(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
24 octobre 2013 (24.10.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/156341 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 31/20 (2006.01) *C07C 255/04* (2006.01)
C07C 211/09 (2006.01) *C08G 69/02* (2006.01)
C07C 229/08 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
C07C 245/24 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2013/057355

(22) Date de dépôt international :
9 avril 2013 (09.04.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1253513 17 avril 2012 (17.04.2012) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)** [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITE DE ROUEN** [FR/FR]; 1 rue Thomas Becket, F-76821 Mont Saint Aignan (FR). **INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES (I.N.S.A) DE ROUEN** [FR/FR]; Avenue de l'Université, BP 08, F-76801 Saint Etienne du Rouvray Cedex (FR).

(72) Inventeurs : **LECAMP, Laurence**; 157 rue Léon Blum, F-76300 Sotteville-les-Rouen (FR). **BUREL, Fabrice**; 39 rue d'Ornay, F-76000 Rouen (FR). **KEBIR, Nasreddine**; 24 rue Desseaux, F-76100 Rouen (FR). **DESILLES, Nicolas**; 188 rue du Val Caron, F-76500 Elbeuf (FR). **REJAIBI, Majed**; Villa Urbaine, 513 rue de Paris, F-76300 Sotteville-les-Rouen (FR). **BIGOT, Sandra**; 5 rue Marie Dubocage, F-76100 Rouen (FR).

(74) Mandataire : **HIRSCH & ASSOCIES (GROUPEMENT 161)**; 58, Avenue Marceau, F-75008 Paris (FR).

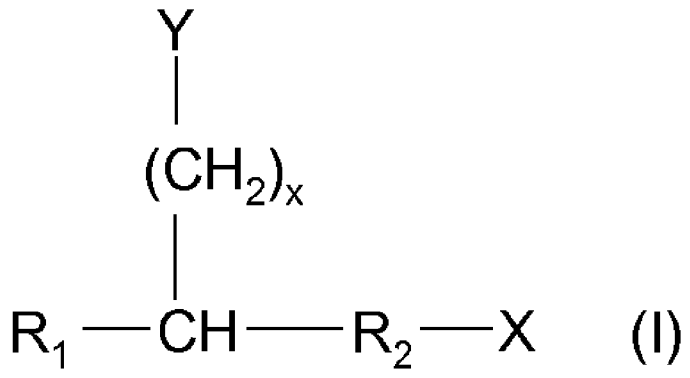
(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,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

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : NOVEL BRANCHED AND UNSATURATED COMPOUNDS FOR PRODUCING CROSS-LINKABLE POLYMERS

(54) Titre : NOUVEAUX COMPOSES RAMIFIES ET INSATURES POUR LA FABRICATION DE POLYMERES RETICULABLES



(57) Abstract : The present invention relates to novel bifunctional branched and unsaturated compounds of formula (I), obtained from fatty acids. The invention also relates to a method for preparing same and to the uses thereof, in particular as monomers in the synthesis of polymers. The invention particularly relates to compounds which have an amine, acid, nitrile, nitride and alcohol function, which are in particular produced from renewable resources, and which are particularly useful in the synthesis of polymers. The invention also relates to polymers obtained from said novel compounds, in particular polyamides, and to the use thereof for producing industrial or everyday objects.

(57) Abrégé : La présente invention

[Suite sur la page suivante]

WO 2013/156341 A1

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

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

Publiée :

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

concerne de nouveaux composés difonctionnels ramifiés et insaturés de formule (I), obtenus à partir d'acides gras. Elle a également pour objet un procédé pour leur préparation et leurs utilisations, notamment comme monomères dans la synthèse de polymères. En particulier, l'invention concerne des composés à fonctionnalité aminé, acide, nitrile, azoture et alcool, notamment issus de ressources renouvelables, particulièrement utiles dans la synthèse de polymères. L'invention a également pour objet des polymères obtenus à partir de ces nouveaux composés, notamment des polyamides, et leur utilisation pour la fabrication d'objets industriels ou de la vie courante.

NOUVEAUX COMPOSES RAMIFIES ET INSATURES POUR LA FABRICATION DE POLYMERES RETICULABLES.

Domaine de l'invention :

La présente invention concerne de nouveaux composés di-fonctionnels ramifiés et insaturés, obtenus à partir d'acides gras. Elle a également pour objet un procédé pour leur préparation et leurs utilisations, notamment comme monomères dans la synthèse de polymères. En particulier, l'invention concerne des composés à fonctionnalité amine, acide, nitrile, azoture et alcool, notamment issus de ressources renouvelables, particulièrement utiles dans la synthèse de polymères. L'invention a également pour objet des polymères obtenus à partir de ces nouveaux composés, notamment des polyamides, et leur utilisation pour la fabrication d'objets industriels ou de la vie courante.

Les polymères sont des macromolécules obtenues à partir d'une répétition de motifs identiques (homopolymères) ou différents (copolymères) pouvant conduire à des élastomères, des thermoplastiques, des élastomères thermoplastiques ou des thermodurcissables. Ils entrent dans la composition de nombreux objets industriels ou de la vie courante comme les plastiques, les équipements électriques ou électroniques ou automobiles etc.

Etat de la technique :

Les polyamides sont actuellement obtenus par polyaddition d'un lactame ou par polycondensation d'au moins un aminoacide ou d'au moins une diamine avec au moins un diacide carboxylique ou au moins un dérivé d'acide carboxylique ou en utilisant des sels de nylon. Les diamines et les aminoacides utilisés dans ces polymères sont soit linéaires soit cyclo-aliphatiques ou aromatiques. Ils conduisent donc à la formation de polyamides aliphatiques ou aromatiques linéaires ayant des températures de fusion de l'ordre de 200-300°C ou à des polyamides non cristallins mais dont le point de ramollissement reste élevé.

Une température de fusion ou de ramollissement élevée présente certains inconvénients. En effet, les polymères ayant des températures de fusion ou de ramollissement élevées ne peuvent pas, par exemple, être utilisés dans certains procédés de transformations tels que l'application en lit fluidisé, la projection électrostatique. Ils ne peuvent également pas servir pour recouvrir des supports sensibles à la chaleur, tels que le bois ou les matières plastiques.

Il est connu de diminuer la température de transition vitreuse d'un polyamide en utilisant un agent plastifiant.

L'utilisation d'un agent plastifiant présente les inconvénients suivants. Le plastifiant est un additif non lié chimiquement aux chaînes de polymère. Il a donc tendance à migrer des plastiques dans lesquels il a été incorporé vers d'autres matières, plastiques ou autres, placées en contact étroit avec le polyamide. Par ailleurs, le plastifiant peut être volatil et donc participe à la pollution de l'environnement. Ceci a un impact direct et négatif sur la santé.

Une possibilité de limiter l'usage des plastifiants consiste à diminuer la température de transition vitreuse d'un polyamide soit en jouant sur la composition du polyamide (utilisation de 2, 3, 4 ... monomères différents), soit en greffant des chaînes alkyles ou aryles sur le monomère. Parmi les monomères greffés existants et pouvant jouer ce rôle, il existe des diamines N-alkylées ou N-arylées et des lactames C-alkylés, issus du pétrole, donc des matières premières non renouvelables. Les chaines alkyles ou aryles utilisées sont soit des chaînes linéaires courtes comprenant de 1 à 4 atomes de carbone soit des chaînes cycliques telles que le méthylphényl, le cyclohexyl, le cyclohexylméthyl et le méthoxyéthyl. Il existe aussi aussi l'acide N-heptyl-11-aminoundécanoique, qui est obtenu à partir de l'acide 11-aminoundécanoique et de l'heptanal, tous deux issus de l'huile de ricin donc de ressources renouvelables. Cependant le nombre de groupements chimiques qui peut être greffé sur la fonction amine ou en position alpha, beta, gamma ou delta de la fonction carboxylique des monomères est assez limité.

Par ailleurs, il est connu de diminuer la température de fusion d'un polyamide en diminuant la masse molaire du polymère. Cependant une diminution de la masse molaire entraine aussi une perte des propriétés mécaniques des polyamides. La réticulation permet de compenser la perte de propriétés résultant de la diminution de la température de fusion. On connaît des polyamides réticulables par voie thermique comme décrit dans les documents US2011/0288258 et JP 2003/327634. Cependant, la réticulation par voie thermique présente l'inconvénient d'utiliser des additifs chimiques qui sont à l'origine d'émissions de composés organiques (COV). La réticulation par voie photochimique est une alternative de plus en plus développée en remplacement de la réticulation par voie thermique. En effet, la réticulation par voie photochimique permet de s'affranchir de l'utilisation de solvant donc de réduire les émissions polluantes et de préserver l'environnement. Les polyamides réticulables par voie photochimique sont généralement des polyamides fonctionnalisés. Les procédés de fonctionnalisation (ou greffage) consistent à introduire un composé fonctionnel dans le polymère au cours de sa polymérisation. Cependant la copolymérisation de ces composés fonctionnels est souvent difficile à contrôler et entraine des répartitions non homogènes.

Il existe donc un besoin d'obtenir des polymères ramifiés et insaturés, notamment des polyamides ramifiés et insaturés, présentant à la fois de bonnes propriétés mécaniques et une température de fusion abaissée. Il existe également un besoin d'obtenir des polymères pouvant facilement être réticulés par voie photochimique.

Un but de la présente invention est de fournir des monomères et des polymères palliant au moins partiellement les inconvénients précités.

Un premier objectif de la présente invention est l'obtention de nouveaux monomères insaturés et ramifiés permettant de modifier des propriétés du polymère dans lequel ils sont incorporés et permettant une réticulation du polymère par voie photochimique.

Cet objectif est atteint grâce à la conception et la synthèse de diamines, aminoacides, diols, diazotures et dinitriles insaturés et ramifiés comportant une chaîne alkyle située en α ou en β de la fonction amine, alcool, acide, azoture ou nitrile. Les composés selon l'invention présentent une grande variété de longueurs de chaîne hydrocarbonée qui permet avantageusement de moduler les propriétés chimiques et mécaniques des polymères dans lesquels ils sont utilisés. La présence d'insaturations dans les composés selon l'invention offre la possibilité d'établir des liaisons de réticulation entre chaînes, permettant à nouveau de moduler les propriétés mécaniques des polymères dans lesquels elles sont présentes et permettant de s'affranchir d'un procédé de fonctionnalisation difficile à maitriser.

Cet objectif est atteint grâce à la conception et la synthèse de diamines ou aminoacides insaturés et ramifiés comportant une chaîne alkyle située en α ou en β de la fonction amine qui est de classe primaire ou en α ou en β de la fonction acide. Les composés selon l'invention sont donc plus réactifs que les diamines N-alkylées de l'art antérieur qui présentent une fonction amine secondaire. Par ailleurs, les composés selon l'invention présentent une grande variété de longueurs de chaîne hydrocarbonée.

Un second objectif de la présente invention vise à la mise au point d'un nouveau procédé de synthèse de ces composés insaturés et ramifiés qui soit simple, comprenne un nombre limité d'étapes réactionnelles, soit adaptable à des matières premières d'origine renouvelable, soit industrialisable et permettent d'utiliser des réactifs dont la toxicité est faible ou limitée.

Cet objectif est atteint grâce à l'utilisation comme matière de départ d'un acide carboxylique insaturé, notamment un acide gras insaturé d'origine naturelle, comprenant soit une fonction hydroxyle soit un cycle époxy.

Un autre objectif de la présente invention vise à la mise au point de polymères, notamment de polyamides, dont les propriétés mécaniques, cristallines et thermiques peuvent être modulables.

Cet objectif est atteint grâce à l'utilisation des composés insaturés et ramifiés selon l'invention comme monomères. Les composés insaturés et ramifiés selon l'invention présentent des chaînes alkyles insaturées et ramifiées de longueur modulables. Cette diversité de structures chimiques peut donc permettre d'abaisser la température de fusion des polymères, notamment des polyamides, favorisant ainsi l'utilisation de procédés de mise en œuvre moins coûteux en énergie, ou encore d'élargir la gamme de propriétés mécaniques (souplesse) et donc de domaines d'application en jouant sur la longueur de la chaîne ramifiée ou en jouant sur la réticulation du polymère.

Le document FR-1230155 décrit un mélange de diamines ramifiées et saturées en C18 et son utilisation comme durcisseur de résines époxy. Toutefois, ce procédé utilise comme matière première une amine dont on ne connaît pas l'origine et ne permet pas l'accès à une grande variété de composés.

Le document US-4,658,066 décrit des diamines insaturés comprenant au moins deux ramifications, leur procédé de préparation ainsi que leur utilisation pour la fabrication de polyamides susceptibles d'être réticulés par voie thermique ou par voie photochimique. Des polymères photoréticulables obtenus à partir de ces diamines insaturées et multi-ramifiées sont décrits dans le document FR-2526028. Le procédé de synthèse permettant d'obtenir ces diamines insaturées et multiramifiées présente de très nombreux inconvénients :

- il utilise le 1,3-butadiène comme produit de départ, or ce composé est d'origine fossile, toxique et extrêmement dangereux à manipuler,
- il nécessite l'emploi de catalyseurs spécifiques, des composés toxiques tels que des solvants aromatiques et/ou des composés difficiles à manipuler ou à éliminer à l'issue de la synthèse,
- il comprend un grand nombre d'étapes complexes (travail sous atmosphère protectrice d'argon) qui conduisent à la formation d'un mélange d'isomère cis/trans de diamines,
- les diamines ramifiées obtenues peuvent présenter une faible réactivité en raison du fort encombrement stérique autour des fonctions diamines.

Le document US-2,309,509 décrit la préparation de plusieurs diamines ramifiées et saturées à partir de cétoacides d'acides gras.

Plusieurs documents mentionnent des acides aminés ramifiés et saturés obtenus à partir de cétoacides d'acides gras (US-2,312,967 ; US-2,283,683 ;

GB-634,172 et US-2,524,046) ainsi que leur utilisation pour la synthèse de polyamides.

Toutefois, aucun des procédés décrits dans ces documents n'a été développé industriellement.

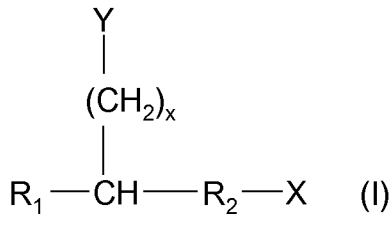
Les articles intitulés « Unsaturated PA X,20 from Renewable Resources via Metathesis and Catalytic Amidation » de Mutlu H et al Macromol. Chem. Phys., 210, 1019 (2009), « Linear Unsaturated Polyamides: Nylons 6 u18 and 18 u18 » de Bennett C et al, Macromol. Chem. Phys., 205, 2438 (2004) et « Unsaturated Polyamides from Bio-Based *Z*-octadec-9-enedioic Acid » de Pardal F et al, Macromol. Chem. Phys., 209, 64 (2008) décrivent la synthèse d'un polyamide insaturé obtenu à partir d'une huile végétale.

