, *110*, 1130–1139.
10. Spirkova, M.; Kubin, M.; Spacek, P.; Krakovsky, I.; Dusek, K. *J. Appl. Polym. Sci* **1994**, *53*, 1435–1446.
11. Shashoua, V. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3156.
12. <http://www.universcience.fr/fr/science-actualites/enquete-as/wl/1248100299460/catastrophe-de-bhopal-vingt-cinq-ans-apres/>
13. Delebecq, E.; Pascault, J.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118.
14. Saunders, J. H.; Slocombe, R. J. *Chem. Rev.* **1948**, *43*, 203–218.
15. Arnold, R.; Nelson, J. ; Verbanc, J. *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 47–76.
16. Ozaki, S. *Chem. Rev.* **1971**, *72*, 457–496.
17. Murray, T. J. *Macromol. Mater. Eng* **2008**, *293*, 350–360.
18. Frosch, C. J. U.S. Patent 2,421,024, May 27, 1947.
19. Du Pont de Nemours, E. I. G.B. Patent 570,858, July 25, 1945.
20. Lavin, E.; Markhart, A. H.; Santer, J. O. U.S Patent 3,260,691, July 12, 1966.
21. Higashi, F.; Ogata, S-I. ; Aoki, Y. *J. Polym. Sci : Polym. Chem. Ed* **1982**, *20*, 2081–2087.
22. Yamazaki, N.; Iguchi, T.; Higashi, F. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 3031–3034.
23. Nakano, M.; Koyama, T. U.S. Patent 3,541,038, Nov 17, 1970.
24. Yokelson, H. B.; Han, J. H.; Felberg, J. J. U.S Patent 5,187,254, Feb 16, 1993.
25. Sorenson, W. R. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 978–980.

26. Carleton, P. S.; Farrissey, W. J. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 3485–3488.
27. Barnard, D.; Loadman, M. J.; Pepper, B. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 2843–2844.
28. Abramovitch, R.; Sutherland, R.; Unni, A. K. V. *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 1065–1068.
29. Terney, S.; Zielinski, J.; Hakala, J.; Sheffer, H. *J. Polym. Sci ; Part A-1 : Polym. Chem* **1970**, *13*, 683–692.
30. Richter, R.; Ulrich, H. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2614–2617.
31. Blagbrough, I. S.; Mackenzie, N. Ortiz, C.; Scott, A. I. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1252–1254.
32. Dieckmann, W.; Breest, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1906**, *39*, 3052–3055.
33. Naegeli, C.; Tyabji, A. *Helv. Chim. Acta* **1935**, *18*, 142–160.
34. Naegeli, C.; Tyabji, A. *Helv. Chim. Acta* **1934**, *17*, 931–957.
35. Fry, A. *J. Am. Chem. Soc* **1953**, *75*, 2686–2688
36. Motoki, S.; Saito, T.; Kagami, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 775–776.
37. D’Olieslager, W.; Aguirre, I. *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1967**, *1*, 179–188.
38. Hoshino, T.; Mukaiyama, T.; Hoshino, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3097–3100.
39. Tenney, L. D.; Blanchard, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1816–1820.
40. Mallakpour, S.; Yousefian, H. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 1220–1223.
41. Hurd, C. D.; Prapas, A. G. *J. Org. Chem.* **1958**, *24*, 388–392.
42. Ötvös, L.; Marton, J.; Meisel-Agoston, J. *Tetrahedron Lett.* **1960**, 15–18.
43. Meyers, R. A. *J. Polym. Sci ; Part A-1: Polym. Chem.* **1969**, *7*, 2757–2762.
44. Khajavi, M. S. ; Nikpour, F.; Hjihadi, M. *J. Chem. Research (S)* **1996**, 96–97.
45. Manaud-Tussot, C.; Sagnier, C.; Pham, Q. T. *Macromol. Chem. Phys* **2001**, *202*, 1060–1070.
46. Ueda, S.; Nagasawa, H. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4272 – 4277.
47. Kuninobu, Y.; Uesugi, T.; Kawata, A.; Takai, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10406 – 10408.
48. Sono, H.; Nohuchi, T.; Tanatani, A.; Miyachi, H.; Hashimoto, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, *52*, 1021-1022.
49. Kuo, G-H.; Prouty, C.; Murray, W. V. Pulito, V.; Jolliffe, L.; Cheung, P.; Varga, S.; Evangelisto, M.; Wang, J. *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 2183 – 2195.
50. Perry, R. B.; Wilson, B. D. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7482 – 7485.
51. Gilbert, I.; Sellarajah, S. WO. Patent 085189, Sep 15, 2005.
52. Moritsugu, M.; Sudo, A.; Endo, T. *J. Polym. Sci ; Part A : Polym. Chem* **2013**, *51*, 2631–2637.

