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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
22 novembre 2007 (22.11.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/132000 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 77/26 (2006.01) *C08G 77/46* (2006.01)
C08G 77/388 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/054691

(22) Date de dépôt international : 15 mai 2007 (15.05.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06/51745 15 mai 2006 (15.05.2006) FR
06/51744 15 mai 2006 (15.05.2006) FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA RECHERCHES ET TECHNOLOGIES** [FR/FR]; 52, rue de la Haie-Coq, F-93300 Aubervilliers (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE-CNRS** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **FLEURY, Etienne** [FR/FR]; 26, rue Taillepied, F-69540 Irigny (FR). **HALILA, Sami** [FR/FR]; Résidence Plein Soleil, 147, rue Maréchal de Lattre de Tassigny, F-38340 Voreppe (FR). **DRIGUEZ, Hugues** [FR/FR]; 1, rue de la Paix, F-38000 Grenoble (FR). **COTTAZ, Sylvain** [FR/FR]; Route de Villard, F-38320 Herbeys (FR). **HAMAIDE, Thierry** [FR/FR]; Le Belvèdère C4, 56, rue de la Convention, F-38200 Vienne (FR). **FORT, Sébastien** [FR/FR]; 55, chemin du Parc, F-38410 Uriage (FR).

(74) Mandataire : **CABINET PLASSERAUD**; 52, rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

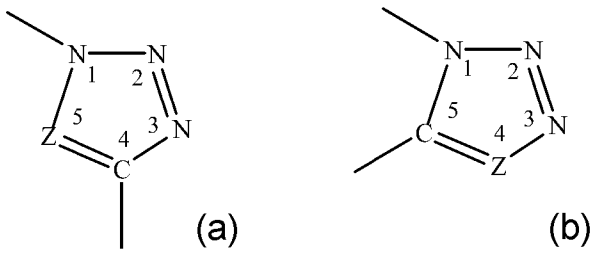
(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,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

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

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** HYBRID COMPOUNDS BASED ON SILICONES AND AT LEAST ONE OTHER MOLECULAR ENTITY, POLYMER OR OTHERWISE, ESPECIALLY OF THE POLYOL TYPE, METHOD FOR THE PREPARATION THEREOF, AND APPLICATIONS OF THE SAME

(54) **Titre :** COMPOSES HYBRIDES A BASE DE SILICONES ET A BASE D'AU MOINS UNE AUTRE ENTITE MOLECULAIRE, POLYMERE OU NON, NOTAMMENT DE TYPE POLYOL(S), LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS APPLICATIONS



(57) **Abstract:** The invention relates to novel hybrid compounds comprising at least one silicone entity (Sil) in which at least one of the silicons of Sil is substituted by at least one unit --Ro--B, B being an entity of a variable nature, for example polymer, hydrocarbonated or mineral, selected from a group comprising polyols (e.g. saccharides), silicons, polyalkylene glycols, polyamides, polyesters, polystyrenes, alkyls, alkenyls, alkynyls or aryls, in addition to mineral materials such as silica and the combinations thereof. The bond Ro between the entity Sil and the entity B is obtained by means of *"click chemistry"* and corresponds to formula (II.1) or (II.2), Z representing a carbon atom or a nitrogen atom. Said hybrid components can be used as emulsifiers, esepcially for cosmetics.

(57) **Abrégé :** La présente invention est relative à de nouveaux composés hybrides comprenant au moins une entité silicone (Sil) dans laquelle au moins l'un des siliciums de Sil est substitué par au moins un ensemble --Ro--B, B étant une entité de nature variée, par exemple polymère, hydrocarboné ou minéral : groupe comprenant les polyols (e.g. saccharides), les silicones, les polyalkylène-glycols, les polyamides, les polyesters, les polystyrènes, les alkyles, les alcényles, les alcynyles, les aryles; les matières minérales tels que la silice et leurs combinaisons. La rotule Ro entre cette entité Sil et cette entité B est obtenue par *"click chemistry"* et répond à la formule (II.1) ou (II.2) suivante: avec Z représentant un atome de carbone ou d'azote. Applications de ces composés hybrides à titre d'émulsifiants, notamment en cosmétique.

WO 2007/132000 A1

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Composés hybrides à base de silicones et à base d'au moins une autre entité moléculaire, polymère ou non, notamment de type polyol(s), leur procédé de préparation et leurs applications.

Domaine de l'invention

La présente invention est relative à de nouvelles structures hybrides comprenant au moins une entité silicone -Sil- (par exemple polymère : e.g. polyorganosiloxane-POS) et au moins une entité B qui peut être de nature variée : hydrocarboné ou minéral –par exemple oligomère ou polymère– notamment polyol (Po). Le lien ou les liens entre cette entité Sil et cette entité B sont obtenus selon le mécanisme chimique désigné par la dénomination *"click chemistry"*, dans lequel un motif réactif azide (ou azoture) réagit avec un motif réactif du type alcynyle ou nitrile, pour former une rotule (Ro) de liaison de type triazole ou tétrazole.

L'invention concerne également le procédé d'obtention de ces structures hybrides ainsi que leurs applications en tant que composés amphiphiles, par exemple.

Enfin, sont également visés par l'invention, les synthons, c'est-à-dire les produits intermédiaires porteurs de fonctions de type azide et/ou alcynyle et/ou nitrile et impliqués dans la préparation de ces structures hybrides.

Arrière-plan technologique et art antérieur

Les silicones de l'entité Sil sont en particulier les polymères POS. Ces derniers constituent une classe de polymères d'intérêt majeur dans de multiples secteurs industriels. Le groupe le plus courant est le poly(diméthylsiloxane) linéaire ou PDMS (POS type MDM). Le second groupe en importance de matériaux en silicone est celui des résines de silicone (POS type MDTM, MQ), formées par des oligo ou polysiloxanes ramifiés ou en forme de cage. Outre le fait que les POS sont une matière première aisément accessible, ils sont également caractérisés par leurs propriétés hydrophobes. Les silicones fournissent une grande variété de matériaux. Leur consistance va du liquide au plastique dur en passant par le gel et la gomme. Les silicones sont présents un peu partout dans la vie quotidienne, sous forme de mastics, colles, joints, additifs anti-moussants pour poudres lessivielles, cosmétiques, matériel médical, gaines de câbles électriques, graisses haute performance, etc.

Dans tout le présent document, on se réfèrera à des éléments de nomenclature classique pour désigner les motifs siloxy M, D, T, Q des POS. A titre d'ouvrage de référence, on peut citer : NOLL " *Chemistry and technology of silicones* ", chapitre 1.1, page 1-9, Academic Press, 1968 - 2ème édition.

Par extension, l'entité Sil au sens de l'invention peut également contenir de la matière minérale à base de silicium telle que la silice ou des (poly)silanes.

L'entité B peut inclure notamment des polyols et plus spécialement, mais non limitativement, des oligosaccharides ou polysaccharides (linéaires, ramifiés ou cycliques) au moins en partie constitués par au moins deux, de préférence au moins trois unités monosaccharidiques, reliées entre elles par des liaisons osidiques.

Ces polymères-polyols particuliers que sont les polysaccharides présentent un intérêt certain compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques (hydrophiles, hydrolysables, biorésorbables...) de leur complexité chimique offrant de multiples possibilités en termes de structure et de propriétés, de leur grande disponibilité et de leur origine naturelle, entre autres. Cette origine naturelle peut les rendre particulièrement attractifs d'un point de vue environnemental et/ou toxicologique et/ou commercial. Ainsi, les applications des polysaccharides tels que les produits amylacés et leurs dérivés ou les produits cellulosiques et leurs dérivés sont pléthoriques.

Il a donc été imaginé de réaliser des structures hybrides à base de polysaccharides et de POS, de manière à disposer, par exemple, de composés émulsifiants utilisables notamment dans des compositions cosmétiques comme e.g. des compositions pour le soin de la peau, des compositions de protection et de traitement solaire, des compositions de shampoing, des compositions déodorantes et/ou anti-transpirantes, par exemple sous forme de "*stick*", de gel ou de lotion, entre autres.

Dans ces structures hybrides particulières que sont les systèmes polysaccharides-POS, l'entité polysaccharide et l'entité POS conjuguent leurs avantages respectifs.

L'entité polysaccharide, par la présence de ses nombreuses fonctions hydroxyles, peut développer des interactions intra ou intermoléculaires fortes, aussi bien en milieu hydrophobe, qu'en milieu hydrophile. Ce comportement de type reconnaissance moléculaire permet d'obtenir des organisations de type gels et/ou de favoriser les interactions avec des surfaces polaires comme les textiles (i.e. coton), les cheveux.

L'entité POS apporte deux avantages majeurs. Le premier est la flexibilité qui confère à cette entité POS, une grande réactivité et une aptitude à adapter sa conformation moléculaire en fonction du ou des substrats présents. Le second avantage, parmi d'autres,

tient au caractère hydrophobe de cette entité POS qui apporte des propriétés de faible énergie de surface.

A titre d'exemple de produit commercial comprenant des structures hybrides polysaccharides-POS, on peut citer celui distribué sous la dénomination "Wacker-Belsil® SPG 128 VP". Il s'agit d'un cyclopentadiméthylsiloxane dont une partie des motifs siloxy D est substituée par une chaîne polyglucoside reliée au silicium par une rotule comportant deux ponts oxygène et dont une autre partie des motifs D est substituée par un radical alkyle de type $-(CH_2)_w-CH_3$, w étant un entier naturel.

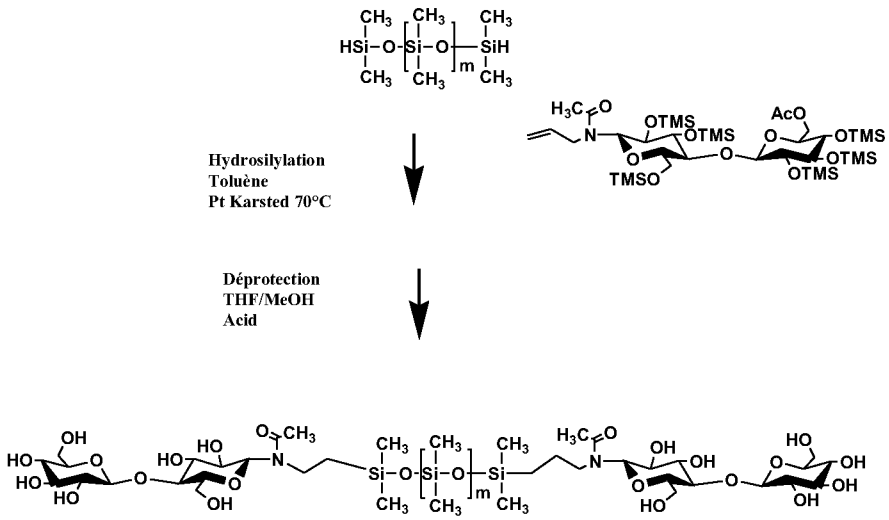
Il est connu que la préparation de systèmes hybrides polysaccharides-POS peut être effectuée par greffage d'entités polysaccharides sur une entité POS selon deux approches principales : hydrosilylation ou condensation.
A titre d'illustration de la voie hydrosilylation, on peut citer par exemple deux références brevets antérieures, à savoir : EP-B-0 612 759 et WO-A-2005/087843.

EP-B-0 612 759 décrit des composés organosiliciés comportant un reste glycosidique obtenu en faisant réagir un mono ou un polysaccharide (1 à 10 unités monosaccharides) alcénylé avec un POS, par exemple un disiloxane, porteur de motifs SiH. Le motif alcényle est introduit directement sur l'oligosaccharide ou polysaccharide, non protégé, en position anomère, à l'aide d'alkyl oxyéthanol, en présence d'un acide fort, à 100°C. L'hydrosilylation est réalisée à l'aide de catalyseur de platine de Speier dans l'isopranol à 100°C. Le composé hybride obtenu dans les exemples répond à la formule suivante :

$$H(C_6H_{10}O_5)_{1,5}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3$$

WO-A-2005/087843 décrit un polymère greffé comprenant un squelette polyorganosiloxane et des motifs glycosides (mono et/ou polysaccharides). En particulier, le WO-A-2005/087843 décrit la préparation d'un polydiméthylsiloxane greffé par un cellobiose fonctionnalisé par un motif allyle. Pour ce faire, le cellobiose est mis à réagir avec de l'allylamine. Après fixation du motif allylamine sur le carbone anomère du cellobiose, la fonction amine et une partie des hydroxyles primaires sont protégées par acétylation. Les fonctions hydroxyles restantes sont quant à elles protégées par substitution de leur hydrogène par une fonction triméthylsilyle. L'hydrosilylation du polydiméthylsiloxane à extrémités diméthylhydrogénosiloxy est ensuite réalisée en présence de platine de Karstedt à une température de 70°C. On réalise ensuite une déprotection du POS greffé à ses extrémités par le disaccharide cellobiose, à l'aide d'un

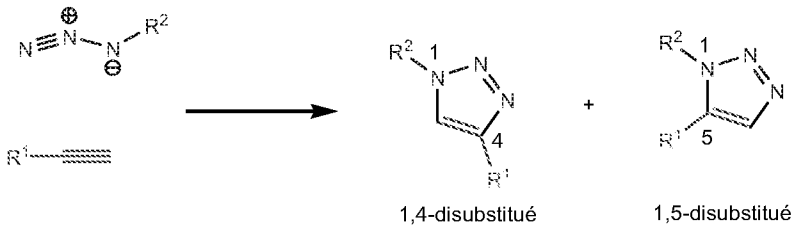
mélange tétrahydrofurane / méthanol, en milieu acide. Le schéma réactionnel est le suivant:



Les contraintes de protection/déprotection des saccharides constituent un handicap certain pour ces polymères greffés polyorganosiloxane/glycoside connus et leur procédé d'obtention.

Hormis les greffages par hydrosilylation et condensation, on peut citer à titre anecdotique le brevet US-B-5 428 142 qui décrit le greffage en C1 d'un sucre non protégé, sur la fonction alcool primaire terminale de greffons polyoxyéthylènes fixés sur une chaîne polysiloxane, par éthérification en milieu acide fort à 100°C.

On connaît par ailleurs le mécanisme de liaison chimique dénommé *"click chemistry"* ou réaction de Huisgen. Huisgen et Szeimies [(a) Huisgen, R.; Szeimies, G.; Moebius, L. *Chem. Ber.* 1967, *100*, 2494. (b) Huisgen, R.; Knorr, R.; Moebius, L.; Szeimies, G. *Chem. Ber.* 1965, *98*, 4014] ont, les premiers, réalisé la cycloaddition 1,3-dipolaire d'un dérivé azido sur un dérivé alcyne à haute température. Le schéma de cette cycloaddition est le suivant :



La demande de brevet WO-A-03/101972 décrit la réaction de cycloaddition (dite de "Huisgen"), entre des azides et des alcynes, en présence d'un catalyseur au cuivre I. Cette réaction permet de former, de manière régiospécifique, essentiellement du 1,2,3-triazole 1-4-disubstitué. Comme montré dans les figures 3A et 3B du WO-A-03/101972, cette cycloaddition 1,3 dipolaire permet d'obtenir, par exemple, des systèmes hybrides (cf.

produits 1 à 10) comprenant d'une part, des noyaux phényles et, d'autre part, des molécules cycliques inertes ou ramifiés, éventuellement insaturées et éventuellement porteuses d'hydroxyles ainsi qu'un système hybride (11) comprenant une rotule triazole reliant, d'une part, un reste propane diol et, d'autre part, un composé polycyclique dihydroxylé. En outre, il ressort des figures 6 à 8 du WO-A-03/101972, qu'il est possible de fonctionnaliser des molécules biologiques aminées telles que l'érythromicyne (cf. figure 6), de même que des molécules comprenant des noyaux polyazides ou polyalcyles (cf. figures 7 et 8).

Le WO-A-03/101972 ne fait pas état de composés hybrides comprenant des entités polyols reliés par cycloaddition "*"click chemistry"* à des entités polyols différentes ou à des entités POS, polyalkylèneglycol, polyamide, polyester, alkyle, alcényle, alcynyle, aryle et leurs combinaisons, ni à des matières minérales telles que la silice.