L'article intitulé « A new UV-curable powder coating based on a α,ω-unsaturated copolyamide 6/11/12 » de Marion N'Negue Mintsa et al, Eur. Polym. J., 45, 2043 (2009) décrit un copolyamide (6/11/12) α,ω-insaturé qui peut être réticulé par voie photochimique.

Toutefois, aucun de ces articles ne décrit un polyamide insaturé et ramifié, ni son procédé de fabrication ni sa transformation par voie photochimique. Le procédé de l'invention donne accès à de nombreux composés dont beaucoup n'ont jamais été décrits dans l'art antérieur, notamment des composés diamine, aminoacide, dialcool, diazoture et dinitrile, et permet d'accéder à une gamme variée de composés de fonctionnalités diverses. Ainsi, il donne accès à une grande variété de monomères et composés réticulants utilisables dans la synthèse de polymères et permet donc la production de polymères ayant des propriétés, notamment des propriétés mécaniques, cristallines et thermiques, variées, modulables.

Résumé de l'invention

Un premier objet de l'invention concerne des composés de formule (I) représentés ci-dessous :



(I)

dans laquelle :

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

x=0 ou x=1,

$3 \leq n \leq 10$,

$6 \leq p \leq 13$,

Y est choisi parmi le groupe formé par NH_2, N_3, OH, CN,

X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2, CH_2-OH, CH_2-CN, CH_2-N_3 et COOH et

- lorsque Y est NH_2 alors x=0 ou x=1 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2, COOH,
- lorsque Y est N_3 alors x=0 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-N_3, CH_2-CN,
- lorsque Y est CN alors x= 0 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-CN, CH_2-N_3,
- lorsque Y est OH alors x=0 et X représente CH_2-OH.

Selon un mode de mise en œuvre de l'invention, dans les composés de formule (I) :

- Y=OH, x=0 et X= CH_2-OH, ou
- Y=NH_2, x=0 ou x=1 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2 et COOH, ou
- Y= CN, x=0 et X=CH_2-CN,
- Y= N_3, x=0 et X = CH_2-N_3.

Dans une variante de l'invention, dans les composés de formule (I), $16 \leq n+p \leq 18$.

Dans une variante de l'invention, dans les composés de formules (I), (R_1/R_2) sont choisi parmi :

- (CH_3–$(CH_2)_5$– / –CH_2–CH=CH–$(CH_2)_7$–);
- (CH_3–$(CH_2)_4$– / –CH=CH–CH=CH–$(CH_2)_7$–);
- (CH_3–$(CH_2)_2$–/ –CH_2–CH=CH–CH_2–CH=CH–$(CH_2)_7$–);
- (CH_3–CH_2–CH=CH–$(CH_2)_2$– / CH_2–CH=CH–$(CH_2)_7$–);
- (CH_3–$(CH_2)_4$–CH=CH–$(CH_2)_2$– / –$(CH_2)_7$–);
- (CH_3–$(CH_2)_4$–CH=CH–CH=CH– / –$(CH_2)_7$–);
- (CH_3–$(CH_2)_5$– / –CH_2–CH=CH–$(CH_2)_9$–);
- (CH_3–CH_2–CH=CH–$(CH_2)_2$– /–CH_2–CH=CH–$(CH_2)_9$–);
- (CH_2=CH–$(CH_2)_4$–C≡C–C≡C– / –$(CH_2)_6$–);
- (CH_3–$(CH_2)_5$–C≡C–C≡C– / –$(CH_2)_6$–);
- (CH_2=CH–$(CH_2)_2$–CH=CH–C≡C–C≡C– / –$(CH_2)_6$–);

- $(CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH_2– / –(CH_2)_8–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH_2–CH_2– / –(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_4– / –(CH_2)_2–CH=CH–(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_5– / –CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_4– / –(CH_2)_2–CH=CH–(CH_2)_9–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_5– / –CH_2–CH=CH–(CH_2)_9–)$.

Dans une variante de l'invention, les composés tels que définis ci-dessus peuvent être obtenus à partir d'un acide gras insaturé comprenant soit une fonction hydroxyle, soit un cycle époxy.

Dans une variante de l'invention, l'acide gras insaturé est issu d'une matière première renouvelable telle qu'une matière d'origine animale ou une matière d'origine végétale.

Dans une variante de l'invention, l'acide gras insaturé, notamment issu d'une matière première renouvelable, est choisi parmi le groupe formé par l'acide vernolique C18 :1 (9Z, 12,13-O), l'acide ricinoléïque C18 :1 ω-9 (9Z,12-OH), l'acide strophantus C18 :1 (12Z, 9-OH), l'acide lesquérolique C20 :1 (11Z, 14-OH), l'acide coronarique C18 :1 (12Z, 9,10-O), l'acide alchornique C20 :1 (11Z, 14,15-O), l'acide coriolique C18 :2 (9Z, 11^E, 13-OH), l'acide avénoléïque C18 :2 (9Z, 12Z, 15-OH), l'acide densipolique C18 :2 (9Z, 15Z, 12-OH), l'acide β-dimorphécolique C18 :2 (10^E, 12^E, 9-OH), l'acide α-dimorphécolique C18 :2 (10^E, 12Z, 9-OH), l'acide auricolique C20 :2 (11Z, 17Z, 14-OH), l'acide isanolique C18 :1 (17, 8-OH).

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'un composé de formule (Ia) comprenant au moins une étape de réduction d'au moins un composé de formule (Ib) selon le schéma suivant :



dans lequel :

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

x=0 ou x=1,

$3 \leq n \leq 10$,

$6 \leq p \leq 13$,

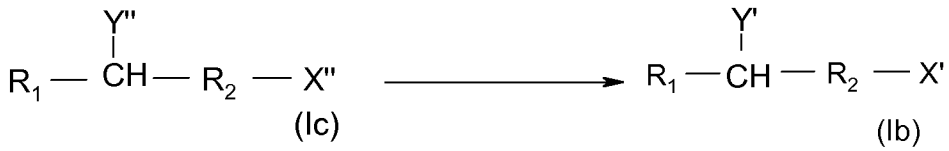
X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2 et COOH , et

Y' est choisi parmi le groupe formé par N_3 ou CN,

X' est choisi parmi le groupe formé par CH_2-N_3, CH_2-CN, COOH et

- lorsque x=0 alors Y'=N_3,
- lorsque x=1 alors Y'=CN,
- lorsque X= COOH alors X'= COOH,
- lorsque X= CH_2-CH_2-NH_2 alors X'= CH_2-CN,
- lorsque X= CH_2-NH_2 alors X'= CH_2-N_3.

Selon un mode de mise en œuvre, le procédé comprend en outre au moins une étape de préparation d'au moins un composé de formule (Ib) à partir d'au moins un composé (Ic) selon le schéma suivant :



avec

X' est choisi parmi le groupe formé par CH_2-N_3, COOH et CH_2-CN,

Y' est choisi parmi le groupe formé par N_3, CN,

X'' est choisi parmi le groupe formé par CH_2-O-SO_2-CH_3, CH_2-CN, COOH,

Y'' est choisi parmi le groupe formé par –O-SO_2-CH_3, OH, CN ; et

- lorsque Y'=N_3 et X'=CH_2-N_3 alors Y''= -O-SO_2-CH_3 et X''= CH_2-O-SO_2-CH_3,
- lorsque Y'= N_3 et X'= CH_2-CN alors Y''= -O-SO_2-CH_3 et X''= CH_2-O-SO_2-CH_3 ou X''= CH_2-CN ,
- lorsque Y'=N_3 et X'=COOH alors Y''= -O-SO_2-CH_3 ou Y''= -OH et X''=COOH ,
- lorsque Y'=CN et X'= CH_2-N_3 alors Y''= CN et X''= CH_2-O-SO_2-CH_3,
- lorsque Y'=CN et X'= CH_2-CN alors Y''= -O-SO_2-CH_3 et X''= CH_2-O-SO_2-CH_3.

Selon un mode de mise en œuvre, le procédé de préparation d'un composé de formule (Id) comprend au moins une étape de réduction d'une fonction ester ou acide carboxylique en fonction alcool selon le schéma suivant :



(Ie) (Id)

dans lequel :

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

x=0 ou x=1,

$3 \leq n \leq 10$,

$6 \leq p \leq 13$,

R_3 représente H ou un groupement alkyle en C1-C12.

Selon un mode de mise en œuvre, le procédé de synthèse des composés tels que définis ci-dessus peut utiliser comme produit de départ au moins acide gras insaturé comprenant soit une fonction hydroxyle, soit un cycle époxy.

Selon un mode de mise en œuvre du procédé, l'acide gras insaturé est issu d'une matière première renouvelable telle qu'une matière d'origine animale ou une matière d'origine végétale.

Selon un mode de mise en oeuvre du procédé, l'acide gras insaturé, notamment issu d'une matière première renouvelable, est choisi parmi le groupe formé par l'acide vernolique C18 :1 (9Z, 12,13-O), l'acide ricinoléïque C18 :1 ω-9 (9Z,12-OH), l'acide strophantus C18 :1 (12Z, 9-OH), l'acide lesquérolique C20 :1 (11Z, 14-OH), l'acide coronarique C18 :1 (12Z, 9,10-O), l'acide alchornique C20 :1 (11Z, 14,15-O), l'acide coriolique C18 :2 (9Z, 11^E, 13-OH), l'acide avénoléïque C18 :2 (9Z, 12Z, 15-OH), l'acide densipolique C18 :2 (9Z, 15Z, 12-OH), l'acide β-dimorphécolique C18 :2 (10^E, 12^E, 9-OH), l'acide α-dimorphécolique C18 :2 (10^E, 12Z, 9-OH), l'acide auricolique C20 :2 (11Z, 17Z, 14-OH), l'acide isanolique C18 :1 (17, 8-OH).

Un autre objet de l'invention concerne un polymère préparé à partir d'au moins un monomère choisi par les composés de formule (I) tel que décrits précédemment et dans lequel :

- Y=OH, x=0 et X= CH_2-OH, ou
- Y=NH_2, x=0 ou x=1 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2 et COOH, ou

- Y= CN, x=0 et X=CH_2-CN,
- Y= N_3 , x=0 et X = CH_2-N_3.

Selon un mode de mise en œuvre de l'invention, l'invention concerne un polymère résultant de la condensation :

- d'au moins un monomère de formule (I) avec x= 0 ou x=1, Y= NH_2 et X=COOH,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0 ou x=1, Y=NH_2 et X=CH_2-NH_2 ou X= CH_2-CH_2-NH_2 et au moins un monomère diacide,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0 ou x=1, Y=NH_2 et X=CH_2-NH_2 ou X= CH_2-CH_2-NH_2 et d'au moins un monomère diisocyanate,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0, Y=OH et X=CH_2-OH et d'au moins un monomère diacide,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0, Y=OH et X=CH_2-OH et d'au moins un monomère diisocyanate,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0, Y=CN et X=CH_2-CN et d'au moins un monomère diamine,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0, Y=CN et X=CH_2-CN et d'au moins un monomère diol,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0, Y=N_3 et X= CH_2-N_3 avec au moins un monomère dialcyne.

Selon un autre mode de mise en œuvre, l'invention concerne un polymère réticulé obtenu par traitement photochimique, en particulier par traitement ultraviolet d'au moins un polymère décrit ci-dessus.

Selon un autre mode de mise en œuvre l'invention concerne une composition photoréticulable comprenant au moins un polymère tel que décrit ci-dessus et au moins un amorceur.

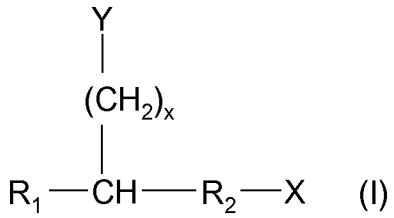
Selon un autre mode de mise en œuvre, l'invention concerne une composition de résine comportant au moins un polymère et au moins un agent réticulant choisi parmi les composés de formule (I) tels que décrits précédemment et dans lesquels :

- Y=OH, x=0 et X= CH_2-OH, ou
- Y=NH_2, x=0 ou x=1 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2 et COOH, ou
- Y= CN, x=0 et X=CH_2-CN,
- Y= N_3, x=0 et X = CH_2-N_3.

Description détaillée.

□ Les composés de l'invention :

Un premier objet de l'invention vise des composés de formule (I) représentés ci-dessous :



(I)

dans laquelle :

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

x=0 ou x=1,

$3 \leq n \leq 10$,

$6 \leq p \leq 13$,

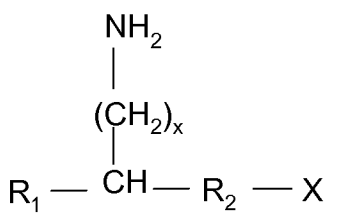
Y est choisi parmi le groupe formé par NH_2, N_3, OH, CN,

X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2, CH_2-OH, CH_2-CN, CH_2-N_3, COOH et

- lorsque Y est NH_2 alors x=0 ou x=1 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2, COOH,
- lorsque Y est N_3 alors x=0 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-N_3, CH_2-CN, COOH,
- lorsque Y est CN alors x=0 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-CN, CH_2-N_3,
- lorsque Y est OH alors x=0 et X représente CH_2-OH.

Par groupement hydrocarboné, on entend au sens de la présente invention un groupement alkyle, alcényle ou alcynyle.

Parmi les composés de formule (I), les composés répondant à la formule (Ia) font partie des préférés :



(Ia)

avec :

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

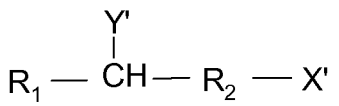
x=0 ou x=1,

$3 \leq n \leq 10$,

$6 \leq p \leq 13$,

X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2 et COOH .

Parmi les composés de formule (I), les composés répondant à la formule (Ib) font partie des préférés :



(Ib)

avec :

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

$3 \leq n \leq 10$,

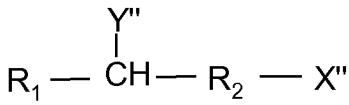
$6 \leq p \leq 13$,

Y' est choisi parmi le groupe formé N_3 ou CN,

X' est choisi parmi le groupe formé par CH_2-N_3, CH_2-CN, COOH.

Selon cette variante, de façon préférentielle Y' représente N_3.