53. Perveen, S.; Hai, S.; Khan, R.; Khan, K.; Afza, N.; Sarfaraz. *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 1663–1674.
54. (a) Beck, Dr. H.-J.; Schimdt, Dr. K.; Hansch, F.; Rombrecht, H.-M. DE. Patent 1445263, April 30, 1970.
- (b) Schmidt, Dr. K.; Hansch, F.; Rombrecht, H.-M. U.S. Patent 4,145,351, March 20, 1979.
55. Beau De Loménie, G.; Armengaud, A.; Houssard, G. FR. Patent 1.239.491, July 18, 1960.
56. Biondi, G. *Macromol. Mater. Eng* **2008**, *293*, 361–372.
57. Meyer, J. F.; Zalewski, E. J. U.S. Patent 3,211,585, Oct 12, 1965.
58. <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42255210-d2330.pdf>
59. Bari Lateef, A.; Reeder, J. A.; Rand, L. *J. Org. Chem.* **1973**, *36*, 2295–2298.
60. Furuya, Y.; Goto, S.; Itoho, K.; Urasaki, I.; Morita, A. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2367–2375.
61. Le Thi Phai.; Viollaz, F.; Lam, T. M.; Pascault, J. P. *Macromol. Chem. Phys.* **1984**, *185*, 281–295.
62. De Aguirre, I.; Collot, J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1989**, *98*, 19–30.
63. Levine, A. W.; Fech, J. J. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1500–1503.
64. Papadopoulos, E. P. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3858–3861.
65. Gras, R.; Obendorf, J.; Wolf, E. U.S. Patent 4,242,248, Dec 30, 1980.
66. Delebecq, E.; Pascault, J.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. *Chem. Rev* **2013**, *113*, 80–118.
67. Ulrich, H.; Tucker, B.; Sayigh, A. A. R. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3938–3941.
68. Saunders, J. H.; Slocombe, R. J. *Chem. Rev.* **1948**, 203–218.
69. Müller, M. G.; Merten, R. BE. Patent 659018, July 29, 1965.
70. Edlung, U.; Albertsson, A.-C. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2003**, *55*, 585–609.
71. Halfar, R.; Todter-Konig, S.; Lienert, K.-W.; Rost, S.; Hartkopp, S.; Moritz, H.-S. WO. Patent 2013/020953, Feb 14, 2013.
72. Gunter, S.; Biondi, G.; Penczek, P.; Wardzinska, E. EP. Patent 1476516, Sep 07, 2005.
73. Keating, J. T. U.S. Patent 4,119,605, Oct 10, 1978.
74. Zamek, O. S. U.S. Patent 4,267,231, May 12, 1981.
75. Shang, R.; Fu, Y.; Li, J.-B.; Zhang, S.-L.; Guo, Q.-X.; Liu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5738–5739.
76. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
77. Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
78. http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/TSCA_Workplan_Chemical_Risk_Assessment_of_NMP.pdf