La demande WO-A-2005/118625 décrit d'autres applications de la *"click chemistry"* cycloaddition 1,3-dipolaire visant à produire des systèmes hybrides comprenant une entité A correspondant à un hydrate de carbone relié par une rotule cyclique à 5 chaînons 1,2,3-triazole à une entité B constituée par un aminoacide ou un analogue d'aminoacide ou à une entité C représentant un polypeptide ou un analogue de polypeptide. Ces systèmes hybrides sont obtenus en faisant réagir l'hydrate de carbone fonctionnalisé par une fonction acétylène ou par un azidure et un aminoacide ou un polypeptide fonctionnalisé par une fonction correspondante amidure ou acétylène. Au sens du WO-A-2005/118625, le terme hydrate de carbone (cf. p.7, l.20 à p.8, l.2) désigne aussi bien des mono que des polysaccharides, dans lesquels les groupements hydroxy sont éventuellement substitués par de l'hydrogène, par un groupement amine, thiol ou par des groupes d'hétéroatomes.

La cycloaddition 1,3 dipolaire est réalisée en protégeant les groupements hydroxyles du saccharide par un groupement acétyle et le groupement amine de l'aminoacide par un groupement Boc, et en mettant en œuvre un catalyseur au cuivre et du diisopropyléthylamine, en milieu solvant tétrahydrofurane. Les pseudo-glycoaminoacides et glycopeptides obtenus peuvent être utilisés pour le traitement d'affections bactériennes.

Il est à noter que dans les systèmes AB ou AC selon le WO-A-2005/118625, la substitution par B ou C de l'entité A "hydrate de carbone" s'opère exclusivement sur le carbone anomérique de A. En outre, la rotule cyclique à 5 chaînons 1,2,3-triazole est liée directement par une liaison covalente à ce carbone anomère, sans motif d'espacement. Enfin, la contrainte de protection des groupements sensibles (OH, amine) de A, B et C qui s'impose dans la synthèse des systèmes AB ou AC selon le WO-A-2005/118625, est extrêmement pénalisante, notamment sur le plan industriel.

Force est donc de constater que la préparation de systèmes hybrides par *"click chemistry"* ou cycloaddition 1,3-dipolaire d'un dérivé azido sur un dérivé alcyne en présence de cuivre est limitée à l'association de polyols (poly)saccharidiques avec des aminoacides ou des (poly)peptides.

L'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir d'autres composés hybrides obtenus par *"click chemistry"*.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir de nouveaux composés hybrides à base d'entité(s) silicone Sil reliée(s) par au moins une rotule triazole ou tétrazole pentacyclique à au moins une entité B identique ou différente (e.g. polyol), ces composés hybrides étant susceptibles d'être exploités dans de nombreuses applications tant industrielles (émulsifiants) que biologiques.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir des composés hybrides comprenant une ou plusieurs entités silicone Sil, reliées par des rotules pentacycliques triazole ou tétrazole obtenues par *"click chemistry"* à au moins une entité B de type (polymère)-polyol, par exemple polysaccharidique et/ou de type POS, et/ou de polyalkylèneglycol, et/ou de polyamine (peptides), et/ou polyester, et/ou polystyrène, et/ou alkyle, et/ou alcényle, et/ou alcynyle, et/ou aryle, et/ou minérale telle que la silice.

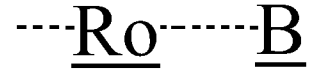
Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir des composés hybrides polysaccharides/POS reliés par au moins une rotule issue d'une cycloaddition 1,3-dipolaire d'un dérivé azido ou nitrile sur un dérivé alcyne, avec une catalyse au cuivre par *"click chemistry"*.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir des composés hybrides comprenant une ou plusieurs entités Po (polymères)-polyols, par exemple polysaccharidiques, ces composés étant susceptibles d'être préparés sans étapes lourdes de protection/déprotection des réactifs, en particulier des saccharides.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé simple de préparation de composés hybrides Sil/B sans étapes lourdes de protection/déprotection des réactifs, en particulier des saccharides dans le cas où ces derniers sont présents dans B.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir des compositions cosmétiques, des compositions de shampoing, des compositions nettoyantes, comprenant des composés hybrides tels que définis dans les objectifs ci-dessus.

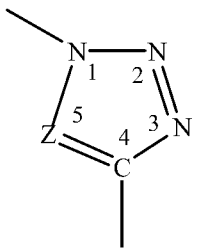
Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord un composé hybride **Sil--Ro--B** comprenant au moins une entité silicone Sil dans lequel au moins l'un des siliciums de Sil est substitué par au moins un ensemble de formule générale suivante (I):



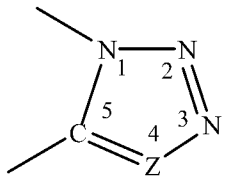
(I)

dans laquelle:

- Ro est une rotule de formule (II.1) ou (II.2) suivante:



(II.1)



(II.2)

avec Z représentant un atome de carbone ou d'azote;

- B est une entité minérale ou organique, éventuellement polymère; et en cas de présence d'une pluralité d'entités B par molécule de composé hybride, lesdites entités B sont identiques ou différentes entre elles.

Au sens de l'invention, le terme "hybride" désigne des structures Sil--Ro--B homogènes (Sil est identique à B) ou hétérogènes (Sil est différent de B).

On note que si Z représente un atome de carbone, il est également lié à un atome d'hydrogène non représenté usuellement, de manière à satisfaire sa valence.

Suivant un mode de réalisation de l'invention, le composé hybride selon l'invention est caractérisé en ce que la rotule Ro ou au moins l'une des rotules Ro est reliée à l'entité Sil et/ou à l'entité B par un lien -L- divalent. En d'autres termes, L est un motif d'espacement. Avantageusement, L peut être par exemple un motif hydrocarboné ou un atome tel que O ou S. Au sens de l'invention, le terme "motif hydro(géno)carboné" désigne un motif comprenant par exemple au moins un atome de carbone et/ou au moins un hydrogène. Cela comprend notamment les liaisons "ester", "amide", "imine"…

Ces nouveaux composés hybrides sont faciles à construire avec un coût de revient acceptable. Ils sont donc parfaitement adaptés à une exploitation industrielle et ils ouvrent la porte à de nombreuses utilisations, notamment dans le secteur des ingrédients amphiphiles utilisables notamment en cosmétique ou en détergent, par exemple : compositions cosmétiques de soins, crèmes, lotions, gels, compositions déodorantes et anti-transpirantes, compositions de savon, compositions de shampoings, compositions de lavage, etc.

Les composés hybrides particuliers que sont les associations POS et –Ro-polysaccharide ou-Ro-alkyle, représentent un nouveau groupe de structures particulièrement intéressantes en termes de compatibilité avec les exigences industrielles, notamment de coût et d'impact sur l'environnement et en termes d'application.

La présente invention propose également un nouveau procédé d'obtention des composés hybrides susvisés. Ce procédé est caractérisé en ce que :

i. on met en œuvre et/ou on prépare un synthon Sil-X comprenant au moins un motif réactif X présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.1): $-\!\!-C\equiv E$; avec E = CH ou N;

ii. on met en œuvre et/ou on prépare un synthon B-Y comprenant au moins un motif réactif Y présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.2) : $-\!\!-N_3$; l'extrémité réactive (VII.2) étant apte à réagir avec l'extrémité réactive (VII.1);

iii. on fait réagir le synthon Sil-X avec le synthon B-Y selon un mécanisme de cycloaddition, de manière à obtenir un composé hybride Sil--Ro--B comprenant au moins une entité Sil dans lequel au moins l'un des siliciums de Sil est substituée par au moins un ensemble de formule générale suivante (I'): $-\!\!-\!\!-\!\!-Ro-\!\!-\!\!-B$; avec Ro et B tels que définis ci-dessus;

iv. éventuellement, on sépare $Sil-\!\!-\!\!-\!\!-Ro-\!\!-\!\!-B$ du milieu réactionnel de manière à le récupérer.

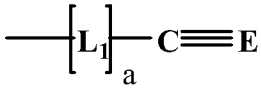
Un tel procédé est particulièrement avantageux par sa simplicité, son économie, son éco-compatibilité et la multiplicité (variété) des produits qu'il permet d'obtenir.

Il est à noter que, selon une variante, il est possible de mettre en œuvre en lieu et place ou en complément des synthons Sil-X et des synthons B-Y, des synthons mixtes Sil-XY comprenant chacun au moins un motif réactif X et au moins un motif réactif Y et des

synthons mixtes B-XY comprenant chacun au moins un motif réactif X et au moins un motif réactif Y, de sorte que ces synthons Sil-XY et B-XY sont aptes à réagir ensemble ou bien sur eux-mêmes.

L'invention concerne également:

- des synthons Sil-X comprenant au moins un motif réactif X présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.1.1) :



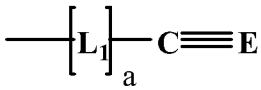
avec E = CH, a = 0 ou 1 (si a = 1, alors Sil est différent d'un PDMS), ladite extrémité étant reliée au reste Sil par un lien L_1 qui est un lien hydrocarboné divalent.

1. Suivant une première possibilité, Sil peut comporter au moins un reste fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant les groupements de fonctionnalisation carboxyliques, carboxylates, anhydrides, thiols, isocyanates et époxydes avec :
   - → L_1 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminal) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil,
   - → et/ou L_1 issu d'un précurseur comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil;
   - → et/ou L_1 est issu du précurseur NaN_3 ayant réagi avec le (ou les) groupement(s) de fonctionnalisation de Sil de type époxyde;

2. suivant une deuxième possibilité, Sil comporte au moins un reste (par exemple POS) fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant l'hydrogène et les motifs porteurs d'au moins une insaturation éthylénique, avec L_1 comportant au moins un groupe (par exemple terminal) porteur d'au moins une insaturation éthylénique et/ou au moins un hydrogène, ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation correspondant de Sil;

3. suivant une troisième possibilité, les deux premières possibilités sont combinées.

- des synthons Sil-X comprenant au moins un motif réactif X présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.1.1) :

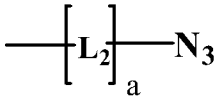


avec E = N, a = 0 ou 1 (si a = 1, alors Sil est différent d'un PDMS), ladite extrémité étant reliée au reste Sil par un lien L_1 qui est un lien hydrocarboné divalent et en ce que Sil comporte au moins un reste fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant les groupements de

fonctionnalisation carboxyliques, carboxylates, anhydrides, thiols, isocyanates et époxydes avec :

- L_1 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminal) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil,
- et/ou L_1 issu d'un précurseur comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil;
- et/ou L_1 est issu du précurseur NaN_3 ayant réagi avec le (ou les) groupement(s) de fonctionnalisation de Sil de type époxyde;

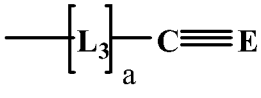
- des synthons Sil-Y comprenant un motif réactif Y présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.2.1) :



avec a = 0 ou 1; ladite extrémité étant reliée au reste Sil par un lien L_2 qui est un lien hydrocarboné divalent; et :

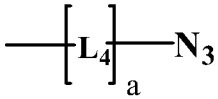
1. suivant une première possibilité, Sil peut comporter au moins un reste fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant les groupements de fonctionnalisation carboxyliques, carboxylates, anhydrides, thiols, isocyanates et époxydes avec :
   - → L_2 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminal) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil,
   - → et/ou L_2 issu d'un précurseur comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil;
   - → et/ou L_2 est issu du précurseur NaN_3 ayant réagi avec le (ou les) groupement(s) de fonctionnalisation de Sil de type époxyde;
2. suivant une deuxième possibilité, Sil comporte au moins un reste (par exemple POS) fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant l'hydrogène et les motifs porteurs d'au moins une insaturation éthylénique, avec L_2 comportant au moins un groupe (par exemple terminal) porteur d'au moins une insaturation éthylénique et/ou au moins un hydrogène, ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation correspondant de Sil;
3. suivant une troisième possibilité, les deux premières possibilités sont combinées.

- des synthons B-X comprenant un motif réactif X présentant au moins un motif réactif X présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.1.3) :



avec E = CH ou N, a = 0 ou 1 (si a = 0, alors A est différent d'un saccharide ou d'un peptide et si a = 1, alors B est différent d'un PDMS), ladite extrémité étant reliée au reste B par un lien L_3 qui est un lien hydrocarboné divalent;

- des synthons B-Y comprenant un motif réactif Y présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.2.4) :



avec a = 0 ou 1, ladite extrémité étant reliée au reste B par un lien L_4 qui est un lien hydrocarboné divalent;

- des synthons mixtes Sil-XY dans lesquels les motifs réactifs X et Y répondent aux mêmes définitions que celles données ci-dessus pour les synthons Sil-X et Sil-Y;
- ou des synthons mixtes B-XY dans lesquels les motifs réactifs X et Y répondent aux mêmes définitions que celles données ci-dessus pour les synthons B-X et B-Y.

Dans les formules ci-dessus (VII.1.1). (VII.2.1). (VII.1.3). (VII.2.4) des synthons Sil-X, Sil-Y B-Y, B-X, si a = 0, alors il n'y a pas de lien L_1 , L_2 , L_3 , L_4 (ou motif d'espacement), mais un lien valentiel direct (e.g. liaison covalente).

Ces synthons sont des produits intermédiaires utiles, nouveaux et performants pour la mise en œuvre du procédé susvisé et l'obtention des composés hybrides selon l'invention.

L'invention vise enfin les utilisations de ces composés hybrides ainsi que les compositions les comprenant.

Description détaillée de l'invention

Le composé Sil--Ro--B

La rotule de liaison Ro de formule (II.1) ou (II.2) est au cœur des composés hybrides selon l'invention.

Cette rotule est le résultat d'une réaction de *"click chemistry"*, c'est-à-dire de cycloaddition 1,3-dipolaire, d'une part, d'un dérivé azido dont l'extrémité réactive est porteuse de trois atomes d'azote, et d'autre part, d'un dérivé alcyne (Z=C) ou d'un dérivé nitrile (Z = N). Cette rotule Ro est un hétérocycle à 5 chaînons triazole (Z = C) ou tétrazole (Z = N), 1,4-disubstitué (cf. formule II.1) ou 1,5-disubstitué (cf. formule II.2).

Selon que les fonctionnalités réactives de type azido, d'une part, et de type acétylénique ou nitrile d'autre part, sont portées par l'entité Sil ou l'entité B, cela donne naissance à des composés hybrides de structures différentes.

Ainsi, selon une première structure, le lien valentiel libre de l'azote en position 1 dans les formules (II.1) et (II.2) relie la rotule Ro à Sil et le lien valentiel libre du carbone ou de l'atome Z en position 4 ou 5 dans les formules (II.1) et (II.2) relie la rotule Ro à B.

Selon une deuxième structure, le lien valentiel libre de l'azote en position 1 dans les formules (II.1) et (II.2) relie la rotule Ro à B et le lien valentiel libre du carbone ou de l'atome Z en position 4 ou 5 dans les formules (II.1) et (II.2) relie la rotule Ro à Sil.

Naturellement, les composés hybrides selon l'invention ne sont pas limités à des composés comprenant une seule rotule Ro mais couvrent également des composés hybrides comprenant chacun plusieurs rotules Ro, identiques ou différentes entre elles.
Ces structures à plusieurs rotules, Ro identiques ou différentes entre elles, renvoient, par exemple, à des produits multipontés ramifiés e.g. de type dendrimères, en forme d'étoiles ou autres…

En particulier, dans le mode de réalisation selon lequel la rotule Ro ou au moins l'une des rotules Ro est reliée à l'entité Sil et/ou à l'entité B par un lien -L- divalent, ce dernier peut comprendre notamment au moins l'un des liens L_1 , L_2 , L_3 , L_4, tels que définis ci-dessus dans les formules (VII.1.1). (VII.2.1). (VII.1.3). (VII.2.4) des synthons Sil-X, Sil-Y B-X, B-Y . En d'autres termes, L est un motif d'espacement. Les formules générales simplifiées des composés hybrides correspondants peuvent être entre autres celles appartenant au groupe comportant : Sil---L_1---Ro---L_2--- Sil; Sil---L_1---Ro---L_4---B; Sil ---L_2---Ro---L_3---B; B---L_3---Ro---L_4---B; L_1, L_2 , L_3 , L_4 étant des motifs d'espacement, pris isolément ou ensemble étant identiques ou différents entre eux.