Les composés répondant à la formule (Ic) ci-dessous présentent un intérêt particulier car ce sont des intermédiaires pour la synthèse des composés (I) préférés :



(Ic)

avec :

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

$3 \leq n \leq 10$,

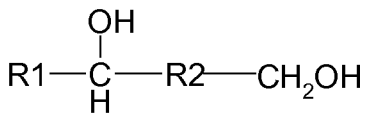
$6 \leq p \leq 13$,

X'' est choisi parmi le groupe formé par $-CH_2-O-SO_2-CH_3$, $-CH_2-CN$; -COOH

Y'' est choisi parmi le groupe formé par $CH_2-O-SO_2-CH_3$, OH, CN ;

- lorsque Y''= $O-SO_2-CH_3$, alors X''= $CH_2-O-SO_2-CH_3$ ou X''= $-CH_2-CN$ ou X''= COOH,
- lorsque Y''= OH, alors X''= COOH,
- lorsque Y''= CN, alors X''= $CH_2-O-SO_2-CH_3$.

Parmi les composés de formule (I), les composés répondant à la formule (Id) font partie des préférés :



(Id)

avec

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

$3 \leq n \leq 10$,

$6 \leq p \leq 13$,

Dans les formules explicitées ci-dessus, les variables R_1, R_2, x, ont, sauf indication contraire, le même sens que dans la formule (I).

Les composés de formule (I) préférés sont ceux qui vérifient :

- Y=OH, x=0 et X= CH_2-OH, ou
- Y=NH_2, x=0 ou x=1 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, $CH_2-CH_2-NH_2$ et COOH ou
- Y= CN, x=0 et X=CH_2-CN,
- Y= N_3, x=0 et X = CH_2-N_3.

En effet, ces composés permettent de préparer des polymères, soit par autocondensation, soit par condensation sur un autre monomère comme cela sera exposé ci-dessous.

Suivant un mode de réalisation préféré, les composés (I), en particulier chacune de ses variantes (Ia), (Ib), (Ic) et (Id) vérifient une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, prises séparément ou en combinaison.

- $3 \leq n \leq 10$, de préférence n= 3, 5, 6, 8, 9 ou 10.
- $6 \leq p \leq 13$, de préférence p= 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13.
- $16 \leq n+p \leq 18$,
- de manière préférée (n, p) représente : (6,10), (5,11), (3,13), (9,7), (6,12), (10,6), (8, 8), (5,13), ou (6,12),

Dans un mode de réalisation, la chaîne R_1 est saturée. De manière préférée, selon cette variante, R_1 est choisi parmi le groupe formé par $CH_3–(CH_2)_2–$, $CH_3–(CH_2)_4–$, $CH_3–(CH_2)_5–$.

Dans un autre mode de réalisation, la chaîne R_1 comprend au moins une insaturation. Dans une variante préférée, la chaîne R_1 comprend au moins une double-liaison carbone-carbone ou une triple liaison carbone-carbone ou éventuellement un mélange de doubles et de triples liaisons lorsque la chaîne R_1 comprend plusieurs insaturations.

Préférentiellement, selon cette variante, la chaîne R_1 est choisie parmi le groupe formé par $CH_3–CH_2–CH=CH–(CH_2)_2–$, $CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–(CH_2)_2–$, $CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH=CH–$, $CH_3–CH_2–CH=CH=CH_2–CH_2–$, $CH_2=CH–(CH_2)_4–C\equiv C–C\equiv C–$, $CH_3–(CH_2)_5–C\equiv C–C\equiv C–$, $CH_2=CH–(CH_2)_2–CH=CH–C\equiv C–C\equiv C–$, $CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH_2–$; $CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH_2–CH_2–$.

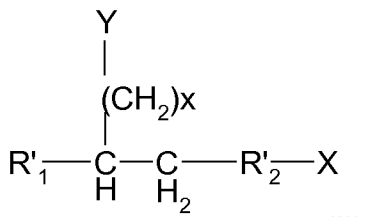
Dans un mode de réalisation, la chaîne R_2 est saturée. Selon ce mode de réalisation, de manière préférée, la chaîne R_2 est choisie parmi le groupe formé par $–(CH_2)_6–$, $–(CH_2)_7–$, $–(CH_2)_8–$.

Dans un autre mode de réalisation, la chaîne R_2 comprend au moins une insaturation. Préférentiellement, l'insaturation est située en position alpha, beta ou gamma du carbone portant les fonctions $–(CH_2)_x$-Y et R_1 avec R_1, R_2 et x tels que définis ci-dessus. De manière préférée, l'insaturation est une double-liaison carbone-carbone. Selon cette variante, de manière encore plus préférée, la chaîne R_2 est choisie parmi le groupe formé par $–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–$; $–CH=CH–CH=CH–(CH_2)_7–$; $–CH_2–CH=CH–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–$; $–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–$, $–CH_2–CH=CH–(CH_2)_9–$; $–(CH_2)_2–CH=CH–(CH_2)_7–$; $–(CH_2)_2–CH=CH–(CH_2)_9–$.

Dans une autre variante de l'invention, les combinaisons spécifiques (R_1/R_2) préférées sont les suivantes :

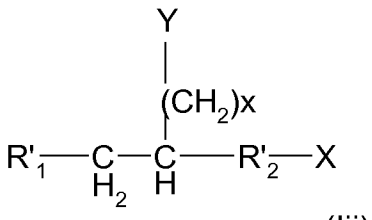
- $(CH_3–(CH_2)_5–$ / $–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_4–$ / $–CH=CH–CH=CH–(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_2–$/ $–CH_2–CH=CH–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–CH_2–CH=CH–(CH_2)_2–$ / $CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–(CH_2)_2–$ / $–(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH=CH–$ / $–(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_5–$ / $–CH_2–CH=CH–(CH_2)_9–)$;
- $(CH_3–CH_2–CH=CH–(CH_2)_2–$ /$–CH_2–CH=CH–(CH_2)_9–)$;
- $(CH_2=CH–(CH_2)_4–C\equiv C–C\equiv C–$ / $–(CH_2)_6–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_5–C\equiv C–C\equiv C–$ / $–(CH_2)_6–)$;
- $(CH_2=CH–(CH_2)_2–CH=CH–C\equiv C–C\equiv C–$ / $–(CH_2)_6–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH_2–$ / $–(CH_2)_8–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_4–CH=CH–CH_2–CH_2–$ / $–(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_4–$ / $–(CH_2)_2–CH=CH–(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_5–$ / $–CH_2–CH=CH–(CH_2)_7–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_4–$ / $–(CH_2)_2–CH=CH–(CH_2)_9–)$;
- $(CH_3–(CH_2)_5–$ / $–CH_2–CH=CH–(CH_2)_9–)$.

Selon une variante de l'invention qui sera explicitée ci-dessous, les composés (I) peuvent être obtenus sous forme de mélanges (Ii) et (Iii) :



(Ii)

+



(Iii)

dans lesquels soit R'_1 représente R_1 et CH_2-R'_2 représente R_2 ou CH_2-R'_1 représente R_1 et R'_2 représente R_2.

Cette variante concerne toutes les formules préférées (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) qui ont été décrites ci-dessus. Les mélanges (Ii) et (Iii) sont obtenus en quantités sensiblement équimolaires de (Ii) et (Iii).

Les composés de l'invention présentent l'avantage, par rapport aux composés de l'art antérieur d'avoir au moins une ramification et au moins une insaturation. En effet, les composés de l'invention (I) présentent une chaîne principale difonctionnelle représentée par $Y\text{-}(CH_2)_x\text{-}CH\text{-}R_2\text{-}X$ et une chaîne latérale représentée par R_1 (ou ramification) et au moins une insaturation soit dans la chaîne principale R_2 et/ou soit dans la chaîne latérale R_1.

Les composés de l'invention comprennent, avantageusement, une chaîne latérale de longueur variable et modulable (de 3 à 10 atomes de carbone).

Par ailleurs dans le cas où $Y=NH_2$, les composés de l'invention comportent des chaînes alkyles situées en alpha ou en béta de la fonction $Y=NH_2$; ces composés sont donc des amines de classe primaire, et donc sont avantageusement plus réactives que la fonction amine secondaire présente dans les diamines N-substituées de l'art antérieur.

La diversité des structures chimiques des composés selon l'invention permet avantageusement le développement d'un panel large de produits, notamment dans le domaine des polymères et plus particulièrement dans le domaine des polyamides. En effet, les composés de formule (A) peuvent servir de monomères pour la synthèse de polymères. La présence d'au moins une insaturation soit dans la chaîne principale et/ou soit dans la chaîne latérale offre la possibilité de réticulation entre chaînes de polymères permettant ainsi de moduler les propriétés mécaniques des polymères dans lesquels les composés de formule A sont présents.

De plus, la présence d'une ramification de longueur variable dans les composés de formule (A) permet avantageusement de jouer sur la cristallinité des polymères constitués de ces composés et de modifier notamment leurs propriétés thermiques. Ainsi, par exemple, des polyamides ramifiés présentent des températures de fusion qui peuvent être très inférieures à leurs équivalents linéaires de l'art antérieur. Ceci permet d'envisager des procédés de mise en œuvre de ces polyamides ramifiés à basse température, ce qui n'est pas possible actuellement du fait des températures de fusion généralement élevées des polyamides présents sur le marché qui limitent leur application sur des supports sensibles aux hautes températures (matières plastiques, bois …).

□ Les procédés de préparation des composés de l'invention :

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I) qui est exposé ci-dessous dans ses différentes variantes.

Dans tous les schémas exposés ci-dessous, sauf indication contraire, les variables R_1, R_2, x, X, Y ont la même définition que dans la formule (I). Lorsque l'une ou plusieurs de ces variables a un sens plus limité celui-ci est alors indiqué en lien avec le schéma concerné.

Préparation des composés de formule (I) avec $Y=NH_2$:

Selon l'invention, lorsque $Y=NH_2$, les composés (I) sont représentés par la formule (Ia). Selon cette variante, le procédé de l'invention se caractérise notamment en ce qu'il comprend au moins une étape de réduction d'un composé de formule (Ib) suivant le schéma 1 ci-dessous :



Schéma 1

X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2 et COOH et

Y' est choisi parmi le groupe formé par N_3 ou CN,

X' est choisi parmi le groupe formé CH_2-N_3, CH_2-CN, COOH et

- lorsque x=0 alors Y'=N_3,
- lorsque x=1 alors Y'=CN,
- lorsque X= COOH alors X'= COOH,
- lorsque X= CH_2-CH_2-NH_2 alors X'= CH_2-CN,
- lorsque X= CH_2-NH_2 alors X'= CH_2-N_3.

En effet par réduction des fonctions nitrile et azoture des composés (Ib), on obtient des fonctions amines. Cette étape s'effectue selon des moyens bien connus de l'homme du métier. Par exemple on peut utiliser un traitement par $LiAlH_4$ dans du diéthyléther anhydre à température ambiante et sous agitation.

Les composés répondant à la formule (Ib) peuvent être obtenus par différentes voies de synthèse.

Préparation des composés de formule (I) avec Y=N_3 :

Dans une variante du procédé, le composé de formule (Ib) est obtenu directement par transformation de la fonction alcool d'un acide gras de formule (Ie) en une fonction azoture selon le schéma 2 ci-dessous :

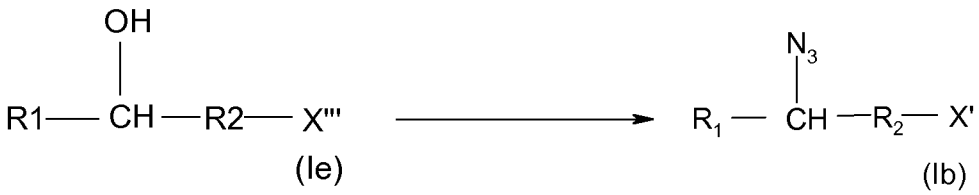


Schéma 2

avec :

X' représente un groupement choisi parmi CH_2N_3 et COOH,

X''' représente un groupement choisi parmi OH et COOH.

Cette étape s'effectue selon des moyens bien connus de l'homme du métier. Notamment, on peut utiliser un traitement par un azoture de diphénylphosphoryle en présence de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène.

Selon une autre variante, lorsque Y représente N_3 dans la formule (I), le composé (Ib) peut être obtenu par un procédé comportant au moins une étape de transformation d'un mésyle en azoture par des moyens bien connus de l'homme du métier, notamment par traitement par NaN_3 suivant le schéma 3 ci-dessous :

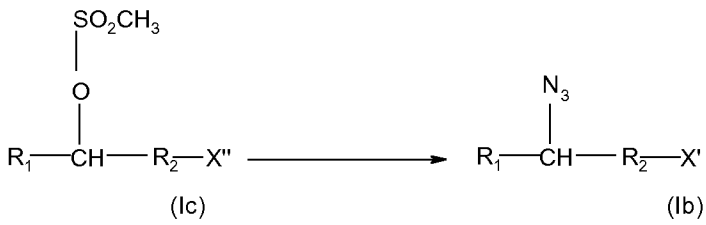


Schéma 3

avec :

X' est choisi parmi le groupe formé par COOH ou CH_2-CN,

- lorsque X'=CH_2-N_3 alors X''=CH_2-O-SO_2-CH_3,
- lorsque X'= CH_2-CN alors X''=CH_2-CN,
- lorsque X'=COOH alors X''=COOH.

Cette étape s'effectue selon des moyens bien connus de l'homme du métier. Notamment, on peut utiliser un traitement par NaN_3 sous agitation avec chauffage du milieu réactionnel.

Préparation des composés de formule (I) avec Y=CN :

Lorsque Y représente CN dans la formule (I), le composé (I) est obtenu par un procédé comportant au moins une étape de transformation d'un mésyle en nitrile par des moyens bien connus de l'homme du métier, notamment par traitement par KCN suivant le schéma 4 ci-dessous :



Schéma 4

Dans ce schéma :

- lorsque X' représente COOH, X'' représente COOH,
- lorsque X' représente CH_2-CN, X'' représente CH_2-CN ou CH_2-OSO_2CH_3,
- lorsque X' représente N_3, X'' représente N_3.