79. Schmidtke, H.; Versch, R.; Simon, S.; Ott, K.; Drews, R.; Mollner, S. U.S. Patent 7,994,350, Aug 9, 2011.
80. http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30036616/.pdf?title=&asset_type=pds/pdf&language=EN&urn=urn:documentum:eCommerce_sol_EU:09007bb280065a74.pdf
81. www.inrs.fr/accueil/dms/inrs/FicheToxicologique/TI-FT.../ft270.pdf
82. Wabnitz, T.; Pinkos, R.; Ott, K. WO. Patent 012231, Jan 31, 2008.
83. Pinkos, R.; Wabnitz, T.; Lamm, K.; Ott, K. DE. Patent 102010031301, Jan 20, 2011.
84. http://www.clariant.com/C12579EC0046869F/vwWebPagesByID/F0E20AEBB862F7F8C1257A_C4003A55CF
85. <http://www.vertecbiosolvents.com/>
86. (a) <http://www.novolyte.com/>
(b) <http://www.davidprocess.com/basfgreensolvents.html>
87. http://www.rhodia.com/fr/markets_and_products/product_finder/product_results.tcm?ProductRange=Solvents%2FEco-Friendly+solvents
88. Yasuyuki, S. JP. Patent 2008133410, Jun 12, 2008.
89. Fujimoto, K.; Hasegawa, T. U.S. Patent 0065296, Mar 15, 2012.
90. Wenqin, L.; Jibo, C. CN. Patent 102942815, Feb 27, 2013.
91. <http://www.lactic.com/en-us/products/productrange.aspx>
92. <http://www1.eere.energy.gov/biomass/>
93. Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. *Green Chem* **2013**, *15*, 584–595. Heeres, H.; Handana, R.; Chunai, D.; Borromeus Rasrendra, C.; Girisuta, B.; Jan Heeres, H. *Green Chem* **2009**, *11*, 1247–1255.
94. Heeres, H.; Handana, R.; Chunai, D.; Borromeus Rasrendra, C.; Girisuta, B.; Jan Heeres, H. *Green Chem* **2009**, *11*, 1247–1255.
95. Données non accessibles
96. <http://www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/7276131.PDF>
97. http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30036594/.pdf?title=&asset_type=msds/pdf&language=FR&validArea=CA&urn=urn:documentum:ProductBase_EU:09007af880220726.pdf
98. Manzer, L. E. U.S. Patent 0192936, Sep 30, 2004.
99. Manzer, L. E. WO. Patent 085048, Oct 7, 2004.
100. (a) Rudloff, M.; Stops, P.; Henkes, E.; Schmidtke, H.; Fischer, R.-H.; Julius, M.; Lebkucher, R.; Ross, K.-H. U.S. Patent 0242900, Dec 2, 2004.

- (b) Rudloff, M.; Stops, P.; Henkes, E.; Schmidtke, H.; Fischer, R-H.; Julius, M.; Lebkucher, R.; Ross, K-H. U.S. Patent 7,164,031, Jan 16, 2007.
101. Takahashi, K.; Seto, Y.; Utsunomiya, M.; Orita, S.; Maruyama, K.; Okubi, T. EP. 1004577, May 31, 2000.
102. Yoon, Y.-S.; Khil Shin, H.; Kwak, B.-S. *Cata. Commun.* **2002**, *3*, 349–355.
103. Hachihama, Y.; Hayashi, I. U.S. Patent 2,808,392, Oct 1, 1957.
104. Crook, L. R.; Jansen, A. B. A.; Spencer, K. E. V.; Watson, D. H. GB. Patent 1,036,694, Feb 26, 1964.
105. Shilling, W. L. U.S. Patent 3,235,562, Feb 15, 1966.
106. Swakon, E. A. U.S. Patent 3,337,585, Aug 22, 1967.
107. Du, X.-L.; He, L.; Zhao, S.; Liu, Y.-M.; Cao, Y.; He, H.-Y.; Fan, K.-N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7815–7819.
108. (a) Manzer, L. E. U.S. Patent 6,743,819, Jun 1, 2004.
(b) Manzer, L. E. U.S. Patent 0192934, Sep 30, 2004.
(c) Manzer, L. E.; Herkes, F. E. U.S. Patent 0192933, Sep 30, 2004.
(d) Manzer, L. E. WO. Patent 084633, Oct 7, 2004.
(e) Manzer, L. E. U.S. Patent 0204592, Oct 14, 2004.
(f) Manzer, L. E. U.S. Patent 0247444, Nov 2, 2006.
109. Huang, Y.-B.; Dai, J.-J.; Deng, X.-J.; Qu, Y.-C.; Guo, Q.-X.; Fu, Y. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1578–1581.
110. Martinez, R.; Simon, M.-O.; Chevalier, R.; Pautigny, C.; Genet, J.-P.; Darses, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7887–7895.
111. (a) Boddien, A.; Loges, B.; Beller, M. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751–758.
(b) Loges, B.; Boddien, A.; Junge, H.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962–3965.
112. Fellay, C.; Dyson, P. J.; Laurency, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 4030–4032.
113. Gulyás, H.; Bényei, A.C.; Bakos, J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3094–3098.
114. Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
115. Brown, T. L. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1286–1294.
116. <http://www.molinspiration.com/cgi-bin/properties>
117. Leuckart, R. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1885**, *18*, 2341–2344.