Suivante une modalité préférée de l'invention, l'entité Sil comprend au moins un POS porteur de motifs siloxy M, D, T et/ou Q, de préférence au moins un POS porteur de motifs siloxy M et D, éventuellement T et/ou Q, et, plus préférentiellement encore au moins un POS de type $M(D)_dM$, $M(D)_d(T)_tM$, MQ, avec d,t nombres rationnels supérieurs ou égaux à 0.
d est par exemple compris entre 1 et 1.000.000, de préférence de 1 à 10.000 et t est par exemple compris entre 0 et 50, de préférence entre 0 et 20.

En pratique, ces POS sont par exemple des polysiloxanes linéaires α,ω-fonctionnels ou bien fonctionnalisés dans la chaîne. Ces POS peuvent également être des structures plus ou moins ramifiées. En pratique, ces POS sont, par exemple, porteurs de fonction(s) époxy (e.g. glycidyléther) et/ou hydrogène et/ou alcényle (e.g. vinyle) et/ou alcynyle.

Suivant une variante, l'entité Sil comprend des résines de silicone (POS type MDTM, MQ), formées par des oligo ou polysiloxanes ramifiés ou en forme de cage. Les résines POS plus spécialement visées sont celles comprenant des motifs siloxyles M : ($R_3SiO_{1/2}$), et éventuellement D: ($R_2SiO_{2/2}$) et/ou T : ($RSiO_{3/2}$), lesdites résines étant par ailleurs fonctionnalisées, c'est-à-dire qu'elles comportent des motifs M' : ($Y_yR_{3-y}SO_{1/2}$) et éventuellement D' : ($RYSiO_{2/2}$) et/ou T' : ($YSiO_{3/2}$) ; Y représentant dans ces formules un groupement fonctionnel par exemple époxy (e.g. glycidyléther) et/ou hydrogène et/ou alcényle (e.g. vinyle) et/ou alcynyle, R un groupement hydrocarboné et y = 1 ou 2. Ces résines silicones MQ fonctionnelles peuvent être liquides ou solides à température ambiante. Elles sont connues depuis fort longtemps et sont actuellement utilisées dans de nombreuses applications comme par exemple dans les vernis isolants électriques, les revêtements résistants à la chaleur, les matériaux d'encapsulation pour les composants semi-conducteurs, etc. Les résines POS MQ fonctionnelles (MM'Q) dont l'obtention fait l'objet de la présente invention peuvent également comprendre des motifs siloxyles D et/ou T, voire des motifs siloxyles fonctionnalisés D' et/ou T'.

Suivant une autre variante, l'entité Sil comprend de la matière minérale silicique, telle que la silice.

Suivant une autre variante, l'entité Sil comprend des (poly)silanes. Les polysilanes peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés.

Selon l'invention, B est une entité minérale ou organique, éventuellement polymère; et en cas de présence d'une pluralité d'entités B par molécule de composé hybride, lesdites entités B sont identiques ou différentes entre elles, l'entité B organique étant alors de préférence choisie ou étant de préférence issue d'un composé choisi dans le groupe comprenant:

- les polymères synthétiques, leurs copolymères ou unités monomères permettant de les obtenir,
- les alkyles, les alcényles, les alcynyles, les aryles et les combinaisons de ceux-ci,
- et leurs combinaisons.

Les polymères synthétiques de l'entité B peuvent être des polymères synthétiques de masse molaire moyenne supérieure à 1000 g/mol, de préférence supérieure à 10000 g/mol.

En pratique, B est choisie ou est issue d'un composé choisi dans le groupe comprenant:

- les polyols, leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir;
- les silicones, en particulier les polyorganosiloxanes (POS) leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir, ou bien encore une matière minérale à base de silicium telle que la silice ou des (poly)silanes;
- les polyalkylènes glycols (ou encore polyoxydes d'alkylènes), de préférence les polyéthylènes glycols (ou encore polyoxydes d'éthylène) et/ou les polypropylènes glycols (ou encore polyoxydes de propylène), et/ou les polytétraéthylènes glycols, et/ou leurs copolymères ou co-oligomères, notamment les copolymères ou co-oligomères statistiques ou en blocs ou de polypropylènes glycols et de polypropylènes glycols (ou encore polyoxydes d'éthylène et de propylène statistiques ou en blocs), ces polyalkylènes glycols étant éventuellement fonctionnalisés par ou sur d'autres groupes, par exemple par ou sur des groupes amines (Jeffamines), et/ou étant éventuellement terminés sur au moins une extrémité par un groupe hydroxyle ou par un groupe alkyle, par exemple un alkyle en C1-C30;
- les polyamides, leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir;
- les polyesters, leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir;
- les polybutadiènes leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir;
- les polystyrènes, leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir;
- les alkyles, les alcényles, les alcynyles, les aryles et les combinaisons de ceux-ci;
- les matières minérales autres que la silice;
- les acides aminés et/ou les peptides;
- et leurs combinaisons.

Concernant les polyols susceptibles d'être compris dans l'entité B, elle(s) est(sont) sélectionnée(s), de préférence, parmi les saccharides au sens large et/ou parmi les polyols

non saccharidiques, par exemple les polyols non saccharidiques synthétiques polymériques.

Les polyols non saccharidiques synthétiques polymériques peuvent notamment présenter une masse molaire moyenne supérieure à 1000 g/mol, de préférence supérieure à 10000 g/mol. Ces derniers sont, par exemple des polyhydroxyaldéhydes H-$[CHOH]_n$-CHO ou des polyhydroxycétones H-$[CHOH]_n$-CO-$[CHOH]_m$-H comprenant de préférence au moins 3 atomes de carbone. Les polyols non saccharidiques synthétiques polymériques présentent de préférence au moins 3 motifs hydroxyle, de préférence au moins 4, de préférence au moins 10. Ils présentent de préférence au moins 3 unités répétitives, de préférence au moins 4, au préférence au moins 10.

Concernant les "saccharides" (également dénommés "hydrates de carbone"), il doit être précisé que, dans le contexte de l'invention, le terme générique "saccharide" inclut, on l'aura compris, les monosaccharides, les disaccharides, les oligosaccharides et les polysaccharides ainsi que tous les dérivés des saccharides

Les saccharides, leurs structures et formules, sont connus de l'homme du métier. On sait en particulier que les saccharides ont une extrémité non réductrice et une extrémité réductrice. Cette dernière implique la présence d'un "carbone anomère" et se situe à droite selon la convention d'écriture. Il est également connu que les saccharides présentent des groupes –OH.

Selon l'invention, quand B comprend un saccharide, le carbone du saccharide plus préférentiellement contenu dans la (les) liaison(s) avec la (les) rotule(s) Ro est le carbone "anomère". Ceci n'exclut pas que tout ou partie des autres carbones saccharidiques peut être relié à une rotule Ro. Ceci est d'autant plus possible que les groupements portés par les carbones "non anomère" ne nécessitent pas une protection lors de la synthèse du composé hybride.

Les monosaccharides sont des molécules comprenant une seule unité saccharidique (par exemple en C5 : pentose ou en C6 : hexose), sans connexion glycosidique entre plusieurs unités de ce type. Les monosaccharides incluent entre autres les aldoses, les dialdoses, les aldocétoses, les cétoses, les dicétoses, ainsi que les déoxysaccharides, les aminosaccharides et leurs dérivés résultant de précurseurs comprenant au moins potentiellement un groupement carbonyle.

A titre d'exemples de monosaccharides, on cite les saccharides suivants:

D-glucose, fructose, sorbose, mannose, galactose, talose, allose, gulose, idose, glucosamine, mannosamine, galactosamine, acide glucuronique, rhamnose, arabinose, acide galacturonique, fucose, xylose, lyxose, ribose.

A titre d'exemples de di- ou oligo- saccharides, on cite les saccharides suivants:

- di-saccharides: maltose, gentiobiose, lactose, cellobiose,, isomaltose, melibiose, laminaribiose, chitobiose, xylobiose, mannobiose, sophorose, palatinose
- oligo-saccharides: maltotriose, isomaltotriose, maltotetraose, maltopentaose, xyloglucane, maltoheptaose, mannotriose, manninotriose, chitotriose, de manière générale les di- ou oligo- saccharides présentant, par exemple, des liaisons β-1-4, α-1-4 ou α-1-6... .

Les polysaccharides selon l'invention peuvent être linéaires ou ramifiés et peuvent comprendre par exemple plus de 20 résidus monosaccharides ou de préférence plus de 30 résidus monosaccharides ou plus particulièrement encore entre 25 et 100 résidus monosaccharides. Ces derniers peuvent être identiques ou différents entre eux.

Les polysaccharides selon l'invention peuvent contenir des unités linéaires mono-, di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- ou déca- saccharides, de préférence mono-, di-, tri- ou tétra- saccharides. Les polysaccharides peuvent comprendre au moins deux, ou au moins trois ou au moins quatre, ou au moins dix, au nettement plus dans le cas de polymère polysaccharidiques, de ces unités linéaires.

Dans certaines variantes, les polysaccharides selon l'invention peuvent comprendre des unités saccharidiques récurrentes de type N-acétyl-lactosamine ou des unités saccharidiques acétylées.

On cite également à titre d'exemples de polysaccharides:

- l'amidon (ayant de préférence au moins 5 équivalents dextrose DE) et ses dérivés tels que les maltodextrines, les cyclodextrines et les sirops de glucose.
- la pectine;
- la cellulose et ses dérivés;
- les galactomannanes, par exemple les polymères guars ou caroubes et leurs dérivés, [La macromolécule de guar ou de caroube est constituée par une chaîne principale linéaire construite à partir de sucres monomères β-D-mannoses liés entre eux par des liaisons (1-4), et des unités latérales α-D-galactoses liées aux β-D-mannoses par des liaisons (1-6). Le guar naturel est extrait de l'albumen de certaines graines de plantes, par exemple *Cyamopsis Tetragonalobus*.];
- la chitine et chitosane
- les polysaccharides bactériens
- l'acide hyaluronique.

Selon un mode particulier de réalisation l'entité B est différente d'une maltodextrine. Selon un mode particulier de réalisation l'entité B est différente d'une cyclodextrine.

Les polysaccharides amylacés ou cellulosiques susceptibles d'entrer dans la constitution de l'entité B sont de préférence d'origine naturelle, mais pourraient également être obtenus par voie synthétique.

S'agissant des dérivés de saccharides, on peut citer notamment:

- ceux obtenus par réduction du groupement carbonyle (alditol),
- ceux obtenus par oxydation d'un ou plusieurs groupements terminaux ou non de manière à les transformer par exemple en groupements acides carboxyliques ou en groupements carboxyalkyle (e.g. carboxyméthyle),
- ceux obtenus par greffage d'un ou plusieurs groupements par exemple des groupements acides carboxyliques, des groupements carboxyalkyle (e.g. carboxyméthyle), des groupements hydroxyalkyle (e.g. hydroxyéthyle) ou bien encore des groupements alkyle (e.g. méthyle);
- ceux obtenus par remplacement d'un ou plusieurs groupements hydroxy par un atome d'hydrogène, un groupement amine, un groupement thiol ou un groupement similaire hétéroatomique;
- ceux obtenus par hydrogénation;
- les glycosides, à savoir les composés comprenant au moins un saccharide et au moins un composé non saccharidique, le (ou les) saccharide(s), d'une part, et le (ou les) composant(s) non saccharidique(s), d'autre part, étant reliés l'un à l'autre (ou les uns aux autres) par des liaisons hydrolysables
- les dérivés de galactomannanes en particulier les dérivés de polymères guars ou de polymères caroubes, obtenus par hydrolyse de guar ou de caroube naturel, et éventuellement par modification chimique (dérivatisation).

La dérivatisation peut être employée pour modifier chimiquement des dérivés de saccharides autres que ceux évoqués ci-dessus.

Selon un mode particulier de mise en œuvre, les polyols susceptibles d'entrer dans la constitution de l'entité B sont choisis:

* parmi les saccharides (hydrogénés ou non) comprenant au moins deux, de préférence au moins trois unités monosaccharidiques, les mono ou polysaccharides préférés étant ceux sélectionnés dans le groupe comprenant:
    - glucose, fructose, sorbose, mannose, galactose, talose, allose, gulose, idose, glucosamine, mannoamine, galactosamine, acide glucuronique, rhamnose, arabinose , acide galacturonique, fucose, xylose, lyxose, ribose, palatinose,
    - maltose, gentiobiose, lactose, cellobiose, isomaltose, melibiose, laminaribiose, chitobiose, xylobiose, mannobiose, sophorose,
    - maltotriose, isomaltotriose, maltotetraose, maltopentaose, xyloglucane, maltoheptaose, mannotriose, manninotriose, chitotriose,

- les amidons (de préférence ceux ayant au moins 5 équivalents dextroses) et les dérivés d'amidon tels que les maltodextrines et les sirops de glucose;
- les celluloses,
- les galactomannanes,
- la chitine et chitosane
- les polysaccharides bactériens
- l'acide hyaluronique
- les dérivés de ces saccharides;

* et/ou parmi les polyols non saccharidiques synthétiques, dans le groupe comprenant les alcools polyvinyliques (partiellement hydrolysés ou non), les polyhydroxyaldéhydes H-$[CHOH]_n$-CHO et les polyhydroxycétones H-$[CHOH]_n$-CO-$[CHOH]_n$-H, de préférence ceux comprenant au moins 4 atomes de carbone.

L'un des avantages majeurs de l'invention est de proposer des composés hybrides dont la synthèse ne nécessite pas une protection de groupements sensibles, en particulier ceux portés par les saccharides de l'entité Sil ou B.
Naturellement, une telle protection est néanmoins possible, par exemple pour améliorer la solubilité.

L'entité B peut également inclure des restes de type polyalkylèneglycol présentant éventuellement au moins une terminaison alkyléther, par exemple méthyléther.
Comme exemples de polyalkylène glycols, on peut citer les polyoxyéthylène glycols, les polyoxyéthylène glycols monoalkyl(e.g. méthyl)éther, les polyoxypropylène glycols, les polyoxypropylène glycols monoalkyl(e.g. méthyl)éther, les polyoxytétraéthylène glycols…

Les polyamides peuvent être des éléments constitutifs de l'entité B. Comme exemples de polyamides, on peut citer les polyamides 6-6, les polyamides 6, les polyamides 6 monoamine, les polyamines 6-10, les polyamides 12-12 …

Les polyesters peuvent être des éléments constitutifs de l'entité B. Comme exemples de polyesters, on peut citer le poly ε-caprolactone, l'acide polylactique, le polyadipate d'éthylène glycol, le polyhydroxyalcanoate…

Les polystyrènes peuvent être des éléments constitutifs de l'entité B. Comme exemples de polystyrènes, on peut citer le polystyrène hydroxytéléchélique ou mono fonctionnel…

Les polybutadiènes peuvent être des éléments constitutifs de l'entité B. Comme exemples de polybutadiènes, on peut citer le polybutadiène hydroxytéléchélique…

Les acides aminés et les peptides peuvent être des éléments constitutifs de l'entité B. Au sens de l'invention, le terme "peptides" désigne, entre autres, des oligopeptides et des polypeptides, voire des protéines. Les dérivés (ou analogues) d'acides aminés (naturels ou synthétiques) et de peptides sont également visés par l'invention à titre d'entité B.

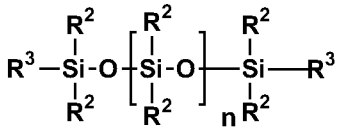
Tous les (co)polymères susceptibles de rentrer dans la constitution de l'entité B du composé hybride Sil-Ro-B peuvent être des homopolymères, linéaires ou ramifiés ou réticulés, ou bien encore des copolymères blocs ou statistiques linéaires ou ramifiés, éventuellement réticulés.
Quand B est un (co)polymère, il est envisageable que le synthon B-X ou B-Y utilisé pour préparer le composé hybride, comprenne un (co)polymère fini ou une unité monomère, oligomère ou polymère non finie, destinée à croître pour former un polymère fini après réaction avec Sil-Y ou Sil-X.

Les chaînes alkyle, alcényle ou alcynyle, susceptibles d'être incluses dans l'entité B comprennent par exemple de 2 à 50 atomes de carbone, de préférence de 4 à 40, et plus préférentiellement de 4 à 30 atomes de carbone. A titre d'exemples, on peut citer butyl, octyl, dodécyl, octadécyl, eicosane…

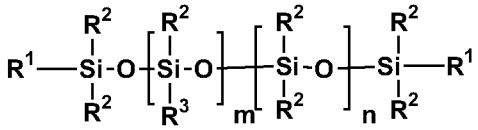
La silice est un exemple de matière minérale susceptible d'entrer dans la constitution de l'entité B.