Préparation des composés de formule (Ic) avec Y''= O-SO_2-CH_3 :

Dans un mode de réalisation préféré, le composé (Ic) comprenant un groupement Y''=OSO_2CH_3 peut être obtenu à partir de l'alcool correspondant (Id) par des moyens bien connus de l'homme du métier, notamment par traitement par un halogénure de mésyle, en particulier par le chlorure de mésyle, suivant le schéma 5 ci-dessous :

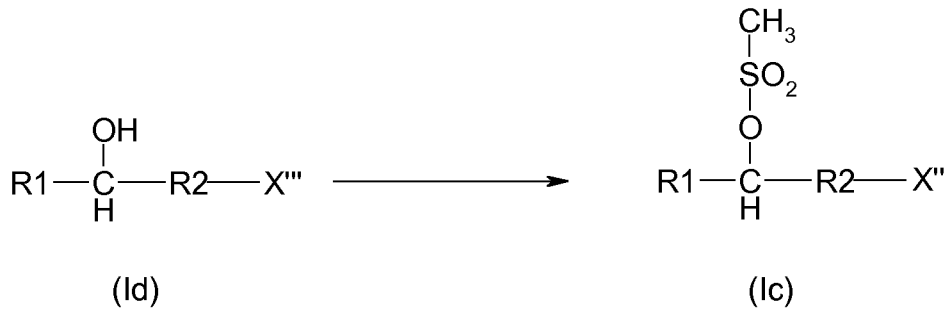


Schéma 5

dans lequel :

X'' représente un groupement choisi parmi COOH et CH_2-O-SO_2-CH_3,

- lorsque X''=COOH alors X'''=COOH et
- lorsque X''=CH_2-O-SO_2-CH_3 alors X'''=CH_2-OH .

Préparation des composés de formule (I) avec X=CH_2OH etY= OH :

Dans un mode de réalisation préféré, le procédé comprend en outre au moins une étape de préparation d'au moins un composé de formule (I) avec X=CH_2OH et Y= OH à partir d'au moins un composé (Ie) par réduction d'au moins une fonction ester ou acide carboxylique $COOR_3$ en fonction alcool selon le schéma suivant

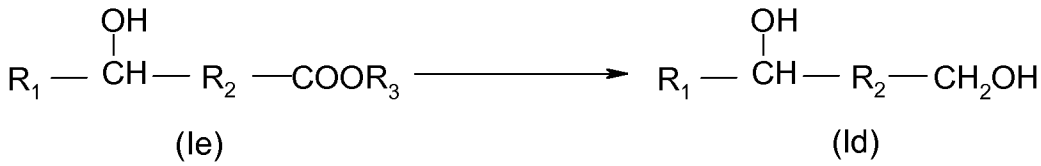


Schéma 6

R_3 représente H ou un groupement alkyle en C1-C12.

Préparation des composés de formule (Ie)

Le composé (Ie) peut être un acide gras ou un ester d'un tel acide. Dans le cas d'un ester, il peut être obtenu à partir de l'acide correspondant par des moyens bien connus de l'homme du métier.

Selon une variante, on peut également utiliser comme produit de départ un acide gras époxydé, comme l'acide vernolique C18 :1 (9Z, 12,13-O), l'acide coronarique C18 :1 (12Z, 9,10-O), l'acide alchornique C20 :1 (11Z, 14,15-O). Ces acides aminés présentent la particularité de comporter un cycle époxy qui peut être ouvert pour donner un mélange de deux acides gras hydroxylés suivant le schéma 7 ci-dessous qui illustre le cas particulier de l'acide vernolique.

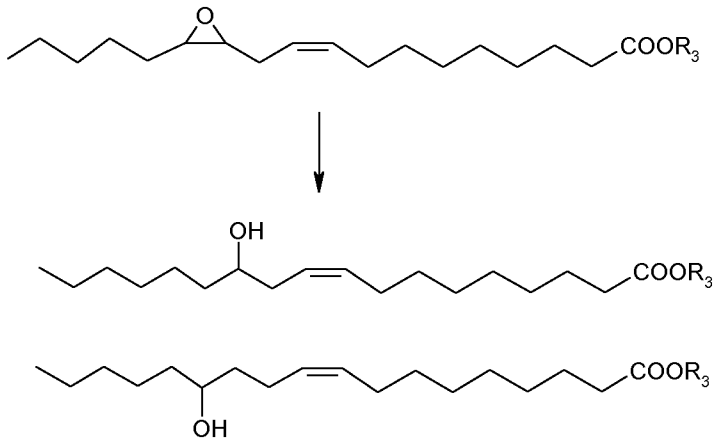
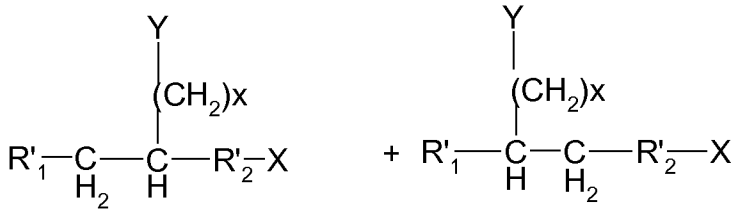


Schéma 7

Selon ce schéma, le groupement époxyde est réduit, par exemple par traitement avec un hydrure tel que du tétrahydroborate de sodium pour conduire à deux alcools qui ne diffèrent que par la position de la fonction hydroxyle. Tous les acides gras naturellement porteurs d'une fonction époxyde sont susceptibles de conduire à de tels mélanges.

L'invention concerne donc les mélanges de composés (Ii) et (Iii) répondant à la formule (I), dans lesquels X, Y, x ont la même signification que dans la formule (I), soit R'_1 représente R_1 et CH_2-R'_2 représente R_2 ou CH_2-R'_1 représente R_1 et R'_2 représente R_2 et la molécule R'_1-époxy-R'_2-COOH est un acide gras naturellement époxydé figurant dans la liste qui a été donné ci-dessus, R_3 représente H ou un groupement alkyle en C1-C12. Dans ces mélanges, les composés (Ii) et (Iii) sont sensiblement présents en quantités molaires équivalentes.



Produit de départ des procédés :

Le produit de départ de la synthèse des composés de formule (Ia) et des produits intermédiaires (Ib), (Ic), (Id), (Ie), donc de l'ensemble des composés de formule (I) est un acide gras insaturé ou un ester d'acide gras insaturé comprenant soit une fonction hydroxyle, soit un cycle époxy. Par la suite, le terme « acide gras » définit un acide gras soit sous sa forme acide carboxylique, soit sous sa forme de sel, soit sous sa forme d'ester.

L'acide gras peut être monoinsaturé ou polyinsaturé, de configuration cis ou trans. L'insaturation peut être une double liaison carbone-carbone ou une triple liaison carbone-carbone. Lorsqu'on utilise un acide gras polyinsaturé, les insaturations peuvent être une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone ou une ou plusieurs triples liaisons carbone-carbone ou un mélange de doubles liaisons ou triples liaisons carbone-carbone. La position variable de la fonction hydroxyle ou du cycle époxy sur la chaîne hydrocarbonée de l'acide gras permet d'obtenir des composés de formule (I) dont la longueur de la ramification varie. Tous les acides gras insaturés comprenant soit une fonction hydroxyle, soit un cycle époxy conviennent à l'exception de ceux où

- la fonction hydroxyle est située à l'extrémité de la chaîne hydrocarbonée opposée à l'extrémité portant la fonction acide ou ester, sur le dernier atome de carbone de la chaîne hydrocarbonée ;
- le cycle époxy est situé à l'extrémité de la chaîne hydrocarbonée opposée à l'extrémité portant la fonction acide ou ester, sur le dernier atome de carbone et l'avant dernier atome de carbone de la chaîne hydrocarbonée

Parmi les acides gras monoinsaturés utilisables comme produit de départ, on peut citer : l'acide vernolique C18 :1 (9Z, 12,13-O), l'acide ricinoléïque C18 :1 (9Z,12-OH), l'acide strophantus C18 :1 (12Z, 9-OH), l'acide lesquérolique C20 :1 (11Z, 14-OH), l'acide coronarique C18 :1 (12Z, 9,10-O), l'acide alchornique C20 :1 (11Z, 14,15-O). Ces derniers sont tous des acides gras de configuration cis.

Parmi les acides gras polyinsaturés utilisables comme produit de départ, on peut citer : l'acide coriolique C18 :2 (9Z, 11^E, 13-OH), l'acide avénoléïque C18 :2 (9Z, 12Z, 15-OH), l'acide densipolique C18 :2 (9Z, 15Z, 12-OH), l'acide β-dimorphécolique C18 :2 (10^E, 12^E, 9-OH), l'acide α-dimorphécolique C18 :2 (10^E, 12Z, 9-OH), l'acide auricolique C20 :2 (11Z, 17Z, 14-OH), l'acide isanolique C18 :1 (17, 8-OH).

Selon une variante, on peut également utiliser comme produits de départ un acide gras époxydé, comme l'acide vernolique C18 :1 (9Z, 12,13-O), l'acide coronarique C18 :1 (12Z, 9,10-O), l'acide alchornique C20 :1 (11Z, 14,15-O). Ces acides gras présentent la particularité de comporter un cycle époxy qui peut être ouvert pour donner un mélange de deux acides gras hydroxylés.

Les acides gras issus des matières premières renouvelables et utilisés préférentiellement comme produit de départ sont choisis parmi le groupe formé par : l'acide vernolique C18 :1 (9Z, 12,13-O), l'acide ricinoléïque C18 :1 ω-9 (9Z,12-OH), l'acide strophantus C18 :1 (12Z, 9-OH), l'acide lesquérolique C20 :1 (11Z, 14-OH), l'acide coronarique C18 :1 (12Z, 9,10-O), l'acide alchornique C20 :1 (11Z, 14,15-O), l'acide coriolique C18 :2 (9Z, 11^E, 13-OH), l'acide avénoléïque C18 :2

(9Z, 12Z, 15-OH), l'acide densipolique C18 :2 (9Z, 15Z, 12-OH), l'acide β-dimorphécolique C18 :2 (10^E, 12^E, 9-OH), l'acide α-dimorphécolique C18 :2 (10^E, 12Z, 9-OH), l'acide auricolique C20 :2 (11Z, 17Z, 14-OH), l'acide isanolique C18 :1 (17, 8-OH).

L'invention a encore pour objet un procédé d'obtention d'un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus qui utilise comme produit de départ au moins un acide gras figurant dans les listes données ci-dessus.

Les acides gras mono- ou polyinsaturés portant soit une fonction hydroxyle soit un cycle époxy sont disponibles auprès des fournisseurs notamment auprès des fournisseurs suivants : TCI Fine Chemicals, Aldrich, AAA Chemicals, 3B Scientific Corporation, 1K Scientific Co…

Avantageusement, le procédé de synthèse selon l'invention peut donc être mis en œuvre à partir d'acides gras qui peuvent être obtenus et qui sont disponibles à partir de matières premières naturelles d'origine végétale ou d'origine animale, y compris les algues, donc à partir des matières premières renouvelables. De telles matières premières permettant l'extraction d'acides gras sont notamment disponibles auprès des sociétés suivantes : Olvea, Novance, Chempri Oleochemicals, Chempri Oleochemicals…

Des procédés pour leur obtention sont décrits dans : Bokeno [Isano] oil. I. The fat acids of the oil and their separation, Kaufmann H.P., Herminghaus H., Fette und Seifen, 53, 537 (1951); Geranium sanguineum (Geraniaceae) seed oil: A new source of petroselinic and vernolic acid, Tsevegsuren N., Aitzetmuller K., Vosmann K., Lipids, 39(6), 571 (2004) ; et dans le document WO 2011/143753.

Le procédé de synthèse selon l'invention a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre car il utilise un nombre restreint d'étapes de transformation. Il permet également d'obtenir des rendements suffisants notamment pour une mise en œuvre industrielle.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention fait appel à l'utilisation de matières premières d'origines naturelles renouvelables, c'est-à-dire de matières premières d'origine non fossile. Par matière fossile, on entend les matières issues, notamment du pétrole, du charbon et du gaz. Par « matières premières d'origines naturelles renouvelables » ou par « matières premières renouvelables », on entend au sens de la présente invention, une matière première renouvelable qui est une ressource naturelle, animale ou végétale, dont le stock peut se reconstituer sur une période courte à l'échelle humaine. Il faut en particulier que ce stock puisse se renouveler aussi vite qu'il est consommé.

Ainsi les acides gras mono ou polyinsaturés d'origine naturelle renouvelable sont issus des huiles végétales extraites de diverses plantes telles que le

tournesol, le colza, le ricin, le lesquerella, le vernonia, l'ougokea, le dimorphoteca, le strophantus, l'olive, le soja, le palmier, la coriandre, le céleri, l'aneth, la carotte, le fenouil, le Limnanthes Alba (meadowfoam), l'avocat, l'argousier, le carthame et la caméline. Ils peuvent aussi être issus également du monde animal terrestre ou marin, et dans ce dernier cas, aussi bien sous forme de poissons, de mammifères que d'algues. Il s'agit en général de graisses provenant de ruminants, de poissons comme la morue, ou de mammifères marins comme les baleines ou les dauphins.

Les matières premières renouvelables contiennent du carbone 14 noté ^{14}C, contrairement aux matériaux issus de matières fossiles. Les matériaux contenant du carbone tirés d'organismes vivants, animaux ou végétaux, sont constitués d'un mélange de 3 isotopes : ^{12}C (représentant environ 98,892 %), ^{13}C (représentant environ 1,108 %) et ^{14}C (présent à l'état de traces : $1{,}2.10^{-10}$ %). Dans un organisme vivant, le rapport $^{14}C/^{12}C$ est maintenu constant par le métabolisme car le carbone est continuellement échangé avec l'environnement extérieur. La proportion de ^{14}C étant constante dans l'atmosphère, il en est de même dans l'organisme, tant qu'il est vivant, puisqu'il absorbe ce ^{14}C au même titre que le ^{12}C ambiant.

Le rapport moyen de $^{14}C/^{12}C$ dans un organisme vivant est égal à $1{,}2.10^{-12}$. Le ^{12}C est stable, c'est-à-dire que le nombre d'atomes de ^{12}C dans un échantillon donné est constant au cours du temps. Le ^{14}C, en revanche est radioactif et le nombre d'atomes de ^{14}C dans un échantillon décroît au cours du temps (t) selon la loi :

$n = no \exp(-at)$, dans laquelle :

- no est le nombre de ^{14}C à l'origine (à la mort de la créature, animal ou plante),
- n est le nombre d'atomes ^{14}C restant au bout du temps t,
- a représente la constante de désintégration (ou constante radioactive) ; a est reliée à la demi-vie.