RESUME en français

Notre étude est axée sur la recherche de nouveaux solvants éco-compatibles de substitution dans le cadre de la directive européenne REACH. Plus particulièrement, le but du projet est de substituer les solvants toxiques tels que la *N*-méthylpyrrolidone (NMP), le crésol et le phénol utilisés dans l'industrie des vernis d'émaillage par des solvants de moindre toxicité qui permettent de synthétiser ces vernis dans ces solvants tout en conservant les mêmes propriétés.

Pour la synthèse de leur vernis d'émaillage qui est par exemple utilisé pour le revêtement des fils de cuivre, l'entreprise IVA utilise en grande quantité la NMP (CMR-1B), le phénol et le crésol (toxique, irritant, corrosif...). Lors du processus de revêtement, les solvants contenus dans le vernis sont brûlés.

Pour substituer ces solvants, nous allons dans un premier temps, étudier le mécanisme de polymérisation et ainsi comprendre le rôle des solvants impliqués. Ensuite, nous allons procéder à la caractérisation des polymères constituant les vernis (les polyesterimides et les polyamide-imides) en synthétisant des « authentiques » qui ont été caractérisés -entre autre- par analyse infrarouge.

En fin, nous effectuerons un criblage de différents solvants « moins toxiques » afin de réaliser la synthèse des polymères dans ce(s) nouveau(x) solvant(s). Les solvants utilisés seront soit commerciaux, soit synthétisés à partir de la biomasse.

Lorsque les vernis d'émaillage non toxiques seront obtenus dans un ou plusieurs nouveaux solvants de moindre toxicité, nous évaluerons leurs propriétés d'application.

TITRE en anglais

New « eco-friendly » solvents for REACH substitution

RESUME en anglais

Our study is focused on the search of new solvents eco-compatible alternative development in the framework of the European directive REACH. More particularly, the aim of the project is to substitute the toxic solvents such as *N*-methyl pyrrolidone (NMP), the cresol and phenol used in the industry of the varnishes of enamelling by solvents of lesser toxicity which enable you to synthesize these varnishes in these solvents while maintaining the same properties.

For the synthesis of their varnish of enameling which for example is used for the coating of the copper wires, company IVA uses in great quantity NMP (CMR-1B), phenol and cresol (toxic, irritant, corrosive...). During the process of coating, the solvents contained in varnish are flaring.

To substitute these solvents, we will in a first time, study the mechanism of polymerization and thus understand the role of solvents involved. Then, we will proceed to the characterization of the polymer constituents the varnish (the poly (esterimide) s and the polyamide-imides) by synthesizing "authentic" which were characterized ideally by infrared analysis.

Finally, we will conduct a screening of different solvents "less toxic" in order to achieve the synthesis of polymers in this/these new solvent(s). The solvents used will be either commercial, or synthesized from biomass. When the varnish of enameling non toxic will be obtained in one or several new solvents of lesser toxicity, we will assess their application properties.