Suivant une forme avantageuse de réalisation, l'entité B comprend des polymères ou des copolymères choisis dans le groupe tel que mentionné ci-dessus, ou bien encore des chaînes linéaires ou ramifiées, éventuellement réticulées. Par exemple, la masse molaire de cette entité B est supérieure ou égale à 100, de préférence supérieure ou égale à 100, et plus préférentiellement encore comprise entre 100 et 50000.

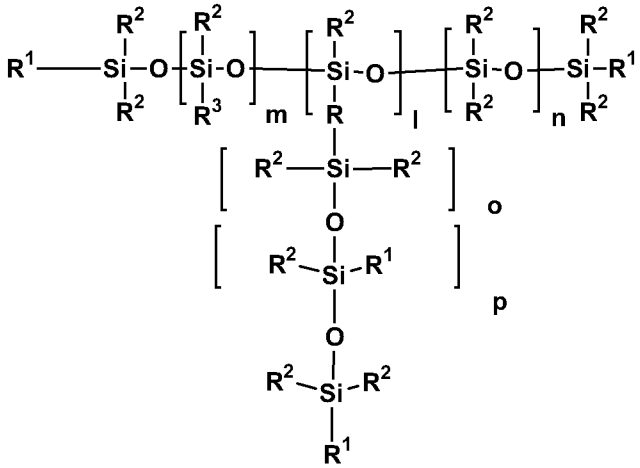
Selon un sous-mode de réalisation particulier de l'invention, le composé hybride Sil--Ro--B répond à au moins l'une des formules suivantes :



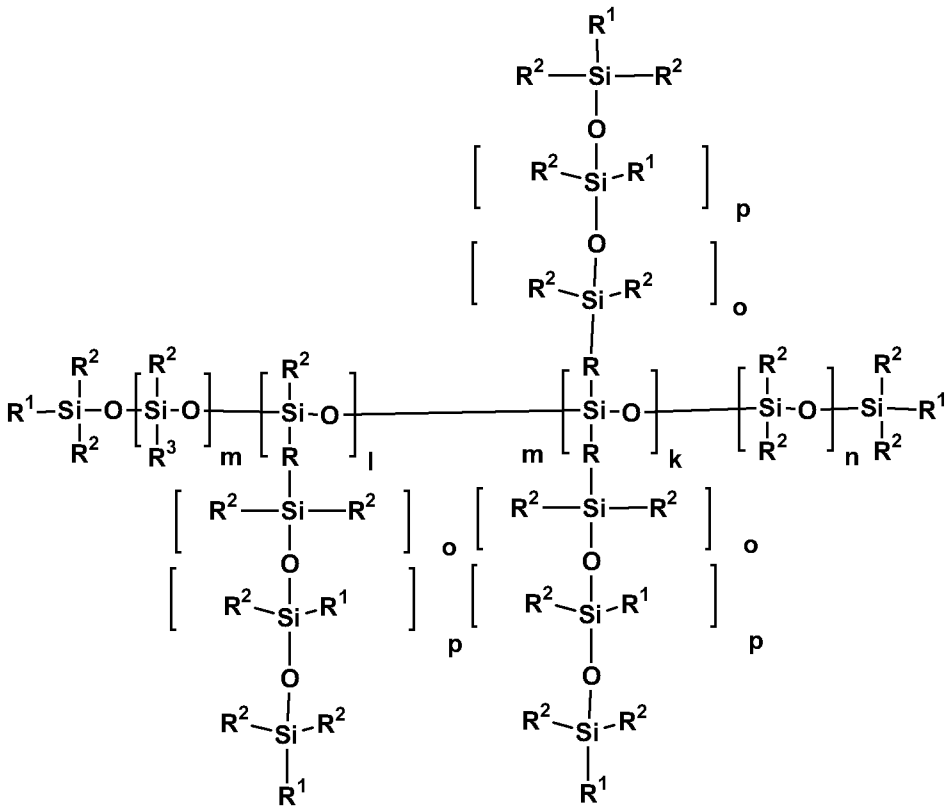
(III)



(IV)



(V)



(VI)

dans lesquelles:

- R^2, identique ou différent, est un groupe hydrogénocarboné, de préférence un groupe méthyle,
- R^3, identique ou différent, est un groupe de formule –Sil--B dans laquelle Ro et Po sont tels que définis ci-dessus,

- R^1, identique ou différent, est un groupe R^2 ou R^3,
- R est un groupe divalent comprenant un atome d'oxygène, de préférence un groupe –O-,
- m est un nombre moyen différent de 0,
- n est un nombre moyen supérieur ou égal à 0,
- k et l sont des nombres moyens supérieurs ou égaux à 0, et
- o et p, identiques ou différents, sont des nombres moyens supérieurs ou égaux à 0.

De préférence,

- m + n est compris entre 0 et 1000000, de préférence entre 0 et 10000, le rapport entre m et n étant compris entre 1/1 et 1/100, de préférence entre 1/20 et 1/50, ou
- m + n + o + p est compris entre 0 et 1000, de préférence entre 0 et 300, le rapport entre n + o et m + p étant compris entre 1/1 et 1/100, de préférence entre 1/20 et 1/50.

Le procédé

Selon un autre de ses aspects, l'invention concerne un procédé d'obtention de composés hybrides et notamment ceux selon l'invention, tels que décrits ci-dessus.

Ce procédé d'obtention est celui défini ci-avant. Il comprend les quatre étapes (i), (ii), (iii), (iv), qui sont détaillées ci-dessous à titre illustratif non limitatif.

Etapes (i) et (ii) : Les synthons mis en œuvre

S'agissant plus précisément des synthons de départ **Sil-X** ,

1. Suivant une 1ère possibilité, Sil peut comporter au moins un reste fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant les groupements de fonctionnalisation carboxyliques, carboxylates, anhydrides, thiols, isocyanates et époxydes avec :
   - → L_1 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminal) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil,
   - → et/ou L_1 issu d'un précurseur comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil;
   - → et/ou L_1 est issu du précurseur NaN_3 ayant réagi avec le (ou les) groupement(s) de fonctionnalisation de Sil de type époxyde;
2. suivant une 2ème possibilité, Sil comporte au moins un reste (par exemple POS) fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au

groupe comprenant l'hydrogène et les motifs porteurs d'au moins une insaturation éthylénique, avec L_1 comportant au moins un groupe (par exemple terminal) porteur d'au moins une insaturation éthylénique et/ou au moins un hydrogène, ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation correspondant de Sil;

3. suivant une 3ème possibilité, les deux premières possibilités sont combinées.

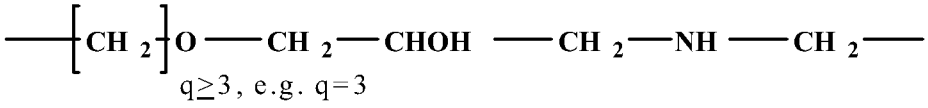
Avantageusement, ce synthon Sil-X peut être caractérisé en ce que Sil est un polymère comportant, par exemple, au moins deux, de préférence au moins 3, et, plus préférentiellement encore au moins 10 unités monomère (siloxy).

La préparation du synthon Sil-X peut avantageusement comprendre les sous-étapes essentielles suivantes :

a- réaction d'un hydrogène de Sil et/ou d'un autre (ou d'autres) groupement(s) de fonctionnalisation de Sil avec un excès d'au moins un précurseur du lien L_1 porteur d'une extrémité réactive (de préférence, respectivement au moins une fonction éthylénique ou amine -éventuellement terminale-);

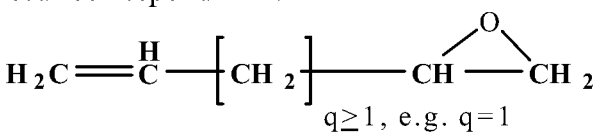
b- élimination du précurseur;

Suivant une caractéristique préférée, L_1 correspond à :

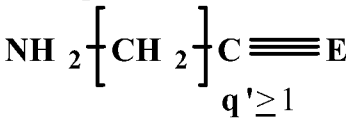


,

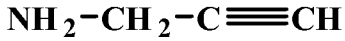
avec un premier précurseur correspondant à:



et avec un deuxième précurseur correspondant à:



et plus préférentiellement encore à la propargylamine :



Suivant une variante, la préparation de Sil-X peut être effectuée comme décrit dans *Polymer 44(2003) 6449-6455 Telechelic polydimethylsiloxane with terminal acetylenic groups prepared by phase transfer catalysis.*

S'agissant plus précisément des synthons de départ **B-X** :

1. suivant une 1ère possibilité, B comporte au moins un saccharide avec :

→ L_3 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminal) ayant réagi avec le carbone anomère de B,

→ et/ou L_3 issu d'un précurseur comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec les OH du Sil;

2. suivant une 2ème possibilité, B comporte au moins un reste (par exemple saccharidique) fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant les groupements de fonctionnalisation carboxyliques, carboxylates, anhydrides, thiols, isocyanates et époxydes, avec :

→ L_3 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminale) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation de B,

→ et/ou L_3 issu d'un précurseur comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation de B;

3. suivant une 3ème possibilité, B comporte au moins un reste (par exemple POS) fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant l'hydrogène et les motifs porteurs d'au moins une insaturation éthylénique, avec L_3 comportant au moins un groupe (par exemple terminal) porteur d'au moins une insaturation éthylénique et/ou au moins un hydrogène, ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation correspondant de B;

4. suivant une 4ème possibilité, les trois premières possibilités sont combinées.

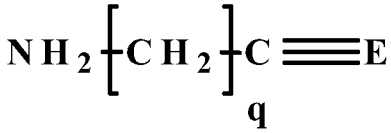
Avantageusement, si B comprend un polyol, ce synthon B-X peut être caractérisé en ce que ce polyol est un polymère comportant, par exemple, au moins deux, de préférence au moins 3, et, plus préférentiellement encore au moins 10 unités monomères.

La préparation du synthon B-X peut avantageusement comprendre les sous-étapes essentielles suivantes :

a- réaction du carbone anomère et/ou du (ou des) groupement(s) de fonctionnalisation de B avec un excès d'au moins un précurseur du lien L_3 porteur d'une extrémité réactive (de préférence, au moins une fonction amine -éventuellement terminale- et/ou au moins un groupe halogéno) apte à réagir avec B;

b- élimination du précurseur.

Suivant une caractéristique préférée, L_3 correspond à $-NH-(CH_2)q \geq 1$, avec un précurseur correspondant à:



et plus préférentiellement encore à la propargylamine :

$$NH_2-CH_2-C\equiv CH$$

Selon des variantes de cette caractéristique préférée, le précurseur du lien L_3 pourrait être notamment: l'acrylonitrile, l'alcool propargylique ou le triéthylène-glycol-monopropargylique.

Dans le cas où B comprend un POS, la préparation de B-X peut être effectuée comme décrit dans *Polymer 44(2003) 6449-6455 Telechelic polydimethylsiloxane with terminal acetylenic groups prepared by phase transfer catalysis.*

S'agissant plus précisément des synthons de départ **Sil-Y** :

1. Suivant une 1ère possibilité, Sil peut comporter au moins un reste fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant les groupements de fonctionnalisation carboxyliques, carboxylates, anhydrides, thiols, isocyanates et époxydes avec :
   - → L_2 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminal) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil,
   - → et/ou L_2 issu d'un précurseur comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil;
   - → et/ou L_2 est issu du précurseur NaN_3 ayant réagi avec le (ou les) groupement(s) de fonctionnalisation de Sil de type époxyde;
2. suivant une 2ème possibilité, Sil comporte au moins un reste (par exemple POS) fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant l'hydrogène et les motifs porteurs d'au moins une insaturation éthylénique, avec L_2 comportant au moins un groupe (par exemple terminal) porteur d'au moins une insaturation éthylénique et/ou au moins un hydrogène, ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation correspondant de Sil;
3. suivant une 3ème possibilité, les deux premières possibilités sont combinées.

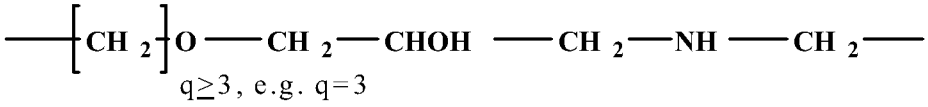
Avantageusement, ce synthon Sil-Y peut être caractérisé en ce que Po est un polymère comportant, par exemple, au moins deux, de préférence au moins 3, et, plus préférentiellement encore au moins 10 unités monomères.

La préparation du synthon Sil-Y peut avantageusement comprendre les sous-étapes essentielles suivantes :

a- réaction d'un hydrogène de Sil et/ou d'un autre (ou d'autres) groupement(s) de fonctionnalisation de Sil avec un excès d'au moins un précurseur du lien L_2 porteur d'une extrémité réactive (de préférence, respectivement au moins une fonction éthylénique ou amine -éventuellement terminale- et/ou au moins une fonction hydroxy et/ou au moins un groupe halogéno) apte à réagir avec Sil;

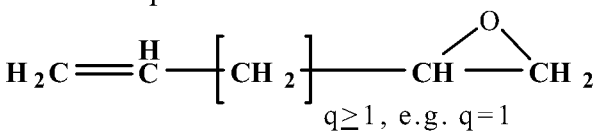
b- élimination du précurseur;

Suivant une caractéristique préférée, L_2 correspond à :



,

avec un premier précurseur correspondant à:



et avec un deuxième précurseur correspondant à une amine propre à réagir avec l'époxy du premier précurseur et porteuse du groupement N_3.

Par exemple, le précurseur du lien L_2 pourrait être notamment:
$H_2N(CH_2CH_2O)_3(CH_2)N_3$, $H_2NCH(COOH)(CH_2)_2N_3$ ou $HO(CH_2)_6N_3$. Pour plus de détails, on se reportera à JACS 2005, 127, p 14942-14949 et JACS 2004, 126, 10598-10602

S'agissant plus précisément des synthons de départ **B-Y** :

1. suivant une 1ère possibilité, B comporte au moins un saccharide avec :
   - → L_4 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminal) ayant réagi le carbone anomère de B,
   - → et/ou L_4 issu d'un précurseur comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec le ou les OH de B;
2. suivant une 2ème possibilité, B comporte au moins un reste (par exemple POS) fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant les groupements de fonctionnalisation carboxyliques, carboxylates, anhydrides, thiols, isocyanates et époxydes, avec :
   - → L_4 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminale) ayant réagi avec le (ou les) groupement(s) de fonctionnalisation de B,
   - → et/ou L_4 est issu du précurseur NaN_3 ayant réagi avec le (ou les) groupement(s) de fonctionnalisation de B de type époxyde;

→ et/ou L_4 comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec le (ou les) groupement(s) de fonctionnalisation de B;

3. suivant une 3ème possibilité B comporte au moins un reste (par exemple POS) fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant l'hydrogène et les motifs porteurs d'au moins une insaturation éthylénique, avec L_4 comportant au moins un groupe (par exemple terminal) porteur d'au moins une insaturation éthylénique ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation de B;

4. suivant une 4ème possibilité, les trois premières possibilités sont combinées.

Avantageusement, si B comprend un polyol, ce synthon B-Y peut être caractérisé en ce que B est un polymère comportant, par exemple, au moins deux, de préférence au moins 3, et, plus préférentiellement encore au moins 10 unités monomères.

La préparation du synthon B-Y peut avantageusement comprendre les sous-étapes essentielles suivantes :

a- réaction de (ou des) hydroxyle(s) anomérique(s) et/ou du (ou des) groupement(s) de fonctionnalisation de B avec un excès d'au moins un précurseur du lien L_4 porteur ou non d'une extrémité réactive (de préférence, au moins une fonction amine -éventuellement terminale- et/ou au moins un groupe halogéno) et apte à réagir avec B;

b- élimination du précurseur.

Suivant une caractéristique préférée, B-Y est obtenu à partir d'une entité B porteuse de groupements de fonctionnalisation de type époxyde que l'on fait réagir avec le précurseur NaN_3.

Dans le cadre de cette caractéristique préférée, le précurseur du lien L_4 pourrait par exemple être notamment: l'acrylonitrile, l'alcool propargylique ou triéthylène-glycol monopropargylique.