La demi-vie est la durée au bout de laquelle un nombre quelconque de noyaux radioactifs ou de particules instables d'une espèce donnée, est réduit de moitié par désintégration. La demi-vie du carbone 14 vaut 5730 ans. Compte tenu de la demi-vie du carbone 14, la teneur en carbone 14 est sensiblement constante depuis l'extraction des matières premières renouvelables, jusqu'à la fabrication des composés, en particulier des monomères selon l'invention et même jusqu' à la fin de leur utilisation. Par conséquent, la présence de carbone 14 dans un matériau, et ce quelle qu'en soit la quantité, donne une indication sur l'origine des molécules le constituant, à savoir qu'elles sont bio-sourcées, c'est-à-dire qu'elles proviennent de matières premières renouvelables et non de matériaux fossiles. Cette quantité en masse de carbone organique bio-sourcé, i.e. issu de matières premières

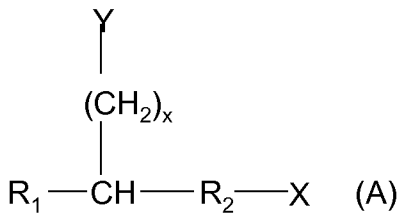
renouvelables par rapport à la masse totale de carbone peut être mesurée par détermination de la teneur en carbone 14 selon l'une des méthodes décrites dans la norme ASTM D6866-06 (Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis). Cette norme ASTM D6866-06 comporte trois méthodes de mesure de carbone organique issu de matières premières renouvelables (biobased carbon en anglais).

Par conséquent, la présence de carbone 14 dans un matériau, et ce quelle qu'en soit la quantité, donne une indication sur l'origine des molécules le constituant, à savoir qu'une certaine fraction provient de matières premières renouvelables et non de matériaux fossiles. Les mesures effectuées par les méthodes décrites dans la norme ASTM D6866-06, notamment par spectrométrie de masse ou par spectrométrie à scintillation liquide, permettent ainsi de distinguer les monomères ou les réactifs de départs issus de matières renouvelables des monomères ou réactifs issus de matériaux fossiles. Ces mesures peuvent être utilisées comme test pour identifier l'origine des composés.

□ Les polymères obtenus à partir des composés de l'invention :

L'invention vise également l'utilisation des nouveaux composés ramifiés de formule (I) tels que décrits ci-dessus pour la synthèse de polymères, notamment pour la synthèse de polyamides, de polyurées, de polyuréthanes, de polyesters. Elle vise également l'utilisation des variantes préférées de ces nouveaux composés ramifiés qui ont été décrites de façon détaillée ci-dessus.

L'invention concerne en particulier au moins un polymère préparé à partir d'au moins un monomère choisi par les composés de formule (A), qui sont une sous-famille des composés (I),



(A)

dans laquelle :

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

x=0 ou x=1,

$3 \leq n \leq 10$,

$6 \leq p \leq 13$,

Y est choisi parmi le groupe formé par NH_2, N_3, OH, CN,

X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2, CH_2-OH, CH_2-CN, CH_2-N_3, et COOH, et

- Y=OH, x=0 et X= CH_2-OH, ou
- Y=NH_2, x=0 ou x=1 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2 et COOH, ou
- Y= CN, x=0 et X=CH_2-CN, ou
- Y= N_3, x=0 et X = CH_2-N_3.

L'invention concerne en particulier des polymères préparés à partir de monomères de formule (A) telles qu'elles ont été décrites ci-dessus mais également leurs variantes préférées des monomères de formule (A) qui ont été décrites de façon détaillées ci-dessus et notamment les variantes préférées dans lesquelles une ou plusieurs des caractéristiques ci-dessous, prises séparément ou en combinaison est vérifiée :

- $3 \leq n \leq 10$, de préférence n= 3, 5, 6, 8, 9 ou 10.
- $6 \leq p \leq 13$, de préférence p= 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13.
- $16 \leq n+p \leq 18$,
- de manière préférée (n, p) représente : (6,10), (5,11), (3,13), (9,7), (6,12), (10,6), (8, 8), (5,13), ou (6,12),
- R_1 est choisi parmi le groupe formé par CH_3–$(CH_2)_2$–, CH_3–$(CH_2)_4$–, CH_3–$(CH_2)_5$–, CH_3–CH_2–CH=CH–$(CH_2)_2$–, CH_3–$(CH_2)_4$–CH=CH–$(CH_2)_2$–, CH_3–$(CH_2)_4$–CH=CH–CH=CH–, CH_3–CH_2–CH=CH=CH_2–CH_2–, CH_2=CH–$(CH_2)_4$–C≡C–C≡C–, CH_3–$(CH_2)_5$–C≡C–C≡C–, CH_2=CH–$(CH_2)_2$–CH=CH–C≡C–C≡C–, CH_3–$(CH_2)_4$–CH=CH–CH_2– ; CH_3–$(CH_2)_4$–CH=CH–CH_2–CH_2–.
- R_2 est choisi parmi le groupe formé par –$(CH_2)_6$–, –$(CH_2)_7$–, –$(CH_2)_8$– ; –CH_2–CH=CH–$(CH_2)_7$–; –CH=CH–CH=CH–$(CH_2)_7$–; –CH_2–CH=CH–CH_2–CH=CH–$(CH_2)_7$– ; –CH_2–CH=CH–$(CH_2)_7$–, –CH_2–CH=CH–$(CH_2)_9$– ; –$(CH_2)_2$–CH=CH–$(CH_2)_7$–; –$(CH_2)_2$–CH=CH–$(CH_2)_9$–.

L'invention concerne également l'utilisation d'au moins un composé ramifié de formule (A) tel que décrit ci-dessus avec Y=NH_2, x=0 ou x=1, X=COOH pour la synthèse de pseudo-protéines par l'incorporation d'un ou plusieurs de ces acides aminés dans une séquence protéique naturelle ou de synthèse, à l'aide de toute technique connue de l'homme du métier.

Les nouvelles diamines ramifiés et les nouveaux aminoacides ramifiés de formule (A) qui ont été décrits ci-dessus peuvent être utilisés pour la synthèse de polymères, en particulier la synthèse de polyamides.

L'invention a encore pour objet tout polymère ou copolymère de type polyamide obtenu par polycondensation d'au moins un diacide et d'au moins un monomère de formule (A) avec x=0 ou x=1, Y=NH_2 et X=CH_2-NH_2 ou X=CH_2-CH_2-NH_2 tel que ceux qui ont été décrits ci-dessus.

L'invention a encore pour objet tout polymère ou copolymère de type polyamide obtenu par polycondensation d'au moins un monomère de formule (A) avec x= 0 ou x=1, Y= NH_2 et X=COOH tels que ceux qui ont été décrits ci-dessus.

Les nouvelles diamines ramifiées de formule (A) qui ont été décrites ci-dessus peuvent être utilisées pour la synthèse de polymères, en particulier la synthèse de polyurées.

L'invention a encore pour objet tout polymère ou copolymère de type polyurée obtenu par polycondensation d'au moins un diisocyanate et d'au moins un monomère de formule (A) avec x=0 ou x=1, Y=NH_2 et X=CH_2-NH_2 ou X= CH_2-CH_2-NH_2.

L'invention a encore pour objet tout polymère ou copolymère de type polyamide obtenu par polycondensation d'au moins une diamine et d'au moins un monomère de formule (A) avec x=0, Y=CN et X=CH_2-CN.

L'invention a encore pour objet tout polymère ou copolymère de type polyamide obtenu par polycondensation d'au moins un diol et d'au moins un monomère de formule (A) avec x=0, Y=CN et X=CH_2-CN.

Les nouveaux diols ramifiés de formule (A) qui ont été décrits ci-dessus peuvent être utilisés pour la synthèse de polymères, en particulier la synthèse de polyuréthanes, de polyesters et de polyamides. On peut se reporter à Synthesis of polyamides from p-Xylylene glycol and dinitriles, Lakouraj M.M., Mokhtary M., J. Polym. Res., 16(6), 681 (2009) et à Synthesis of poly(ether amide)s from *p*-xylylene glycol and bis(ether nitrile)s, Lakouraj M.M., Mokhtary M., Polym. Int., 58, 1167 (2009) qui décrivent la synthèse de polymères de ce type.

L'invention a encore pour objet tout polymère ou copolymère de type polyuréthane obtenu par polycondensation d'au moins un diisocyanate et d'au moins un monomère de formule (A) avec x=0, Y=OH et X=CH_2-OH.

L'invention a encore pour objet tout polymère ou copolymère de type polyester obtenu par polycondensation d'au moins un diacide et d'au moins un monomère de formule (A) avec x=0, Y=OH et X=CH_2-OH.

Les diazotures ramifiés de formule (A) peuvent être utilisés en combinaison avec des monomères dialcynes pour synthétiser des polymères par des réactions dites de « click chemistry ». On peut se reporter à la revue « Click Chemistry in Polymer and Materials Science » W.H.Binder et R. Sachsenhofer, Macromol. Rapid Commun., 28, 15-54 qui décrit la synthèse de polymères par cette méthode. Parmi les monomères dialcynes connus et disponibles commercialement, on peut citer notamment : le 1,4-diéthynyl benzène (disponible auprès de la société Aldrich Fluka).

L'invention a encore pour objet un copolymère résultant de la réaction entre au moins un monomère de formule (A) tel que défini ci-dessus avec Y=N_3, x=0 et X= CH_2-N_3 et au moins un monomère dialcyne.

Les monomères (A) avec Y=N_3, x=0 et X= CH_2-N_3 peuvent encore être employés comme réticulants dans des polymères tels que des polymères porteurs de fonctions alcyne, alcène, nitrile ou vinyle.

L'invention a encore pour objet une composition de résine comprenant au moins un polymère ou un copolymère et comprenant au moins un composé (A) avec Y=N_3, x=0 et X= CH_2-N_3 comme agent réticulant.

Les diamines de formule (A) avec x=0 ou x=1, Y=NH_2 et X=CH_2-NH_2 ou X= CH_2-CH_2-NH_2 peuvent encore être employées comme réticulants dans des polymères tels que des polymères polyépoxydes, les polyamines ou les polyols.

L'invention a encore pour objet une composition de résine comprenant au moins un polymère ou un copolymère et comprenant au moins une diamine de formule (A) avec x=0 ou x=1, Y=NH_2 et X=CH_2-NH_2 ou X= CH_2-CH_2-NH_2 comme agent réticulant.

L'invention a encore pour objet des kits de préparation de résine comprenant d'une part au moins une composition à base d'un polymère ou un copolymère, et d'autre part au moins un composé (A) capable de réticuler le polymère ou le copolymère, la composition à base de polymère et le composé (A) étant dans un conditionnement adapté pour empêcher la réaction de réticulation entre le polymère et l'agent réticulant de se produire sans intervention d'un opérateur. Un tel kit permet de préparer une résine durcissable, la première et la seconde compositions étant mélangées juste avant emploi.

De façon avantageuse, l'invention concerne des polymères préparés à partir de monomères dont au moins 20% en masse sont obtenus à partir de matériaux d'origine renouvelable selon la norme ASTM D6866-06. Encore mieux ces polymères sont préparés à partir de monomères dont au moins 30% en masse sont obtenus à partir de matériaux d'origine renouvelable selon la norme ASTM D6866-06, préférentiellement au moins 40%, et encore mieux au moins 50%.

Les monomères ramifiés de formule (A) selon la présente invention présentent l'avantage de donner accès à une grande variété de polymères avec des propriétés thermiques et mécaniques modulables. Les monomères ramifiés de formule (A) présentent des ramifications de longueurs variables. Ces ramifications permettent de moduler les propriétés thermiques des polymères dans lesquels ils sont incorporés, notamment pour les polyamides. Ainsi, par exemple, les polyamides ramifiés présentent des températures de fusion qui peuvent être très inférieures à leurs équivalents linéaires. Ceci permet d'envisager des procédés de mise en œuvre de ces polyamides à basse température, ce qui n'est pas possible actuellement du fait des températures de fusion généralement élevées des polyamides présents sur le marché.

Les monomères ramifiés de formule (A) selon l'invention permettent encore avantageusement de faire varier les propriétés mécaniques, notamment des polyamides, en jouant le rôle de plastifiant interne, permettant par exemple, d'améliorer la souplesse des matériaux. Ainsi, les polymères selon la présente invention présentent l'avantage d'avoir une teneur en plastifiant limitée par rapport aux polymères de l'art antérieur puisque le monomère ramifié de formule (A) joue le rôle d'espaceur de chaînes du fait de la présence de ramifications chimiquement liées aux chaînes de polymère, c'est-à-dire que le monomère ramifié de formule (A) jouant le rôle de plastifiant interne. La migration du plastifiant au cours du vieillissement du polymère, conduisant, par exemple, à une altération des propriétés du polymère ou encore à une contamination des surfaces en contact est donc avantageusement très limitée dans les polymères de l'invention.

Ces monomères ramifiés de formule (A) constituent une alternative aux dérivés de type diamine et aminoacide issus des ressources fossiles. Ils permettent par ailleurs une valorisation des huiles végétales dans le domaine des polymères, notamment des matériaux plastiques.

Les polymères selon l'invention comprennent au moins une insaturation. La présence d'au moins une insaturation dans le monomère ramifié de formule (A) permet également avantageusement d'obtenir des polymères de structures modulables. En effet, cette insaturation constitue un site privilégié pour l'insertion de groupements chimiques permettant ainsi de modifier la résistance

chimique et/ou mécanique des polymères obtenus, notamment des polyamides. De manière avantageuse, cette insaturation constitue également un site privilégié pour l'établissement de liaisons chimiques entre chaînes (réticulation), permettant ainsi d'améliorer la résistance chimique et/ou mécanique des polymères obtenus, notamment des polyamides. La réticulation des polymères selon la présente invention s'effectue par des moyens bien connus de l'homme du métier. Notamment, la réticulation peut être effectuée par un traitement photochimique, tel qu'un traitement ultra-violet, ou par chauffage en présence d'agents réticulants insaturés tels que le styrène, ou d'agents réticulants renfermant au moins deux fonctions thiol ou azoture.

Ainsi, un autre objet de l'invention est un polymère réticulé obtenu par un traitement approprié, en particulier un traitement photochimique, notamment un traitement ultra-violet, d'au moins un polymère tel que défini ci-dessus. De préférence, le polymère réticulé est obtenu par traitement ultra-violet d'au moins un polyamide ou copolyamide comprenant au moins un monomère de formule (A) tel que défini ci-dessus et au moins un amorceur radicalaire.

Les polymères de l'invention peuvent aussi, au sein d'une composition, être mélangés à d'autres matériaux tels que d'autres polymères, ou un ou plusieurs additifs choisis parmi les charges, les fibres, les colorants, les stabilisants, les modifiants chocs, les agents tensioactifs, les pigments, les azurants, les anti-oxydants, les cires naturelles et leurs mélanges.

Un autre objet de l'invention est une composition photoréticulable, notamment par traitement photochimique, en particulier par des rayonnements ultra-violets, comprenant un polymère selon l'invention tel que défini ci-dessus et au moins un amorceur.

De préférence, la composition photoréticulable comprend au moins un polyamide ou un copolyamide selon l'invention et au moins un amorceur. Par « amorceur », on entend au sens de la présente invention une molécule chimique photosensible et qui réagit en créant un ou plusieurs radicaux libres. Les amorceurs peuvent être des photoamorceurs radicalaires. De nombreux amorceurs sont connus de l'homme du métier, on peut citer notamment : les dérivés d'acétophénone, les oxydes d'acylphosphine, la benzophénone et ses dérivés, la thioxanthone et ses dérivés.