Dans le cas où B comprend un POS, la préparation de B-X peut être effectuée comme décrit dans *Polymer 44(2003) 6449-6455 Telechelic polydimethylsiloxane with terminal acetylenic groups prepared by phase transfer catalysis.*

S'agissant plus précisément des synthons de départ **Sil-XY et B-XY**, on se reportera aux descriptions de structures et de préparation faites ci-dessus pour Sil-X, Sil-Y, B-X et B-Y.

Etape (iii) : cycloaddition

Le mécanisme de cycloaddition [étape (iii)] au cœur du procédé selon l'invention est un mécanisme de cycloaddition 1,3-dipolaire d'un synthon Sil-X ou B-Y à motifs réactifs VII.2 azido et d'un synthon B-Y ou Sil-X à motifs réactifs VII.1 acétyléniques ou nitriles (*"click chemistry"*) sous catalyse cuivre I, de préférence en milieu aqueux, hydroorganique ou organique.
Ce mécanisme est particulièrement attractif en raison de sa simplicité, de son caractère non dangereux pour les opérateurs et pour l'environnement, de son faible coût, entre autres.

Il est à noter que, selon une variante, il est possible de mettre en œuvre en lieu et place ou en complément des synthons Sil-X et des synthons B-Y, des synthons mixtes Sil-XY comprenant chacun au moins un motif réactif X et au moins un motif réactif Y et des synthons mixtes B-XY comprenant chacun au moins un motif réactif X et au moins un motif un réactif Y, de sorte que ces synthons Sil-XY et B-XY sont aptes à réagir ensemble.

Au sens de l'invention telle que définie dans le présent document, l'expression "de l'ordre" signifie que les valeurs concernées sont données avec une incertitude, par exemple de plus ou moins 10%.

Plus précisément encore, il est opportun que l'étape (iii) de cycloaddition soit effectuée en milieu aqueux, hydroalcoolique ou organique apte à solubiliser et/ou gonfler le synthon Sil-X et/ou le synthon B-Y, à l'aide d'au moins un catalyseur métallique sous forme ionisé, de préférence Cu^{++}, en présence d'au moins un agent réducteur du Cu^{++} en Cu^{+}, in situ, cet agent réducteur étant de préférence choisi dans le groupe comportant : ascorbate, quinone, hydroquinone, vitamine Kl, glutathione, cystéine, Fe^{2+}, Co^{2+}, potentiel électrique appliqué, métal du groupe comportant Cu, Al, Be, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, et Zn, et leurs mélanges.

En pratique, le catalyseur métallique sous forme ionisée, de préférence Cu^{++}, Cu se présente avantageusement sous forme de sel(s) (idéalement de sulfate) comprenant plus préférentiellement encore au moins un activateur comportant par exemple au moins un sel d'acide(s) organique(s) (idéalement l'acide ascorbique) et d'au moins un métal alcalin, (idéalement Na). Ainsi, le système $CuSO_4$ / Ascorbate de sodium est par exemple tout à fait adapté.

Par ailleurs, l'étape (iii) de cycloaddition est préférablement mise en œuvre dans un milieu réactionnel dont la température est comprise entre 20 et 100°C, de préférence entre 50 et

80°C, pendant 0,1 à 20 heures, de préférence pendant 0,5 heure à 15 heures, et plus préférentiellement encore pendant 1 à 8 heures.

Le chauffage du milieu réactionnel est réalisé par tout moyen approprié. L'irradiation micro-ondes peut constituer, e.g., une modalité de chauffage intéressante.

Avantageusement, le milieu réactionnel de l'étape (iii) de cycloaddition est un milieu aqueux, hydroorganique ou organique comprenant de préférence au moins un solvant choisi parmi :

- les solvants polaires aprotiques, de préférence le DiMéthylFormamide (DMF), le DiMéthylAcétamide (DMAc), le tétrahydrofurane (THF), acétone, méthyléthylcétone, butanone,
- les solvants polaires protiques, de préférence le méthanol, l'alcool isopropylique (IPA), le t-butanol (t-BuOH),
- les solvants apolaires, de préférence le toluène, l'hexane, le xylène,
- l'eau,
- et leurs mélanges.

Etape (iv): séparation

S'agissant de l'éventuelle étape de séparation (iv) du composé hybride **Sil----Ro---B** du milieu réactionnel, elle peut consister notamment à mettre en œuvre :

→ au moins une chromatographie, de préférence au moins une chromatographie sur gel de silice, à l'aide d'un éluant contenant un mélange d'un premier solvant polaire et au moins d'un second solvant moins polaire, comme par exemple le mélange acétonitrile et l'eau.

→ et/ou au moins une évaporation pour sécher le produit.

Selon un autre de ces aspects, la présente invention concerne les synthons Sil-X, Sil-Y, B-X, B-Y, Sil-XY et B-XY selon l'invention, pris en tant que tels et définis ci-dessus dans le cadre de la description du procédé selon l'invention.

La présente invention vise également l'utilisation d'un composé hybride tel que décrit ci-dessus en tant que tel ou en tant que produit obtenu par le procédé lui-aussi défini ci-dessus,

à titre d'ingrédient dans des compositions choisies dans le groupe comprenant:

→ compositions détergentes/tensioactives

→ compositions de shampoing

→ compositions de savons

→ compositions nettoyantes/lavantes
→ compositions cosmétiques.

Les compositions ci-dessus constituent également un autre objet de l'invention.
En particulier, ces compositions peuvent être une émulsion, de préférence une émulsion huile dans eau comprenant un composé hybride selon l'invention.

Les composés hybrides selon l'invention peuvent être notamment présentés sous forme d'huiles. Ils peuvent également être présentés sous forme dispersée ou solubilisée dans un vecteur, par exemple à une concentration de 10 à 90% en poids. Le vecteur peut avantageusement être un solvant du polymère, par exemple un composé siliconé de éventuellement volatile, par exemple un polydiméthylorganosiloxane linéaire ou cyclique tel que du cyclopentasiloxane, du disiloxane, des diméthicones linéaires, ou une triméthylsiloxyphenyl diméticone, ou un mélange.

Les composés hybrides selon l'invention peuvent notamment être utilisés en tant qu'agent émulsifiant ou co-émulsifiant pour préparer ou stabiliser des émulsions. Ils peuvent par exemple, être utilisés dans des émulsions dont une phase est une huile silicone. Présentés sous forme de solutions dans un polyorganosiloxane, par exemple dans du cyclopentasiloxane, ils peuvent être utilisés comme émulsifiant pour émulsions eau-dans-huile ou huile-dans-silicone. Ils peuvent être utilisés également pour compatibiliser plusieurs composés au sein d'une formulation. Ils peuvent également être utilisé comme agent d'aide au dépôt d'un autre composé, ou comme déclencheur du dépôt d'un autre composé. Ils peuvent également être utilisés en tant qu'agents dispersants ou co-dispersants pour préparer ou stabiliser des dispersions de particules, par exemple des pigments.
Ils peuvent en particulier être utilisés ou compris dans une formulation cosmétique, destinée à être rincée ou non, pour le soin de la peau et/ou des cheveux et/ou des lèvres, par exemple dans des crèmes ou laits ou huiles de soin de la peau, des crèmes ou laits ou huiles de protection solaire, des shampoings, des après-shampoings, des gels douche, des compositions de maquillage, des bâtons de rouge à lèvre, des déodorants. En particulier les composés hybrides selon l'invention présente les avantages dans ces applications d'être peu irritants, partiellement biodégradables ou biorésorbables, de procurer un toucher agréable, et/ou de procurer un étalement intéressant.

Les composés hybrides peuvent conférer aux compositions dans lesquelles ils sont introduits, en présence de tensioactifs, des propriétés de mousse appréciées du

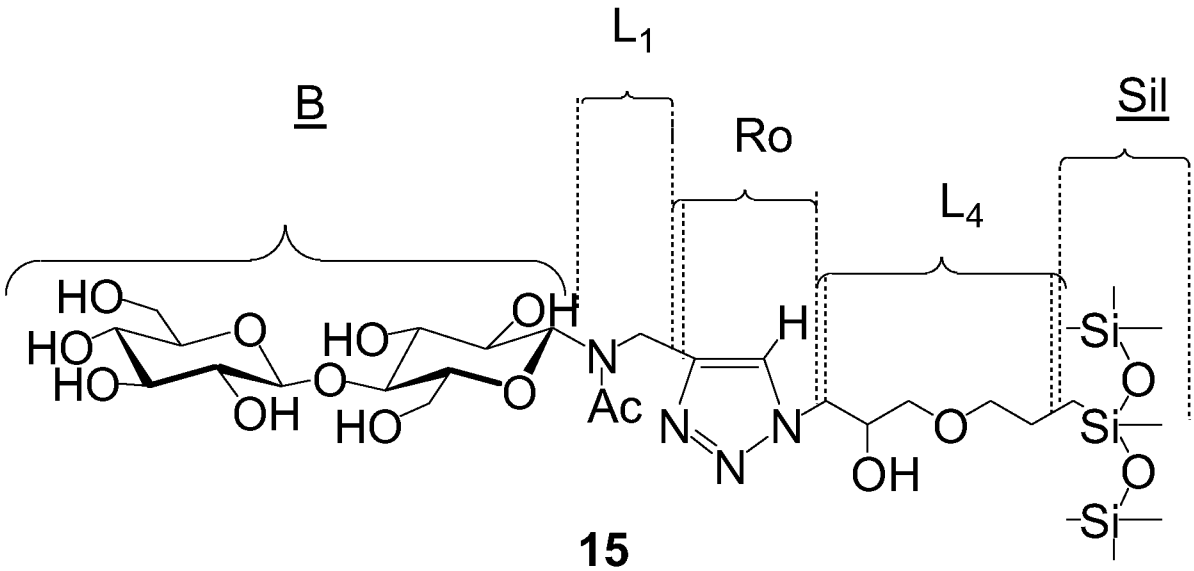
consommateur, notamment une compacité et/ou une brillance appréciée du consommateur, avec une bonne stabilité temporelle de la mousse.

D'autres détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous à titre indicatif.

EXEMPLES

Les composés hybrides exemplifiés ci-après sont des oligoorganosiloxanes ou des polyorganosiloxanes, plus précisément des PolyDiMéthylSiloxanes (PDMS) à extrémités triméthylsilyle ($MD_{10}M$) modifiés par des groupements oligosaccharides (cf. structures A, B, C) selon un mécanisme de *"click chemistry"*.

Structure n° A : PDMS type [$MD_{10}^{\text{modifié cellobiose}}M$]

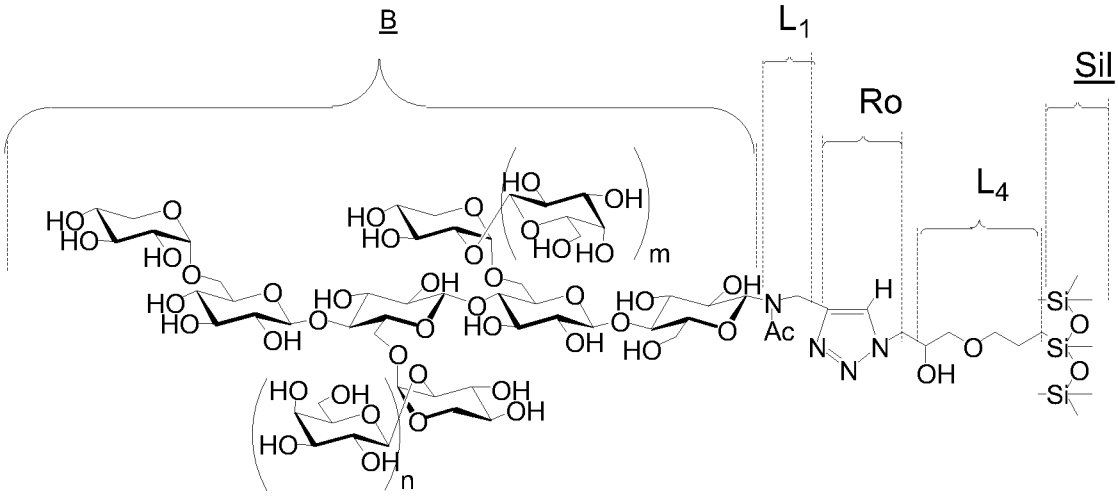


15

$C_{30}H_{60}N_4O_{15}Si_3$

Exact Mass: 800,34

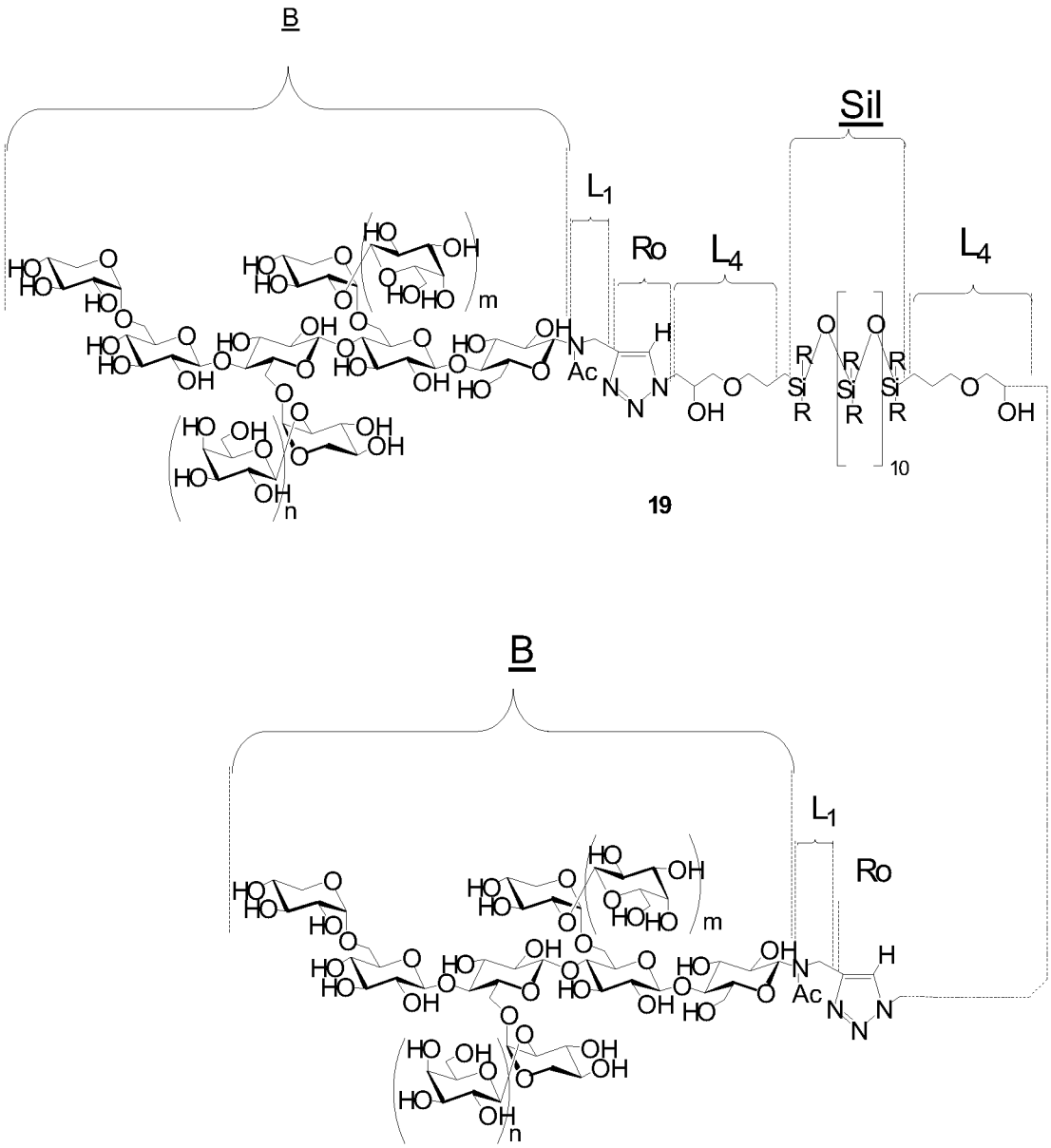
Structure n° B : PDMS type [$MD_{10}^{\text{modifié oligoxyloglucane}}M$]



18	**17**	**16**
DP9	DP8	DP7
m = 1; n= 1	m,n = 0, 1	m = 0; n = 0
$C_{69}H_{124}N_4O_{47}Si_3$	$C_{63}H_{114}N_4O_{42}Si_3$	$C_{57}H_{104}N_4O_{37}Si_3$
Exact Mass: 1844,67	Exact Mass: 1682,62	Exact Mass: 1520,57

5

Structure n° C: PDMS type [$M^{\text{modifié oligoxyloglucane}}$ $D_{10}M^{\text{modifié oligoxyloglucane}}$]



avec Po représentant oligoxyloglucanes de DP 7 (m=0;n=0), 8 (m,n=0, 1) ou 9 (m=1;n=1) et R =CH3

Partie expérimentale

Cette partie décrit les étapes expérimentales qui ont permis d'obtenir les structures A, B, et C, décrites. Ces étapes comprennent :

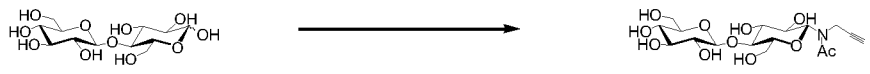
- la synthèse des dérivés alcynes terminaux des sucres,
- la synthèse des dérivés azido sur base polyorganosiloxane,
- la condensation via la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire ou *"click chemistry"*.