L'invention a encore pour objet des kits de préparation d'une résine photoréticulée comprenant d'une part au moins un amorceur radicalaire et d'autre part au moins une composition à base d'un polymère ou un copolymère selon l'invention, tel qu'un polyamide ou copolyamide, dans un conditionnement adapté pour empêcher l'amorçage de la réaction de photoréticulation du polymère de se

produire sans intervention d'un opérateur. Un tel kit permet de préparer une résine à base d'un polymère réticulé, l'amorceur et le polymère étant mélangés juste avant emploi.

Un tel conditionnement peut consister en un récipient comportant deux ou trois compartiments internes permettant le stockage séparé de chacun des composants. Il peut être prévu un moyen permettant la mise en contact des contenus des différents compartiments de façon à amorcer la réticulation dans le récipient. On peut aussi prévoir un kit consistant en deux ou trois flacons distincts associés dans un même emballage et comportant chacun les quantités adaptées de chaque produit pour la préparation du polymère réticulé, de façon à éviter à l'utilisateur des opérations de pesée et/ou de dosage.

Dans une variante de l'invention, la composition photoréticulable selon l'invention est solide, notamment est sous forme d'une poudre utilisée pour recouvrir un support. Avantageusement, la composition photoréticulable solide comprend au moins un polyamide ou copolyamide selon l'invention. Cette composition photoréticulable présente l'avantage, du fait de la présence de monomères ramifiés dans le polyamide ou le copolyamide, d'avoir une température de mise en œuvre plus basse que les compositions à base polymères sous forme de poudre de l'art antérieur. La composition photoréticulable selon l'invention permet donc avantageusement de recouvrir des supports sensibles à la chaleur, tels que le bois et ses dérivés (contre-plaqués, panneaux de particules, de fibres etc), le plastique ou le carton. La composition photoréticulable peut également servir à recouvrir des supports métalliques ou minéraux tels que le béton, l'acier, le béton armé, le béton cellulaire, pour lesquels on souhaite éviter de perdre certaines qualités du support lors de l'application d'un revêtement.

Ainsi, l'invention a également pour objet un film de polymère obtenu par traitement photochimique ou thermique d'au moins polymère selon l'invention.
L'invention a également pour objet un film de polymère obtenu par traitement photochimique, notamment par traitement ultra-violet, d'une composition photoréticulable selon l'invention. L'obtention du film à partir d'un polymère ou d'une composition photoréticulable selon l'invention s'effectue par des moyens bien connus de l'homme du métier. On peut se reporter aux documents suivants qui décrivent la synthèse de ces films :

- Optimisation of wettability and adhesion of a UV curable powder coating on polypropylene substrates, Wouters M., Muixi P.C., de Ruiter B., Contact Angle, Wettability and Adhesion Vol 5, 207-227 (2008)
- Basics and Applications of Photopolymerization Reactions, Fouassier J.P., Allonas X. Ed., 1, 269-284 (2010) ;

- UV-curable powder coatings for heat-sensitive substrates, Schwarb R., Knoblauch M., Cox J., Coatings Tech., 7(7), 44-49 (2010).

Les polymères de l'invention, lorsqu'ils sont non réticulés, peuvent être extrudés, co-extrudés, injectés, soufflés, moulés, surmoulés, calandrés, thermoformés. On peut en faire des objets tels que par exemple des tubes, des films, des plaques, des joncs, des bouteilles, des conteneurs, des éléments de biens d'équipements électriques et électroniques tels que téléphone, ordinateur, systèmes multimédias etc…

L'invention a donc aussi pour objet un support recouvert d'un film selon l'invention ou recouvert de la composition photoréticulable par ultra-violet selon l'invention, le support étant choisi parmi les matières plastiques, le bois et ses dérivés, un support minéral, un alliage métallique ou leurs mélanges.

Figures :

Figure 1 : Schéma 9 : exemple de synthèse de la 1-hexyl-dodéc-3-ène-1,12-diamine (10).

Figure 2 : Schéma 10 : exemple de synthèse de la 1-hexyl-tridéc-3-ène-1,13-diamine (22).

Figure 3 : Schéma 11 : exemple de synthèse du 12-amino-12-hexyl-dodéc-9-ènoate de méthyle (16) et de l'acide 12-amino-12-hexyl-dodéc-9-ènoïque (16').

Exemples

Les schémas 9 à 11 décrivent des exemples de synthèses de composés de l'invention réalisées à partir du ricinoléate de méthyle (1) ou de l'acide ricinoléique (1').

1) Exemples de monomères diamines ramifiées et insaturées selon l'invention:

Modes opératoires :

- Purification du ricinoléate de méthyle (composé 1)

Le ricinoléate de méthyle (TCI Europe, >75%) est purifié par double distillation sous vide.

A.S. Bailey, V.G. Kendall, P.B. Lumb, J.C. Smith, C.H. Walker *; J. Chem. Soc.,* 1957, 3027-3032 (Beilstein 3 IV 1026, 1207)

- Purification de l'acide ricinoléique (composé 1')

L'acide ricinoléique est obtenu par hydrolyse du ricinoléate de méthyle.

- Mode opératoire général de la réduction avec $LiAlH_4$ (synthèse des composés 2, 10 et 22)

Dans un ballon bicol muni d'une agitation magnétique et d'un refrigérant, 9,6 mmol de **1, 1' et 4** dans 50 mL de diethyléther anhydre sont additionnés soit à 45 mL d'une solution de $LiAlH_4$ (1,1 g, 28,8 mmol) dans le diethyléther anhydre pour la réduction des composés **1, 1'**, soit à 75 mL d'une solution de $LiAlH_4$ (1,8 g, 48,4 mmol) dans le diéthyléther anhydre pour la réduction des composés **4**. Après une agitation de 6h à température ambiante, le complexe lithioaluminate est hydrolysé. Le mélange est ensuite lavé avec une solution de NaCl saturée. Les produits **2, 10 et 22,** sont obtenus après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation de solvant. (Rendement 80-85% pour les composés 2, 10 et 22).

- Mode opératoire général de la réaction avec le chlorure de mésyle (synthèse des composés 3, 14 et 14')

Dans un ballon bicol muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, les composés **2, 1 et 1'** (22,7 mmol en fonctions hydroxyle) sont solubilisés dans 50 mL de diethyléther anhydre. 6,0 mL de Net_3 (45,5 mmol), puis 3,9 mL (50,0 mmol) de chlorure de mésyle sont ensuite ajoutés. Après 1h d'agitation à température ambiante, le milieu organique est lavé avec de l'eau. Les produits **3, 14 et 14'** sont obtenus après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation de solvant (Rendement 90%).

- Mode opératoire général de la réaction de substitution nucléophile des groupements mésylate par l'azoture de sodium (synthèse des composés 4, 15, 15' et 21)

Dans un ballon bicol muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, les composés **3, 14, 14' et 20** (61 mmol en fonctions mésylate) sont solubilisés dans 140 mL de DMF. Puis, 97,5 mmol de NaN_3 sont additionnés. Après 24h d'agitation à 75°C, le milieu organique est lavé avec 50 mL d'eau. Les produits **4, 15, 15'** et **21** sont obtenus après extraction dans le diéthyléther (6×50 mL), séchage sur $MgSO_4$ et évaporation de solvant (Rendement 70-90%).

- Mode opératoire de l'obtention de la fonction azoture à partir de la fonction alcool en une seule étape (synthèse des composés 15, 15')

Dans un ballon bicol, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, les composés **1, 1'** (25,6 mmol) sont solubilisés dans 40 mL de DMF. Puis, l'azoture de diphénylphosphoryle (51,2 mmol) et le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (56,3 mmol) sont ajoutés.

Après 16h d'agitation à 100°C, le milieu organique est lavé avec 30 mL d'eau. Les produits **15, 15'** sont obtenus après séchage sur $MgSO_4$, évaporation

de solvant et purification sur colonne chromatographique (cyclohexane/acétate d'éthyle = 9/1). (Rendement : 60%)

- Mode opératoire de l'hydrogénation chimique (synthèse des produits 16, 16')

Dans un ballon bicol muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, sont introduits les composés **15**, **15'** (14,8 mmol) et de l'hydrazine (74,0 mmol) dans un mélange éthanol/eau (60 mL/9 mL, respectivement). Après 4h d'agitation à reflux, le catalyseur est éliminé par filtration et le solvant évaporé pour donner les produits **16**, **16'** (Rendement : 80%).

- Mode opératoire de la réaction de substitution nucléophile des groupements mésylate par les ions cyanure (synthèse du produit 20)

Dans un ballon bicol, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, le composé **3** (10,3 mmol en fonctions mésylate) sont solubilisés dans 96 mL de THF/DMSO (60/40). Puis, 41,2 mmol de KCN sont additionnés. Après 28h d'agitation à 40°C, le milieu organique est lavé avec 40 mL d'eau. Le produit **20** est obtenu après extraction dans le diéthyléther (6×50 mL), séchage sur $MgSO_4$ et évaporation de solvant (Rendement : 89%).

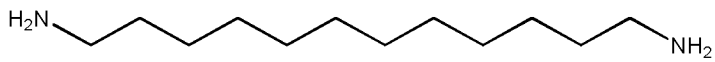
2) Etude des caractéristiques physicochimiques des polyamides

2.1) Synthèse des polymères :

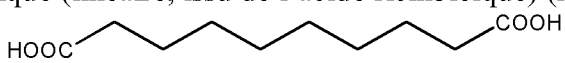
Les polymères sont désignés par la nomenclature habituellement utilisée dans le domaine des polyamides. L'indice ℓ signifie que le monomère est linéaire. L'indice $_r$ signifie que le monomère est ramifié.

Un polyamide 12ℓ,10 (hors invention) est obtenu à partir des monomères suivants :

- la 1,12 diaminododécane (Aldrich, 98%) :

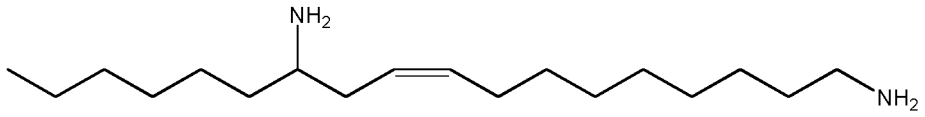


- l'acide sébacique (linéaire, issu de l'acide ricinoléique) (Aldrich, 99%) :

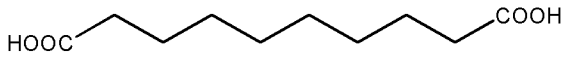


Un polyamide 12r,10 (selon l'invention) est obtenu à partir des monomères suivants :

- la 1-hexyl-dodéc-3ène-1,12-diamine (composé 10) synthétisée à partir de l'acide ricinoléique et selon le mode opératoire général de la réduction avec $LiAlH_4$ tel que décrit ci-dessus et illustré en figure 1 :



- l'acide sébacique (linéaire, issu de l'acide ricinoléique) (Aldrich, 99%):

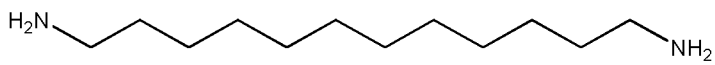


Protocole de synthèse du polyamide 12ℓ,10 et du polyamide 12r,10:

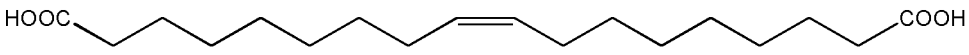
Les réactifs sont introduits en quantités stœchiométriques dans un réacteur muni d'une agitation magnétique, d'un appareil de Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote. Le mélange réactionnel est mis sous flux d'azote de 25 000 Pa pendant 20 min avant que le réacteur ne soit plongé dans un bain d'huile à 220°C. Après fusion des réactifs, le mélange réactionnel est mis sous agitation magnétique. Après 2h30 de réaction à 220°C, le produit synthétisé est laissé à refroidir complètement à température ambiante dans le réacteur fermé pendant au moins 1 heure sous balayage d'azote. Le polymère est alors récupéré par refroidissement à l'azote liquide.

Un copolyamide 11/12ℓ,18 (hors invention) est obtenu à partir des monomères suivant :

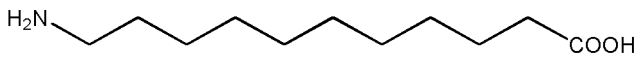
- la 1,12 diaminododécane (Aldrich, 98%) ***(AA12)*** :



- le diacide octadéc-9-ènedioïque (Uniqema) (linéaire, issu de l'acide oléique) ***(BB18)*** :

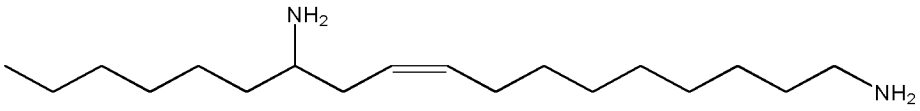


- l'acide 11-aminoundécanoïque (linéaire, issu de l'acide ricinoléique) (Alfa Aesar, 99%) ***(AB11)*** :

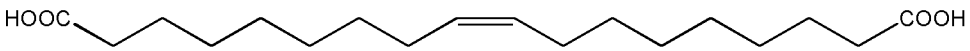


Un copolyamide 11/12 r ,18 (selon l'invention) est obtenu à partir des monomères suivants:

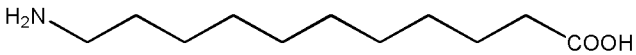
- la 1-hexyl-dodéc-3ène-1,12-diamine (composé 10) synthétisée à partir de l'acide ricinoléique et selon le mode opératoire général de la réduction avec $LiAlH_4$ tel que décrit ci-dessus et illustré en figure 1 ***(AA'12)***



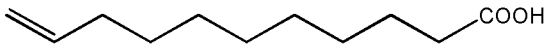
- le diacide octadéc-9-ènedioïque (linéaire, issu de l'acide oléique) (Uniqema) ***(BB'18)*** :



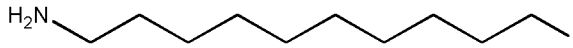
- l'acide 11-aminoundécanoïque (linéaire, issu de l'acide ricinoléique) (Acros Organics, 99%) ***(AB'11)*** :



Pour les deux copolyamides, l'acide undéc-10-ènoïque (issu de l'acide ricinoléique) (Alfa Aesar, 99%) ***(AU)*** est utilisé comme limiteur de chaîne et la 1,10 diaminodécane (issue de l'acide ricinoléique) (Acros Organics, 97%) ***(DCA)*** est utilisée comme allongeur de chaîne :



(AU)

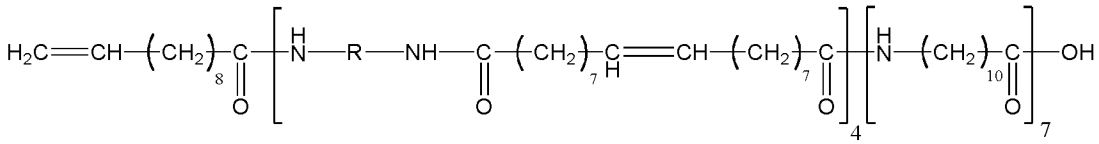


(DCA)

<u>Protocole de synthèse d'un copolyamide renfermant 8 motifs AA12, BB18 et 14 motifs AB11</u> (copolyamide 11/12 ℓ ,18 (hors invention)) et d'un <u>copolyamide renfermant 8 motifs AA'12, BB'18 et 14 motifs AB'11</u> (copolyamide 11/12 r ,18 selon l'invention)

La synthèse s'effectue en 2 étapes :

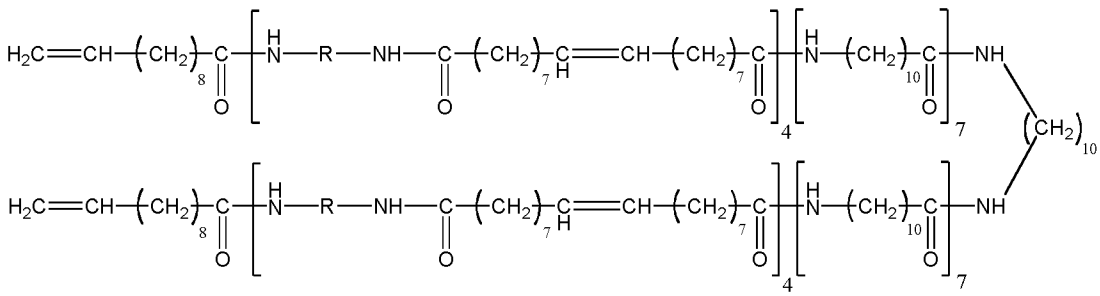
- 1ère étape : synthèse d'un prépolymère de $\overline{Mn}_{théorique} \approx 3500$ g/mol, limité à une extrémité par une double liaison allylique par polycondensation de l'AB11, de l'AA12 et du BB18 (respectivement de AB'11, AA'12 et du BB'18) en présence de AU



avec R = chaîne en C12 linéaire (AA12) ou chaîne en C12 porteuse d'une insaturation et d'une ramification (AA'12)

1 mole d'AA12, 1 mole de BB18, 1,75 mole d'AB11 et $2{,}7.10^{-1}$ mole d'AU (respectivement 1 mole d'AA'12, 1 mole de BB'18, 1,75 mole d'AB'11 et $2{,}7.10^{-1}$ mole d'AU) sont introduits dans un réacteur muni d'une agitation magnétique, d'un appareil de Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote. Le mélange réactionnel est mis sous flux d'azote de 25 000 Pa pendant 20 min avant que le réacteur ne soit plongé dans un bain d'huile à 220°C. Après fusion des réactifs, le mélange réactionnel est mis sous agitation magnétique. Après 2h30 de réaction à 220°C, le produit synthétisé est laissé à refroidir complètement à température ambiante dans le réacteur fermé pendant au moins 1 heure sous balayage d'azote. Le prépolymère est alors récupéré par refroidissement à l'azote liquide puis broyé.

- 2ème étape : synthèse d'un copolyamide 11/12ℓ,18 (respectivement d'un copolyamide 11/12$_r$,18) de $\overline{Mn}$ de l'ordre de 7000 g/mol, limité aux deux extrémités par AU, par condensation du prépolymère respectif précédemment obtenu avec la DCA.



avec R = chaîne en C12 linéaire (copolyamide 11/12ℓ,18) ou chaîne en C12 porteuse d'une insaturation et d'une ramification (copolyamide 11/12$_r$,18)

1 g de prépolymère respectif et 0,023 g de DCA sont introduits dans un réacteur muni d'une agitation magnétique, d'un appareil de Dean-Stark surmonté d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote. Le mélange réactionnel est mis sous flux

d'azote de 25 000 Pa pendant 20 min avant que le réacteur ne soit plongé dans un bain d'huile à 220°C. Après fusion des réactifs, le mélange réactionnel est mis sous agitation magnétique. Après 2h30 de réaction à 220°C, le produit synthétisé est laissé à refroidir complètement à température ambiante dans le réacteur fermé pendant au moins 1 heure sous balayage d'azote. Le copolymère respectif est alors récupéré par refroidissement à l'azote liquide puis broyé.

2.2) Protocoles mis en œuvre pour la caractérisation physicochimique des polymères

(a) Mesure de la masse molaire moyenne en nombre (Mn) par dosage acido-basique des extrémités acide et amine

Le dosage des fonctions acide s'effectue de la manière suivante :

On introduit exactement 150mg de polymère dans un ballon de 25 mL muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique. On ajoute 15 mL d'alcool benzylique et on porte à 160°C sous agitation et flux d'azote pendant 30min environ jusqu'à solubilisation du polymère. On dose à chaud (bain d'huile à 90°C) par une solution de KOH alcoolique (alcool benzylique/MeOH 90/10) à 0,02 $mol.L^{-1}$ en présence de 20 gouttes de phénolphtaléine.

Le dosage des fonctions amine s'effectue de la manière suivante :

On introduit exactement 150 mg de polymère dans un ballon de 25 mL muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique. On ajoute 10 mL de solvant (phénol/méthanol 85/15) et on porte à 75°C sous agitation pendant 2h jusqu'à solubilisation du polymère. On ajoute ensuite 20 mL de solvant (phénol/méthanol 85/15). On dose la solution par potentiométrie avec une solution d'$HClO_4$ à 0,01 $mol.L^{-1}$.

(b) Masse molaire en nombre (Mn) et masse molaire en poids (Mw) et indice de polydispersité (Ip) déterminés par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le dichlorométhane après dérivation par l'anhydride trifluoroacétique (ATFA)

Les polymères sont soumis à une réaction de dérivation par l'anhydride trifluoroacétique (ATFA) selon le protocole décrit par M. N'Negue Mintsa et al, Eur. Polym. J., 45, 2043 (2009).

Pour l'analyse de chromatographie par perméation de gel, le protocole est le suivant :

L'échantillon analysé est dissous dans CH_2Cl_2, filtré (0,45 µm) et analysé à 25°C à l'aide d'un appareil Varian PL-GPC50 équipé de deux colonnes mixtes (Agilent PL gel mixte type C, 5 µm). La phase mobile est CH_2Cl_2 et des échantillons standards de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sont utilisés pour l'étalonnage.

(c) Analyse différentielle calorimétrique (DSC):

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un appareil DSC Q2000 (TA Instruments) sous atmosphère d'azote avec une rampe en température de $10°C.min^{-1}$.

(d) Analyse thermogravimétrique (TGA)

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un appareil TGA Q500 (TA Instruments) sous atmosphère d'azote avec une rampe en température de $10°C.min^{-1}$. La température de dégradation est mesurée au maximum du pic observé sur la courbe dérivée.

(e) Masse moyenne en nombre (Mn) déterminée par RMN ^1H après dérivation par l'anhydride trifluoroacétique (ATFA)

Les polymères sont soumis à une réaction de dérivation par l'anhydride trifluoroacétique (ATFA) selon le protocole décrit par M. N'Negue Mintsa et al, Eur. Polym. J., 45, 2043 (2009), puis analysés par RMN ^1H (Bruker, 300 MHz) dans $CDCl_3$.

(f) Mesure de cristallinité :

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre D5000 (Siemens) en balayant une gamme de valeurs de 2θ allant de 5 à 80° par pas de 2°.

2.3) Résultats de caractérisation physicochimique :

Le tableau I ci-dessous comporte les résultats des tests physicochimiques effectués sur les polymères précédents.

Tableau I:

	Polyamide 12ℓ,10 (hors invention)	Polyamide 12r,10 (invention)	copolyamide 11/12ℓ,18 (hors invention)	copolyamide 11/12r,18 (invention)
Mn ($g.mol^{-1}$) [a]	2450	1150	--	--
Mn ($g.mol^{-1}$) [b]	13000	10000	10800	7100
Mw ($g.mol^{-1}$) [b]	26600	14000	22150	15300
Mn ($g.mol^{-1}$) [e]	--	--	6900	6800
Ip [b]	2	1,9	2,1	2,2
Tg (°C) [c]	46	-12	44	44
T_f (°C) [c]	**193**	**76 – 52 (2 maxima)**	**130**	**106**
T_c (°C) [c]	173	--	99	80
ΔH_f (J/g) [c]	78	20	42	21
ΔH_c (J/g) [c]	96	--	43	30
$T_{dégradation}$ (°C) [d]	470	442	466	467
Cristallinité (%) [f]	Non déterminable	Non déterminable	14	Non déterminable

[a] déterminée par dosage acidobasique des extrémités acide et amine

[b] déterminée par chromatographie par perméation de gel (GPC) dans le dichlorométhane après dérivation par l'anhydride trifluoroacétique (ATFA)

[c] déterminée par analyse différentielle calorimétrique (DSC) à 10°C/min

[d] déterminée par analyse thermogravimétrique (TGA) à 10°C/min - $T_{dégradation}$ mesurée au maximum de la courbe dérivée

[e] déterminée par RMN ^1H après dérivation par l'anhydride trifluoroacétique (ATFA)

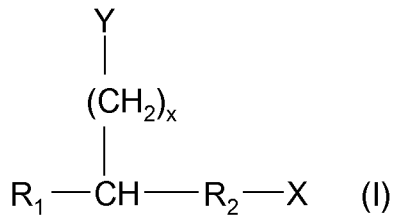
[f] déterminée par diffraction des rayons X

On constate que le polyamide 12 r ,10 et le copolyamide 11/12 r ,18, selon l'invention, présentent une température de fusion beaucoup plus faible que les polyamides et copolyamides correspondants ne comprenant pas une diamine ramifiée.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux exemples et au mode de réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) représentés ci-dessous :



(I)

dans laquelle :

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

x=0 ou x=1,

$3 \leq n \leq 10$,

$6 \leq p \leq 13$,

Y est choisi parmi le groupe formé par NH_2, N_3, OH, CN,

X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2, CH_2-OH, CH_2-CN, CH_2-N_3, COOH, et

- lorsque Y est NH_2 alors x=0 ou x=1 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2, COOH,
- lorsque Y est N_3 alors x=0 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-N_3, CH_2-CN, COOH,
- lorsque Y est CN alors x= 0 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-CN, CH_2-N_3,
- lorsque Y est OH alors x=0 et X représente CH_2-OH.

2. Composé selon la revendication 1 dans lequel :

- Y=OH, x=0 et X= CH_2-OH, ou
- Y=NH_2, x=0 ou x=1 et X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2 et COOH, ou
- Y= CN, x=0 et X=CH_2-CN,
- Y= N_3 , x=0 et X = CH_2-N_3.

3. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel $16 \leq n+p \leq 18$.

4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel (R_1/R_2) sont choisi parmi :

- (CH_3–(CH_2)$_5$– / –CH_2–CH=CH–(CH_2)$_7$–);
- (CH_3–(CH_2)$_4$– / –CH=CH–CH=CH–(CH_2)$_7$–);
- (CH_3–(CH_2)$_2$–/ –CH_2–CH=CH–CH_2–CH=CH–(CH_2)$_7$–);
- (CH_3–CH_2–CH=CH–(CH_2)$_2$– / CH_2–CH=CH–(CH_2)$_7$–);
- (CH_3–(CH_2)$_4$–CH=CH–(CH_2)$_2$– / –(CH_2)$_7$–);
- (CH_3–(CH_2)$_4$–CH=CH–CH=CH– / –(CH_2)$_7$–);
- (CH_3–(CH_2)$_5$– / –CH_2–CH=CH–(CH_2)$_9$–);
- (CH_3–CH_2–CH=CH–(CH_2)$_2$– /–CH_2–CH=CH–(CH_2)$_9$–);
- (CH_2=CH–(CH_2)$_4$–C≡C–C≡C– / –(CH_2)$_6$–);
- (CH_3–(CH_2)$_5$–C≡C–C≡C– / –(CH_2)$_6$–);
- (CH_2=CH–(CH_2)$_2$–CH=CH–C≡C–C≡C– / –(CH_2)$_6$–);
- (CH_3–(CH_2)$_4$–CH=CH–CH_2– / –(CH_2)$_8$–);
- (CH_3–(CH_2)$_4$–CH=CH–CH_2–CH_2– / –(CH_2)$_7$–);
- (CH_3–(CH_2)$_4$– / –(CH_2)$_2$–CH=CH–(CH_2)$_7$–);
- (CH_3–(CH_2)$_5$– / –CH_2–CH=CH–(CH_2)$_7$–);
- (CH_3–(CH_2)$_4$– / –(CH_2)$_2$–CH=CH–(CH_2)$_9$–);
- (CH_3–(CH_2)$_5$– / –CH_2–CH=CH–(CH_2)$_9$–).

5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 qui est obtenu à partir d'un acide gras insaturé comprenant soit une fonction hydroxyle, soit un cycle époxy.

6. Procédé de préparation d'un composé de formule (Ia) comprenant au moins une étape de réduction d'au moins un composé de formule (Ib) selon le schéma suivant :



dans lequel :

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

x=0 ou x=1,

$3 \leq n \leq 10$,

$6 \leq p \leq 13$,

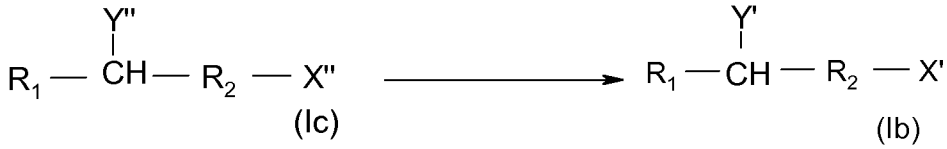
X est choisi parmi le groupe formé par CH_2-NH_2, CH_2-CH_2-NH_2 et COOH, et

Y' est choisi parmi le groupe formé par N_3 ou CN,

X' est choisi parmi le groupe formé par CH_2-N_3, CH_2-CN, COOH, et

- lorsque x=0 alors Y'=N_3,
- lorsque x=1 alors Y'=CN,
- lorsque X= COOH alors X'= COOH,
- lorsque X= CH_2-CH_2-NH_2 alors X'= CH_2-CN,
- lorsque X= CH_2-NH_2 alors X'= CH_2-N_3.