Préparation des synthons

ETAPE (i) : Synthèse des dérivés alcynes terminaux des sucres (SYNTHONS B-X) :

STRUCTURE A

***N*-acétyl-*N*-propargyl-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-β-D-glucopyranosylamine (2).**



1
$C_{12}H_{22}O_{11}$
Exact Mass: 342,12

2
$C_{17}H_{27}NO_{11}$
Exact Mass: 421,16

Dans un ballon de 250 mL sont placés 15 g du cellobiose **1** (43,8 mmol) et 62,3 mL de propargylamine (908 mmol, 21 équiv.).

Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation magnétique pendant 40 heures à température ambiante. A l'origine la solution est hétérogène et devient au bout de 16 heures, homogène. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CH_3CN/H_2O - 7:3 v/v).

Le milieu réactionnel est évaporé à sec et co-évaporé avec un mélange de MeOH et toluène (1:1 v/v) pour donner un solide jaune.

Le solide est N-acétylé sélectivement par ajout de 300 mL d'une solution de MeOH et Ac_2O (5 :1 v/v). La solution est maintenue sous agitation magnétique pendant une nuit à température ambiante. La solution est devenue complètement homogène. Après évaporation à sec et co-évaporation avec le mélange MeOH/toluène (1:1 v/v), puis lyophilisation on obtient le composé **2** comme un solide blanc (15,2 g, 36,1 mmol, 83%).

Spectrométrie de Masse (ESI) : m/z = 444.07 $[M+Na]^+$

RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O, 298K)

δ (ppm) = 2,28 (s, 0,8H, rotamère, CH_3 (Ac.)) ; 2,22 (s, 2.2H, rotamère, CH_3 (Ac.)) ; 3,14-4.18 (m, 14H, H-2,3,4,5,6a,6b$^{GlcI\ et\ GlcII}$ et NCH_2)) ; 4,41 (d, 1H, $J_{1\text{-}2}$ = 7,91 Hz, H-1$^{GlcII(\beta)}$) ; 5,04 (d, 1H, rotamère, $J_{1\text{-}2}$ = 8,68 Hz, H-1$^{GlcI(\beta)}$) ; 5,50 (d, 1H, rotamère, $J_{1\text{-}2}$ = 8,86 Hz, H-1$^{GlcI(\beta)}$).

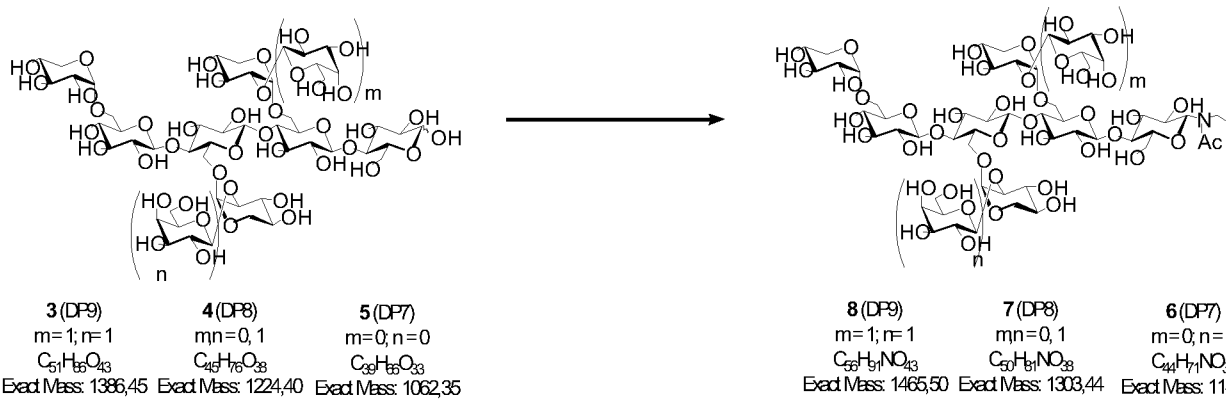
RMN ^{13}C (100 MHz, D_2O, 298K)

δ (ppm) = 18,8, 19,3 (rotamères, CH3 (Ac.)) ; 27,8, 30,5 (rotamères, NCH_2) ; 57,6, 58,3 (C-$6^{GlcI\ et\ GlcII}$) ; 67,2-79,4 (C-2,3,4,$5^{GlcI\ et\ GlcII}$) ; 84,1 (C-1^{GlcI}) ; 100,2 (C-1^{GlcII}) ; 172,3, 173,5 (rotamères, C=O (Ac.)).

IR (KBr) : 3391 (O-H), 1645 cm^{-1} (C=O).

STRUCTURES B, C

***N*-acétyl-*N*-propargyl-β-D-oligoxyloglucosylamine (6, 7, 8) (SYNTHONS B-X)**



Dans un ballon de 25 mL sont placés 2 g du mélange **3**, **4** et **5** (1.58 mmol) (ratio respectif de 0,15/0,35/0,50), 2 mL de propargylamine (31,2 mmol, 19,7 équiv.) et 3 mL de MeOH.

Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation magnétique pendant 3 jours à température ambiante. La solution est assez visqueuse et de couleur orangée. L'évolution de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CH_3CN/H_2O - 7:3 v/v).

La solution est ensuite diluée par 60 mL d'un mélange de MeOH et CH_2Cl_2 en proportion 1:2 v/v. Un précipité blanc apparaît spontanément et la solution est laissée agitée pendant 10 min. La solution est filtrée et le solide blanc lavé avec 60 mL du mélange de $MeOH/CH_2Cl_2$ 1:2 v/v.

Le solide est alors soumis à une *N*-acétylation en le plaçant dans 400 mL d'une solution de MeOH et Ac_2O en proportion 20 :1 v/v. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation magnétique pendant 1 journée à température ambiante et la solution reste légèrement trouble. La migration sur CCM (CH_3CN/H_2O - 7:3 v/v) ne montre pas de différence significative comparativement aux produits non *N*-acétylés.

Les composés **6**, **7** et **8** sont concentrés et lyophilisés et se présentent sous la forme d'une poudre blanche cotonneuse (2 g, 1,48 mmol, 94%).

Spectrométrie de Masse (MALDI-TOF) : **6** m/z = 1163,87 $[M+Na]^+$

7 m/z = 1325,87 $[M+Na]^+$

8 m/z = 1487,84 $[M+Na]^+$

RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O, 298K)

δ (ppm)= 2,17, 2,23 (s, CH_3 (Ac.)) ; 3,20 – 4,50 (m, H-2,3,4,5,6$^{Glc, Gal et Xyl}$) ; 4,60 – 4,90 (d et m, H-1$^{Glc et Gal}$) ; 5,18, 5,02 (d, H-1^{Xyl}) ; 5,44 (d, J_{1-2} = 8,61, H-1$^{Glc Iβ}$).

IR (KBr) : 3402 (O-H), 1645 cm^{-1} (C=O).

ETAPE (ii) : Synthèse des dérivés azido terminaux:

STRUCTURES A,B

1,1,1,3,5,5,5-Heptaméthyl-3-(1'-azido-2'-hydroxyl methoxypropyl) trisiloxane (10) (SYNTHONS Sil-Y)



Le trisiloxane **9** (12 g, 35.7 mmol) est dilué dans 60 mL d'alcool isopropylique (IPA) puis est ajouté 5 équiv. d'azidure de sodium (11.5g, 178.5mmol), 40 mL d'eau distillée et 20 mL d'acide acétique glacial pour atteindre un pH d'environ 6.

Le milieu réactionnel est agité à 50°C pendant 4h. La réaction est suivie par CCM (9 :1 v/v Toluène/EtOAc).

Le milieu réactionnel est dilué avec de l'éther diéthylique (200mL) et extrait successivement par une solution $NaHCO_3$ sat. (2x 100 mL) et de l'eau (100 mL). La phase organique est récupérée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée puis évaporée à sec pour donner le composé **10** (13.5 g, rendement quantitatif) sous la forme d'une huile jaune pâle et suffisamment pur pour être utilisée pour le prochaine réaction.

Spectrométrie de Masse (ESI) : m/z = 380 $[M+H]^+$

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$, 298K)

δ (ppm)= -0,01 (s, 3H, SiCH_3) ; 0,06 (m, 18H, 2x Si(CH_3)$_3$) ; 0,42 (m, 2H, SiCH_2(α)) ; 1,57 (m, 2H, SiCH$_2$CH_2(β)) ; 2,57 (bs, 1H, O*H*) ; 3,40 (m, 6H, CH_2OCH_2 et CH_2N$_3$) ; 3,90 (m, 1H, C*H*OH).

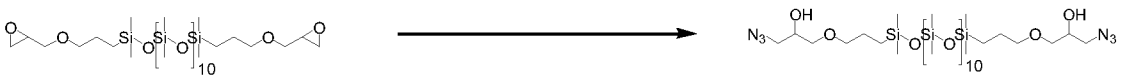
RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl$_3$, 298K)

δ (ppm)= -0,2 (SiCH_3) ; 2,0 (Si(CH_3)$_3$) ; 13,7 (SiCH$_2$(α)) ; 23,4 (SiCH$_2$CH_2(β)) ; 53,8 (CH$_2$N$_3$) ; 69,9 (CHOH) ; 71,9, 74,4 (*C*H$_2$O*C*H$_2$).

IR (KBr) : 3432 (O-H), 2957 et 2871 (C-H), 2102 (N$_3$), 1258 (C-O), 1076 et 1053 cm^{-1} (Si-O).

STRUCTURE C

α, ω-Di-[1-azido-2-propanol-3-(oxypropyl)] polydimethylsiloxane (12) (SYNTHONS Sil-Y)



11
$C_{36}H_{94}O_{15}Si_{12}$
Exact Mass: 1102,38

12
$C_{36}H_{96}N_6O_{15}Si_{12}$
Exact Mass: 1188,42

Le polyorganosiloxane de DP moyen égale à 10 **11** (2g, ~1,81mmol) est dilué dans 13 mL d'alcool isopropylique (IPA) puis est ajouté 5 équiv. d'azide de sodium (1,93 g, 9,07 mmol), 3.9 mL d'eau distillée et 3,3 mL d'acide acétique glacial pour atteindre un pH d'environ 6.

Le milieu réactionnel est agité à 50°C pendant 7hrs. La réaction est suivie par RMN du ^{1}H et stoppée lorsque le produit de départ est pratiquement totalement consommé.

Le milieu réactionnel est dilué avec de l'éther diéthylique (30 mL) et extrait avec de l'eau (10 mL). La phase organique est récupérée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée puis évaporée à sec pour donner le composé **12** (1,95 g, 89%) sous la forme d'une huile incolore et suffisamment pur pour être utilisée pour le prochaine réaction.

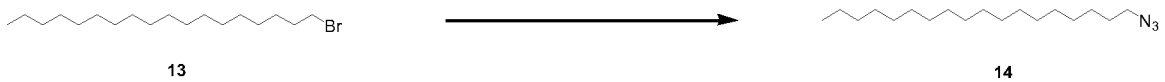
RMN ^{1}H (300 MHz, CDCl$_3$, 298K)

δ (ppm)= 0,05 (m, 72H, 12x Si(CH_3)$_2$) ; 0,51 (m, 4H, 2x SiCH_2(α)) ; 1,58 (m, 4H, 2x SiCH$_2$CH_2(β)) ; 3,33-3,43 (m, 12H, 2x CH_2OCH_2 et CH_2N$_3$) ; 3,91 (m, 2H, 2x C*H*OH).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl$_3$, 298K)

δ (ppm)= -0,3, 1,2, 1,4 (Si(CH$_3$)$_2$) ; 14,3 (SiCH$_2$(α)) ; 23,5 (SiCH$_2$CH_2(β)) ; 53,7 (CH$_2$N$_3$) ; 69,9 (CHOH) ; 71,9, 74,5 (*C*H$_2$O*C*H$_2$).

IR (KBr) : 3415 (O-H), 2962 et 2874 (C-H), 2104 (N_3), 1261 (C-O), 1034 et 1070 cm^{-1} (Si-O).

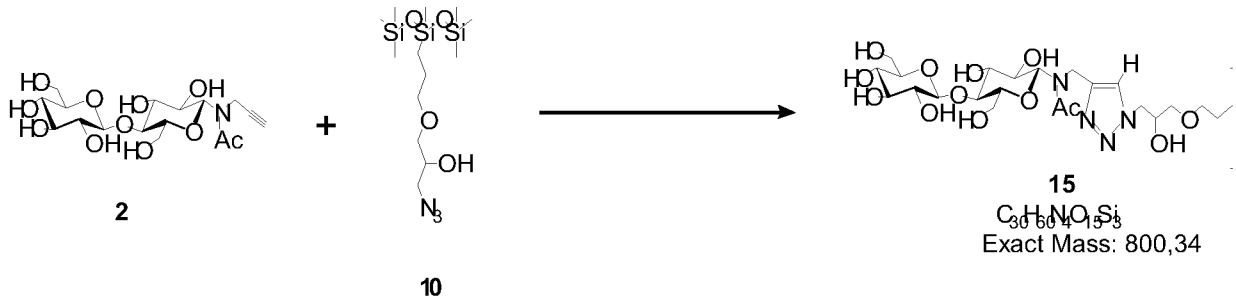


13
$C_{18}H_{37}Br$
Exact Mass: 332,21

14
$C_{18}H_{37}N_3$
Exact Mass: 295,30

ETAPES (iii) & (iv): Composés de condensation par la "*click chemistry*"

4-[*N*-acétyl-*N*-(β-D-glucopyranosyl-(1→4)-β-D-glucopyranosyl)-aminométhyl]-1-[1'-(1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl-3-(2'-hydroxyl methoxypropyl) trisiloxane)]-1H-[1,2,3]-triazole (15)



2

10

15
$C_{30}H_{60}N_4O_{15}Si_3$
Exact Mass: 800,34

A une solution du dérivé cellobiose contenant l'alcyne terminale **2** (100 mg, 237 µmol) et le dérivé trisiloxane azido **10** (1,1 équiv., 99 mg, 261 µmol) dans 0,6 mL d'eau et 1 mL d'iPrOH est ajouté l'ascorbate de sodium (0,1 équiv., 4,7 mg, 24 µmol) et le sulfate de cuivre fraîchement dissous en solution à 0.1M (0.01 équiv., 24 µL, 2,4 µmol).

La solution est portée à 50°C dans un tube hermétique et agitée pendant 1 heure. La réaction est suivie par CCM (CH_3CN/H_2O - 7:3 v/v).

Le milieu est ensuite dilué dans du MeOH (5 mL) puis évaporé à sec en présence de silice. Le résidu est déposé sur une colonne de gel de silice. Après purification par chromatographie rapide sur gel de silice (acétonitrile/eau : 9-1 v/v), le composé **15** est obtenu avec un rendement de 89% (168 mg, 210 µmol) et sous la forme d'une poudre blanche après lyophilisation.

Spectrométrie de Masse (ESI) : m/z = 823.46 $[M+Na]^+$

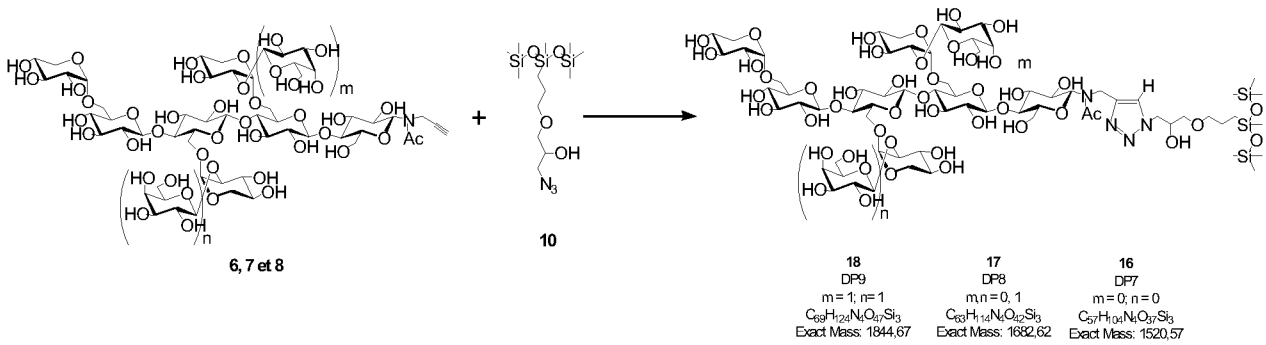
RMN ^{1}H (400 MHz, CD_3OD, 298K)

δ (ppm)= 0.04 (s, 3H, $SiCH_3$) ; 0,10 (m, 18H, $6xSi(CH_3)_3$; 0.49 (m, 2H, $SiCH_2(\alpha)$) ; 1,61 (m, 2H, $SiCH_2CH_2(\beta)$) ; 2,08, 2,22 (2xs, 3H, rotamères, CH_3 (Ac.)) ; 3,25-3,89 (m, 15H, H-2,3,4,5,6a,6b$^{GlcI\ et\ GlcII}$ et CH_2OCH_2) ; 4,09 (m, 1H, CHOH) ; 4,40 (m, 1H, $CH(OH)CH_2N$) ; 4,44 (d, 1H, J_{1-2} = 7,88 Hz, H-1$^{GlcII(\beta)}$) ; 4,56 (m, 1H, $CH(OH)CH_2N$) ; 4,62 (m, 2H, rotamères, $CH_2N(Ac)$) ; 5,00 (d, 0,18H, rotamère, J_{1-2} = 8,21 Hz, H-1$^{GlcI(\beta)}$) ; 5,66 (d, 0,82H, rotamère, J_{1-2} = 9,20 Hz, H-1$^{GlcI(\beta)}$) ; 7,86, 8,02 (s, 1H, H-5^{triazole}).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_3OD, 298K)

δ (ppm)= 0,0 ($SiCH_3$) ; 2,1 ($Si(CH_3)_3$) ; 14,7 ($SiCH_2(\alpha)$) ; 22,1(CH3 (Ac.)) ; 24,6 ($SiCH_2CH_2(\beta)$) ; 37,5 ($CH_2N(Ac)$) ; 54,7 ($CH(OH)CH_2$^{Si}N) ; 61,9, 62,6 (C-6$^{GlcI\ et\ GlcII}$) ; 70,5, 71,5, 72,1, 73,3, 73,4, 75,0, 75,4, 76,6, 78,0, 78,3, 78,9, 80,0 (C-2,3,4,5$^{GlcI\ et\ GlcII}$, CH_2OCH_2, CHOH) ; 88,9 (C-1GlcI) ; 104,7 (C-1^{GlcII}) ; 126,1(C-5^{triazole}), 146,4 (C-1^{triazole}), 174,5 (C=O (NAc)).

4-[*N*-acétyl-*N*-(β-D-oligoxyloglucosyl)-aminométhyl]-1-[1'-(1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl-3-(2'-hydroxyl methoxypropyl) trisiloxane)]-1H-[1,2,3]-triazole (16, 17, 18)



A une solution des dérivés oligoxyloglucanes contenant l'alcyne terminale **6**(DP7), **7**(DP8), **8**(DP9) (10.9 g, 8.1 mmol) et le dérivé trisiloxane azido **10** (1.5 équiv., 8.4 g, 12.1 mmol) dans 120 mL d'eau et 180 mL d'*i*PrOH est ajouté l'ascorbate de sodium (1 équiv., 1.6 g, 8.1 mmol) et le sulfate de cuivre fraîchement dissous en solution à 1M (0.5 équiv., 4.04 mL, 4.04 mmol).

La solution est portée à 50°C dans un ballon d'1L et agitée pendant 1 heure. La réaction est suivie par CCM (CH_3CN/H_2O - 7:3 v/v).

Le milieu est ensuite dilué dans du MeOH (25mL) puis évaporé à sec en présence de silice. Le résidu est déposé sur une colonne de gel de silice. Après purification par chromatographie rapide sur gel de silice (acétonitrile/eau : 8-2 v/v), nous constatons une contamination par le cuivre (II) des fractions présentant nos composés **16**, **17** et **18**,

visualisée par une couleur bleuté. Ces fractions sont réunies puis concentrées et soumis à une colonne remplie d'une résine chélatante, Dowex M4195, préalablement traitée par une solution de NH_4OH 2M puis lavée à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH de 7. Les composés **16**, **17** et **18** sont récupérés en faisant passer de l'eau sur la colonne et sont parfaitement décontaminée comme le montre l'aspect incolore de la solution et la mesure de la conductivité.

Les composés **16**, **17** et **18** sont obtenus avec un rendement de 87% (12 g, 7 mmol) et sous la forme d'une poudre blanche après lyophilisation.

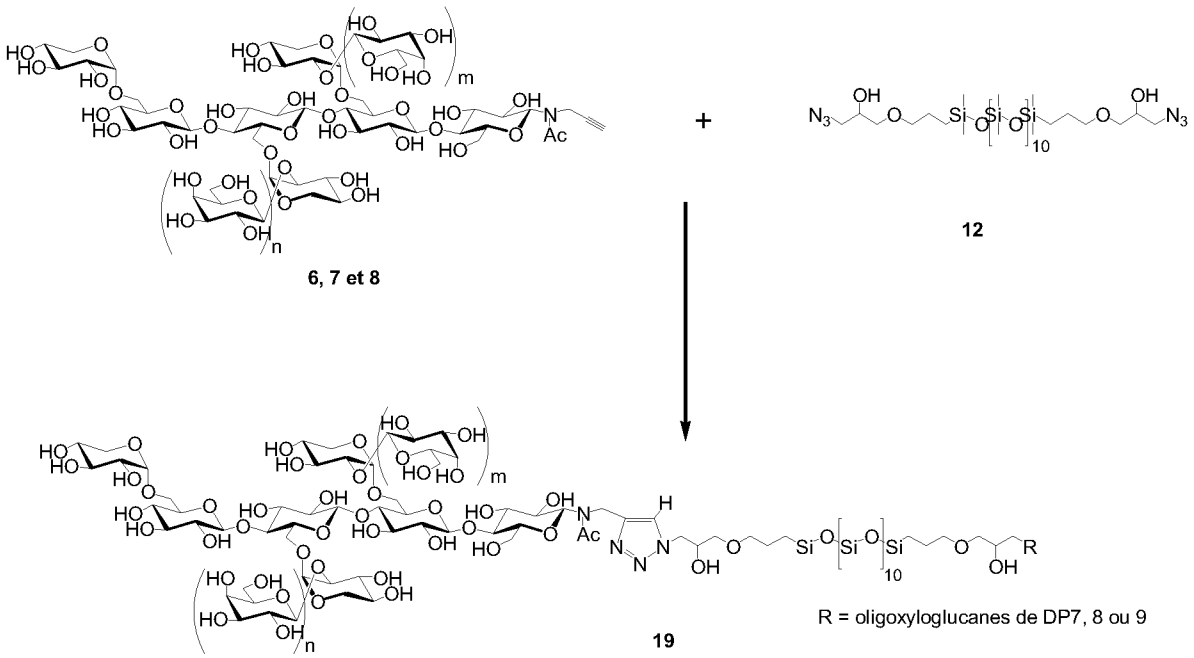
Spectrométrie de Masse (MALDI-TOF) :

6	m/z = 1561,51 $[M+Na, H_20]^+$
7	m/z = 1705,60 $[M+Na]^+$
	m/z = 1723,57 $[M+Na, H_20]^+$
8	m/z = 1867,67 $[M+Na]^+$

RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O, 298K)

δ (ppm)= -0,01 (m, 21H, $SiCH_3$ et $6xSi(CH_3)_3$) ; 0,35 (m, 2H, $SiCH_2(\alpha)$) ; 1,63 (m, 2H, $SiCH_2CH_2(\beta)$) ; 2,12, 2,28 (2xs, 3H, rotamères, CH_3 (Ac.)) ; 3,29-3,89 (m, H-2,3,4,5,6a,6b H-2,3,4,5,6$^{Glc, Gal et Xyl}$ et CH_2OCH_2) ; 4,09 (m, 1H, CHOH) ; 4,40-4,88 (m, $CH(OH)CH_2N$, $CH(OH)CH_2N$, $CH_2N(Ac)$, H-1$^{Glc et Gal}$) ; 5,09, 4,97 (d, H-1 ^{Xyl}) ; 5,45 (m, H-1$^{Glc I\beta}$) ; 7,86, 7,94 (s, 1H, H-5^{triazole}).

4-[*N*-acétyl-*N*-(β-D-oligoxyloglucosyl)-aminométhyl]-1-[α,ω-di-1-(propanol-3-(oxypropyl) polydimethylsiloxane)]-1H-[1,2,3]-triazole (19)



A une solution des dérivés oligoxyloglucanes contenant l'alcyne terminale **6**(DP7), **7**(DP8), **8**(DP9) (2 équiv., 500 mg, 370 µmol) et le dérivé polyorganosiloxane **12** de DP moyen 10 (220 mg, 185 µmol) dans 3 mL d'eau et 5 mL d'iPrOH est ajouté l'ascorbate de sodium (2 équiv., 73,4 mg, 370 µmol) et le sulfate de cuivre fraîchement dissous en solution à 1M (1 équiv., 185 µL, 185 µmol).

La solution est portée à 50°C dans un tube hermétique et agitée pendant 1 heure. La réaction est suivie par CCM (CH_3CN/H_2O - 7:3 v/v).

Le milieu est ensuite dilué dans du MeOH (25 mL) puis évaporé à sec en présence de silice. Le résidu est déposé sur une colonne de gel de silice. Après purification par chromatographie rapide sur gel de silice (acétonitrile/eau : 8-2 v/v), les composés **19,** constitués d'une multitude de combinaisons de produits de condensation et impossible à déterminer, sont obtenus avec un rendement massique de 81% (583 mg) et sous la forme d'une poudre blanche après lyophilisation.

RMN ^{1}H (300 MHz, D_2O, 298K)

δ (ppm)= -0,07 (m, 57H, ~9,5x$Si(CH_3)_2$) ; 0,35 (m, 4H, 2x$SiCH_2$(α)) ; 1,49 (m, 4H, 2x$SiCH_2CH_2$(β)) ; 2,03, 2,18 (2xs, rotamères, CH_3 (Ac.)) ; 3,05-4,88 (m, H-2,3,4,5,6$^{Glc, Gal et Xyl}$ et $CH_2OCH_2^{Si}$, $CHOH^{Si}$, CH(OH)CH_2N, CH(OH)CH_2N, CH_2N(Ac), H-1$^{Glc et Gal}$) ; 4,97-5,09 (m, H-1 ^{Xyl}) ; 5,32 (m, H-1$^{Glc Iβ}$) ; 7,82, 7,93 (s, 1H, H-5^{triazole}).

IR (KBr) : 3383 (OH), 2961 (C-H), 1644 (C=O), 1261 (C-O), 1044 et 1090 cm^{-1} (Si-O).

RMN ^{1}H (400 MHz, D_2O, 298K)

δ (ppm)= 0,76 (m, 3H, CH_3) ; 1,10-1,32 (m, 30H, 15xCH_2) ; 1,63 (m, 2H, CH_3CH_2) ; 1,90, 2,08 (2xs, 3H, rotamères, CH_3 (Ac.)) ; 3,12-4,86 (m, H-2,3,4,5,6$^{Glc,\ Gal\ et\ Xyl}$) ; 4,75 (m, H-1$^{Glc\ et\ Gal}$) ; 5,08 (d, H-1^{Xyl}) ; 7,77, 7,90 (s, 1H, H-5^{triazole}).

IR (KBr) : 3402 (OH), 2921, 2851 (C-H).

REVENDICATIONS

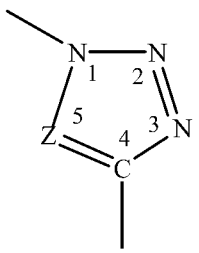
1. Composé hybride **Sil--Ro--B** comprenant au moins une entité silicone Sil dans lequel au moins l'un des siliciums de Sil est substitué par au moins un ensemble de formule générale suivante (I):



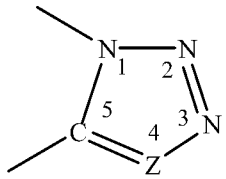
(I)

dans laquelle:

- Ro est une rotule de formule (II.1) ou (II.2) suivante:



(II.1)



(II.2)

avec Z représentant un atome de carbone ou d'azote;

- B est une entité minérale ou organique, éventuellement polymère; et en cas de présence d'une pluralité d'entités B par molécule de composé hybride, lesdites entités B sont identiques ou différentes entre elles.

2. Composé hybride selon la revendication 1, caractérisé en ce que la rotule Ro ou au moins l'une des rotules Ro est reliée à l'entité Sil et/ou à l'entité B par un lien -L- divalent, L étant de préférence un motif hydrocarboné ou un atome tel que O ou S.

3. Composé hybride selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le lien valentiel libre de l'azote en position 1 dans les formules (II.1) et (II.2) relie la rotule Ro à Sil et le lien valentiel libre du carbone ou de l'atome Z en position 4 ou 5 dans les formules (II.1) et (II.2) relie la rotule Ro à B.

4. Composé hybride selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le lien valentiel libre de l'azote en position 1 dans les formules (II.1) et (II.2) relie la rotule Ro à B et le lien valentiel libre du carbone ou de l'atome Z en position 4 ou 5 dans les formules (II.1) et (II.2) relie la rotule Ro à Sil.

5. Composé hybride selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'entité Sil comprend au moins un POS porteur de motifs siloxy M, D, T et/ou Q, de préférence au moins un POS porteur de motifs siloxy M et D, éventuellement T et/ou Q, et,

plus préférentiellement encore au moins un POS de type $M(D)_dM$, $M(D)_d(T)_tM$, MQ, avec d,t nombres rationnels supérieurs ou égaux à 0.

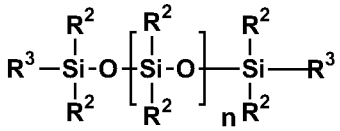
6. Composé hybride selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'entité B est choisie ou est issue d'un composé choisi dans le groupe comprenant:

- les polyols, leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir;
- les silicones, en particulier les polyorganosiloxanes (POS) leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir, ou bien encore une matière minérale à base de silicium telle que la silice ou des (poly)silanes;
- les polyalkylènes glycols (ou encore polyoxydes d'alkylènes), de préférence les polyéthylènes glycols (ou encore polyoxydes d'éthylène) et/ou les polypropylènes glycols (ou encore polyoxydes de propylène), et/ou les polytétraéthylènes glycols, et/ou leurs copolymères ou co-oligomères, notamment les copolymères ou co-oligomères statistiques ou en blocs ou de polypropylènes glycols et de polypropylènes glycols (ou encore polyoxydes d'éthylène et de propylène statistiques ou en blocs), ces polyalkylènes glycols étant éventuellement fonctionnalisés par ou sur d'autres groupes, par exemple par ou sur des groupes amines (Jeffamines), et/ou étant éventuellement terminés sur au moins une extrémité par un groupe hydroxyle ou par un groupe alkyle, par exemple un alkyle en C1-C30;
- les polyamides, leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir;
- les polyesters, leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir;
- les polybutadiènes leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir;
- les polystyrènes, leurs copolymères ou les unités monomères permettant de les obtenir;
- les alkyles, les alcényles, les alcynyles, les aryles et les combinaisons de ceux-ci;
- les matières minérales autres que la silice;
- les acides aminés et/ou les peptides;
- et leurs combinaisons.

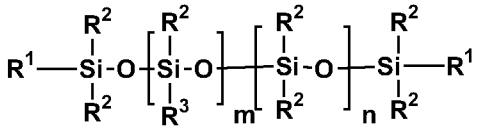
7. Composé hybride selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les polyols susceptibles d'être compris dans l'entité B est (sont) sélectionné(s) :

* parmi les saccharides (hydrogénés ou non) comprenant au moins deux, de préférence au moins trois unités monosaccharidiques, les mono ou polysaccharides préférés étant ceux sélectionnés dans le groupe comprenant:
    - glucose, fructose, sorbose, mannose, galactose, talose, allose, gulose, idose, glucosamine, mannoamine, galactosamine, acide glucuronique, rhamnose, arabinose, acide galacturonique, fucose, xylose, lyxose, ribose, palatinose,
    - maltose, gentiobiose, lactose, cellobiose, isomaltose, melibiose, laminaribiose, chitobiose, xylobiose, mannobiose, sophorose,
    - maltotriose, isomaltotriose, maltotetraose, maltopentaose, xyloglucane, maltoheptaose, mannotriose, manninotriose, chitotriose,
    - les amidons (de préférence ceux ayant au moins 5 équivalents dextroses) et les dérivés d'amidon tels que les maltodextrines et les sirops de glucose;
    - les celluloses,
    - les galactomannanes,
    - la chitine et chitosane
    - les polysaccharides bactériens
    - l'acide hyaluronique
    - les dérivés de ces saccharides;
* et/ou parmi les polyols non saccharidiques synthétiques, dans le groupe comprenant les alcools polyvinyliques (partiellement hydrolysés ou non), les polyhydroxyaldéhydes H-$[CHOH]_n$-CHO et les polyhydroxycétones H-$[CHOH]_n$-CO-$[CHOH]_m$-H, de préférence ceux comprenant au moins 4 atomes de carbone.

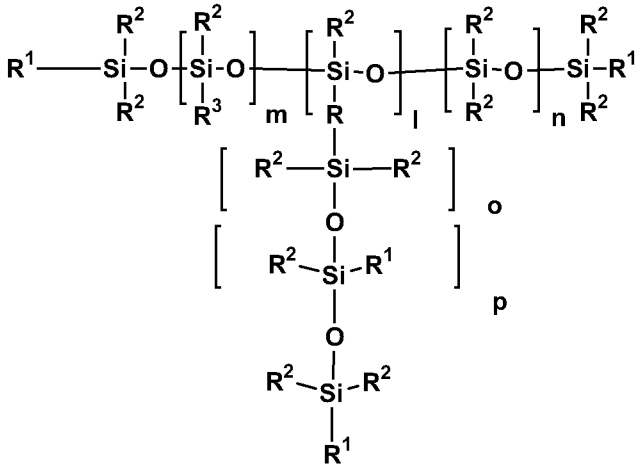
8. Composé hybride selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il répond à au moins l'une des formules suivantes



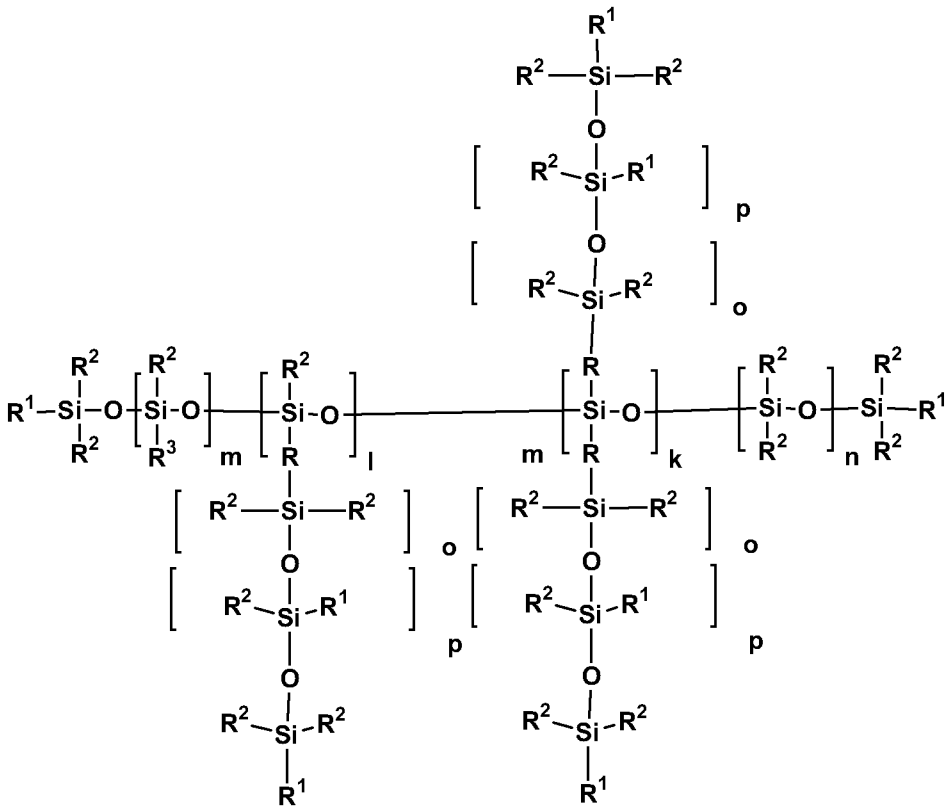
(III)



(IV)



(V)



(VI)

dans lesquelles:

- R^2, identique ou différent, est un groupe hydrogénocarboné, de préférence un groupe méthyle,
- R^3, identique ou différent, est un groupe de formule –Sil--B dans laquelle Ro et Po sont tels que définis ci-dessus,

- R^1, identique ou différent, est un groupe R^2 ou R^3,
- R est un groupe divalent comprenant un atome d'oxygène, de préférence un groupe –O-,
- m est un nombre moyen différent de 0,
- n est un nombre moyen supérieur ou égal à 0,
- k et l sont des nombres moyens supérieurs ou égaux à 0, et
- o et p, identiques ou différents, sont des nombres moyens supérieurs ou égaux à 0.

9. Procédé d'obtention des composés hybrides selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que :

i. on met en œuvre et/ou on prépare un synthon Sil-X comprenant au moins un motif réactif X présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.1): $-C\equiv E$; avec E = CH ou N;

ii. on met en œuvre et/ou on prépare un synthon B-Y comprenant au moins un motif réactif Y présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.2) : $-N_3$; l'extrémité réactive (VII.2) étant apte à réagir avec l'extrémité réactive (VII.1);

iii. on fait réagir le synthon Sil-X avec le synthon B-Y selon un mécanisme de cycloaddition, de manière à obtenir un composé hybride Sil--Ro--B comprenant au moins une entité Sil dans lequel au moins l'un des siliciums de Sil est substituée par au moins un ensemble de formule générale suivante (I'): $-----\underline{Ro}---\underline{B}$; avec Ro et B tels que définis ci-dessus;

iv. éventuellement, on sépare $\underline{Sil}----Ro--\underline{B}$ du milieu réactionnel de manière à le récupérer.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'étape (iii) de cycloaddition soit effectuée en milieu aqueux, hydroalcoolique ou organique apte à solubiliser et/ou gonfler le synthon Sil-X et/ou le synthon B-Y, à l'aide d'au moins un catalyseur métallique sous forme ionisé, de préférence Cu^{++}, en présence d'au moins un agent réducteur du Cu^{++} en Cu^{+}, in situ, cet agent réducteur étant de préférence choisi dans le groupe comportant : ascorbate, quinone, hydroquinone, vitamine Kl, glutathione, cystéine, Fe^{2+}, Co^{2+}, potentiel électrique appliqué, métal du groupe comportant Cu, Al, Be, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, et Zn, et leurs mélanges.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend au moins un solvant choisi parmi:

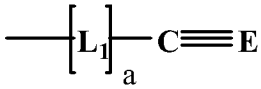
- les solvants polaires aprotiques, de préférence le DiMéthylFormamide (DMF), le DiMéthylAcétamide (DMAc), acétone, méthyléthylcétone, butanone
- les solvants polaires protiques, de préférence le méthanol, l'alcool isopropylique (IPA), le t-butanol (t-BuOH),
- les solvants apolaires, de préférence le toluène, l'hexane, le xylène,
- l'eau,
- et leurs mélanges.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que l'éventuelle séparation (iv) de **Sil----Ro---B** du milieu réactionnel, consiste notamment à mettre en œuvre :

→ au moins une chromatographie, de préférence au moins une chromatographie sur gel de silice, à l'aide d'un éluant contenant un mélange d'un premier solvant polaire et au moins d'un second solvant moins polaire, comme par exemple le mélange acétonitrile et l'eau.

→ et/ou au moins une évaporation pour sécher le produit.

13. Synthon Sil-X, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un motif réactif X présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.1.1) :



avec E = CH, a = 0 ou 1 (si a = 1, alors Sil est différent d'un PDMS), ladite extrémité étant reliée au reste Sil par un lien L_1 qui est un lien hydrocarboné divalent.

14. Synthon Sil-X selon la revendication 13, caractérisé en ce que:

4. Suivant une première possibilité, Sil peut comporter au moins un reste fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant les groupements de fonctionnalisation carboxyliques, carboxylates, anhydrides, thiols, isocyanates et époxydes avec :

→ L_1 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminal) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil,

→ et/ou L_1 issu d'un précurseur comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil;

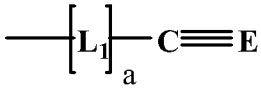
→ et/ou L_1 est issu du précurseur NaN_3 ayant réagi avec le (ou les) groupement(s) de fonctionnalisation de Sil de type époxyde;

5. suivant une deuxième possibilité, Sil comporte au moins un reste (par exemple POS) fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au

groupe comprenant l'hydrogène et les motifs porteurs d'au moins une insaturation éthylénique, avec L_1 comportant au moins un groupe (par exemple terminal) porteur d'au moins une insaturation éthylénique et/ou au moins un hydrogène, ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation correspondant de Sil;

6. suivant une troisième possibilité, les deux premières possibilités sont combinées.

15. Synthon Sil-X, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un motif réactif X présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.1.1) :

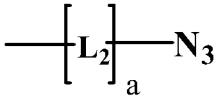


avec E = N, a = 0 ou 1 (si a = 1, alors Sil est différent d'un PDMS), ladite extrémité étant reliée au reste Sil par un lien L_1 qui est un lien hydrocarboné divalent et en ce que Sil comporte au moins un reste fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant les groupements de fonctionnalisation carboxyliques, carboxylates, anhydrides, thiols, isocyanates et époxydes avec :

- → L_1 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminal) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil,
- → et/ou L_1 issu d'un précurseur comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil;
- → et/ou L_1 est issu du précurseur NaN_3 ayant réagi avec le (ou les) groupement(s) de fonctionnalisation de Sil de type époxyde.

16. Synthon Sil-X selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que Sil est un polymère.

17. Synthon Sil-Y, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un motif réactif Y présentant au moins une extrémité réactive de formule (VII.2.1) :



avec a = 0 ou 1; ladite extrémité étant reliée au reste Sil par un lien L_2 qui est un lien hydrocarboné divalent, et en ce que :

4. suivant une première possibilité, Sil peut comporter au moins un reste fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant les groupements de fonctionnalisation carboxyliques, carboxylates, anhydrides, thiols, isocyanates et époxydes avec :

→ L_2 comportant au moins un groupe amine (par exemple terminal) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil,

→ et/ou L_2 issu d'un précurseur comportant au moins un groupe halogéno (par exemple bromo) ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation du Sil;

→ et/ou L_2 est issu du précurseur NaN_3 ayant réagi avec le (ou les) groupement(s) de fonctionnalisation de Sil de type époxyde;

5. suivant une deuxième possibilité, Sil comporte au moins un reste (par exemple POS) fonctionnalisé par au moins un groupement de fonctionnalisation appartenant au groupe comprenant l'hydrogène et les motifs porteurs d'au moins une insaturation éthylénique, avec L_2 comportant au moins un groupe (par exemple terminal) porteur d'au moins une insaturation éthylénique et/ou au moins un hydrogène, ayant réagi avec le ou les groupement(s) de fonctionnalisation correspondant de Sil;

6. suivant une troisième possibilité, les deux premières possibilités sont combinées.

18. Synthon Sil-Y selon la revendication 17, caractérisé en ce que Sil est un polymère.

19. Synthon mixte Sil-XY avec Sil tel que défini dans la revendication 1, 4 ou 7, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un motif réactif X tel que défini dans la revendication 13 ou 15 et au moins un motif réactif Y tel que défini dans la revendication 17.

20. Synthon mixte B-XY avec B tel que défini dans la revendication 1, 4 ,7 ou 8, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un motif réactif X tel que défini dans la revendication 13 ou 15 et au moins un motif réactif Y tel que défini dans la revendication 17.

21. Synthon selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, caractérisé en ce que B comporte au moins un POS ou un alkyle.

22. Composé hybride selon la revendication 2 et la revendication 14, 15 ou 17, caractérisé par une formule générale simplifiée correspondant à au moins l'une de celles appartenant au groupe comportant : Sil---L_1---Ro---L_2--- Sil; Sil---L_1---Ro---L_4---B; Sil ---L_2---Ro---L_3---B; B---L_3---Ro---L_3---B; L_1, L_2 , L_3 , L_4 sont des motifs d'espacement, pris isolément ou ensemble étant identiques ou différents entre eux.

23. Utilisation d'un composé hybride selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ou obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, à titre d'ingrédients dans des compositions choisies dans le groupe comprenant:

- → compositions détergentes/tensioactives,
- → compositions de shampoing,
- → compositions de savons,
- → compositions nettoyantes/lavantes,
- → compositions cosmétiques.

24. Compositions selon l'utilisation de la revendication 23.

25. Emulsion, de préférence émulsion huile dans eau, comprenant un composé hybride selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ou obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/054691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G77/26 C08G77/388 C08G77/46

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/087843 A (RHODIA CHIMIE; FLEURY, ETIENNE) 22 September 2005 (2005-09-22) example 1	1-12, 22-25
Y	WO 2005/118625 A (CHIRALIX B.V; KUIJPERS, BRIAN, HUBERT, MARGARETHA; GROOTHUYS, STAN; VA) 15 December 2005 (2005-12-15) claims 1-3	1-12, 22-25
X	US 3 168 544 A (JEX VICTOR B) 2 February 1965 (1965-02-02) column 1, lines 17-71	13-16
X	US 2004/158090 A1 (KRAFCZYK ROLAND ET AL) 12 August 2004 (2004-08-12) claims 1,2	17,18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 August 2007	17/08/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Buestrich, Ralf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/054691

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005087843 A	22-09-2005	EP 1742988 A1 FR 2867480 A1	17-01-2007 16-09-2005
WO 2005118625 A	15-12-2005	EP 1602663 A1	07-12-2005
US 3168544 A	02-02-1965	NONE	
US 2004158090 A1	12-08-2004	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2007/054691

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08G77/26 C08G77/388 C08G77/46

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08G

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

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2005/087843 A (RHODIA CHIMIE; FLEURY, ETIENNE) 22 septembre 2005 (2005-09-22) exemple 1	1-12, 22-25
Y	WO 2005/118625 A (CHIRALIX B.V; KUIJPERS, BRIAN, HUBERT, MARGARETHA; GROOTHUYS, STAN; VA) 15 décembre 2005 (2005-12-15) revendications 1-3	1-12, 22-25
X	US 3 168 544 A (JEX VICTOR B) 2 février 1965 (1965-02-02) colonne 1, ligne 17-71	13-16
X	US 2004/158090 A1 (KRAFCZYK ROLAND ET AL) 12 août 2004 (2004-08-12) revendications 1,2	17,18

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 août 2007	17/08/2007

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Buestrich, Ralf

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2007/054691

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005087843 A	22-09-2005	EP 1742988 A1	17-01-2007
		FR 2867480 A1	16-09-2005
WO 2005118625 A	15-12-2005	EP 1602663 A1	07-12-2005
US 3168544 A	02-02-1965	AUCUN	
US 2004158090 A1	12-08-2004	AUCUN	