7. Procédé selon la revendication 6 comprenant en outre au moins une étape de préparation d'au moins un composé de formule (Ib) à partir d'au moins un composé (Ic) selon le schéma suivant :



avec

X' est choisi parmi le groupe formé par CH_2-N_3, COOH et CH_2-CN,

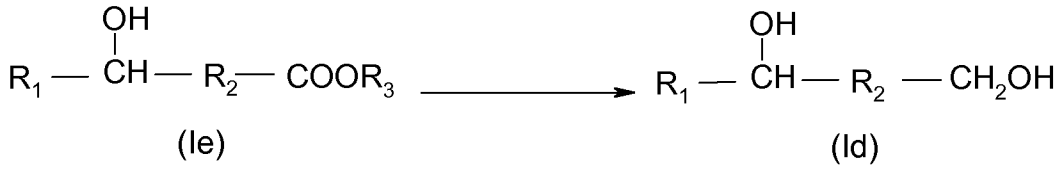
Y' est choisi parmi le groupe formé par N_3, CN,

X'' est choisi parmi le groupe formé par CH_2-O-SO_2-CH_3, CH_2-CN, COOH

Y'' est choisi parmi le groupe formé par –O-SO_2-CH_3, OH, CN ; et

- lorsque Y'=N_3 et X'=CH_2-N_3 alors Y''= -O-SO_2-CH_3 et X''= CH_2-O-SO_2-CH_3,
- lorsque Y'= N_3 et X'= CH_2-CN alors Y''= -O-SO_2-CH_3 et X''= CH_2-O-SO_2-CH_3 ou X''= CH_2-CN ,
- lorsque Y'=N_3 et X'=COOH alors Y''= -O-SO_2-CH_3 ou Y''= -OH et X''=COOH ,
- lorsque Y'=CN et X'= CH_2-N_3 alors Y''= CN et X''= CH_2-O-SO_2-CH_3,
- lorsque Y'=CN et X'= CH_2-CN alors Y''= -O-SO_2-CH_3 et X''= CH_2-O-SO_2-CH_3.

8. Procédé de préparation d'un composé de formule (Id) comprenant au moins une étape de réduction d'une fonction ester ou acide carboxylique en fonction alcool selon le schéma suivant :



dans lequel :

R_1 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre n entier d'atomes de carbone,

R_2 représente un groupement hydrocarboné linéaire comprenant un nombre entier p d'atomes de carbone,

au moins l'un de R_1 et de R_2 est insaturé,

x=0 ou x=1,

$3 \leq n \leq 10$,

$6 \leq p \leq 13$,

R_3 représente H ou un groupement alkyle en C1-C12.

9. Procédé de synthèse d'un composé selon l'une des revendications 1 à 4, qui utilise comme produit de départ au moins un acide gras insaturé comprenant soit une fonction hydroxyle, soit un cycle époxy.

10. Procédé de synthèse selon la revendication 9, dans lequel l'acide gras insaturé est choisi parmi le groupe formé par l'acide vernolique C18 :1 (9Z, 12,13-O), l'acide ricinoléïque C18 :1 ω-9 (9Z,12-OH), l'acide strophantus C18 :1 (12Z, 9-OH), l'acide lesquérolique C20 :1 (11Z, 14-OH), l'acide coronarique C18 :1 (12Z, 9,10-O), l'acide alchornique C20 :1 (11Z, 14,15-O), l'acide coriolique C18 :2 (9Z, 11^E, 13-OH), l'acide avénoléïque C18 :2 (9Z, 12Z, 15-OH), l'acide densipolique C18 :2 (9Z, 15Z, 12-OH), l'acide β-dimorphécolique C18 :2 (10^E, 12^E, 9-OH), l'acide α-dimorphécolique C18 :2 (10^E, 12Z, 9-OH), l'acide auricolique C20 :2 (11Z, 17Z, 14-OH), l'acide isanolique C18 :1 (17, 8-OH).

11. Polymère préparé à partir d'au moins un monomère choisi par les composés de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

12. Polymère selon la revendication 11 résultant de la condensation :

- d'au moins un monomère de formule (I) avec x= 0 ou x=1, Y= NH_2 et X=COOH,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0 ou x=1, Y=NH_2 et X=CH_2-NH_2 ou X= CH_2-CH_2-NH_2 et au moins un monomère diacide,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0 ou x=1, Y=NH_2 et X=CH_2-NH_2 ou X= CH_2-CH_2-NH_2 et d'au moins un monomère diisocyanate,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0, Y=OH et X=CH_2-OH et d'au moins un monomère diacide,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0, Y=OH et X=CH_2-OH et d'au moins un monomère diisocyanate,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0, Y=CN et X=CH_2-CN et d'au moins un monomère diamine,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0, Y=CN et X=CH_2-CN et d'au moins un monomère diol,
- d'au moins un monomère de formule (I) avec x=0, Y=N_3 et X= CH_2-N_3 avec au moins un monomère dialcyne.

13. Polymère réticulé obtenu par traitement photochimique, en particulier par traitement ultraviolet d'au moins un polymère défini selon la revendication 12.

14. Composition photoréticulable comprenant au moins au moins un polymère selon la revendication 11 ou 12 et au moins un amorceur.

15. Composition de résine comportant au moins un polymère et au moins un agent réticulant choisi parmi les composés selon l'une quelconque des revendications selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

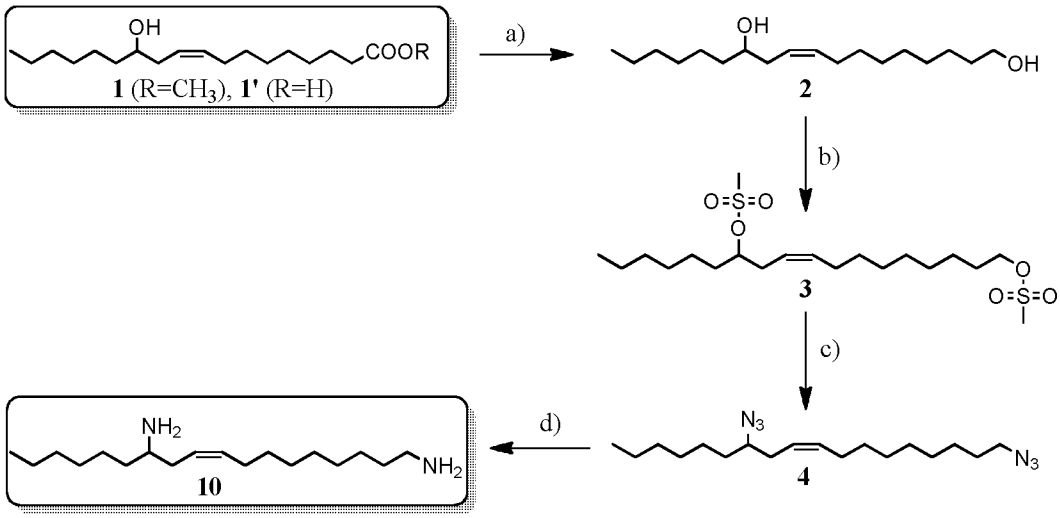


Figure 1

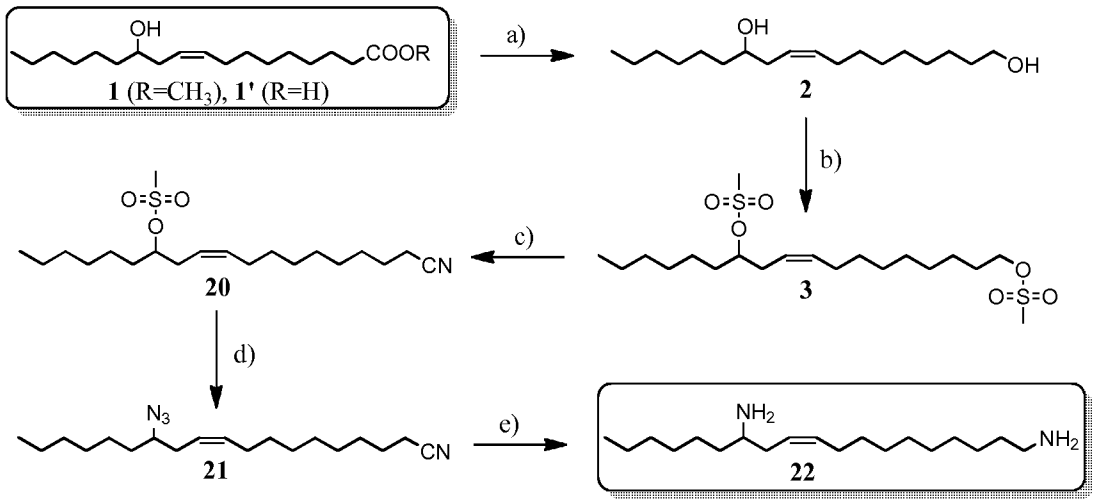

OH
COOR
1 (R=CH3), 1' (R=H)
a)
OH
OH
2
b)
O=S=O
O
O
O=S=O
3
c)
O=S=O
O
CN
20
d)
N3
CN
21
e)
NH2
NH2
22

Figure 2

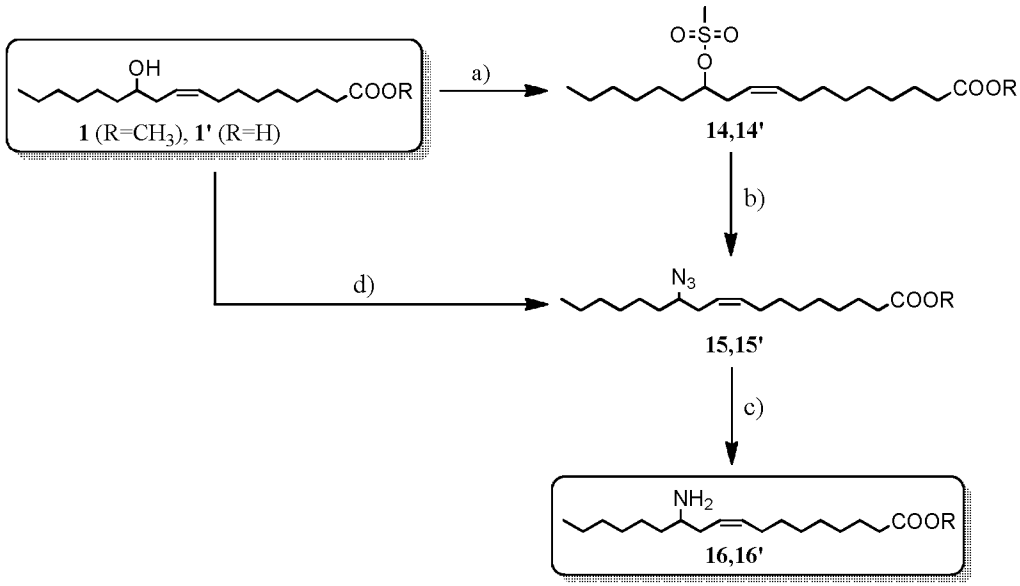

OH
COOR
1 (R=CH3), 1' (R=H)
a)
O=S=O
O
COOR
14,14'
b)
d)
N3
COOR
15,15'
c)
NH2
COOR
16,16'

Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/057355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C31/20 C07C211/09 C07C229/08 C07C245/24 C07C255/04
C08G69/02 C08L77/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C08G C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 1 563 897 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 18 April 1969 (1969-04-18) page 4; example 3 -----	1-5,11, 12
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NAKAKAWA, HIROKI: "Water-soluble metalworking oils", XP002700188, retrieved from STN Database accession no. 1998:599656 abstract & JP 10 245582 A (NEOS CO., LTD., JAPAN) 14 September 1998 (1998-09-14) ----- -/--	1-5,11

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 July 2013	26/07/2013

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

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PARUL CHAKRABARTI ET AL: "New approach to the study of phospholipid-protein interactions in biological membranes. Synthesis of fatty acids and phospholipids containing photosensitive groups", BIOCHEMISTRY, vol. 14, no. 23, 1 November 1975 (1975-11-01), pages 5021-5033, XP055046457, ISSN: 0006-2960, DOI: 10.1021/bi00694a001 page 5023; compound II	1,3-5, 9-11,13
X	KNOTHE G ET AL: "ALLYLIC MONO- AND DI-HYDROXYLATION OF ISOLATED DOUBLE BONDS WITH SELENIUM DIOXIDE-TERT-BUTYL HYDROPEROXIDE. NMR CHARACTERIZATION OF LONG-CHAIN ENOLS, ALLYLIC AND SATURATED 1,4-DIOLS, AND ENONES", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 2, CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH, GB, vol. 7, 1 January 1994 (1994-01-01), pages 1661-1669, XP001117564, ISSN: 1472-779X, DOI: 10.1039/P29940001661 page 1662; table 1	1-5,9,10
X	WO 03/024922 A1 (TAISHO PHARMA CO LTD [JP]; UNIV TEXAS [US]; FALCK JOHN R [US]; MIYATA) 27 March 2003 (2003-03-27) examples 20, 21, 23	1-3,5
X	MICHAEL J. THOMAS ET AL: "Role of free radical processes in stimulated human polymorphonuclear leukocytes", BIOCHEMISTRY, vol. 25, no. 24, 1 December 1986 (1986-12-01), pages 8042-8048, XP055069761, ISSN: 0006-2960, DOI: 10.1021/bi00372a037 paragraphe "Registry No."; page 8047	1-3,5
X	EISA B. ELHILO ET AL: "Synthesis of cis-12, 13-epoxy-cis-9-octadecenol and 12(13)-hydroxy-cis-9-octadecenol from vernonia oil using lithium aluminum hydride", JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, vol. 77, no. 8, 1 August 2000 (2000-08-01) , pages 873-878, XP055069762, ISSN: 0003-021X, DOI: 10.1007/s11746-000-0139-9 abstract	1-5,8-10

-/--

2

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WILLIAM A. JONES ET AL: "Insect Sex Attractants. V. The Synthesis of Some Additional Compounds Related to Gyplure", JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 7, no. 3, 1 May 1964 (1964-05-01), pages 373-374, XP055069952, ISSN: 0022-2623, DOI: 10.1021/jm00333a037 cis-12-octadecene-1,9-diol --- C. R. SMITH ET AL: "Dimorphecolic Acid-A Unique Hydroxydienoid Fatty Acid", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 82, no. 6, 20 March 1960 (1960-03-20), pages 1417-1421, XP055069958, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja01491a034 page 1418; compound VII	1-5,8-10
X	--- FR 2 526 028 A1 (CIBA GEIGY AG [CH]) 4 November 1983 (1983-11-04) page 23 formule (XId); page 14	1-15
A	--- US 4 658 066 A (REINEHR DIETER [DE] ET AL) 14 April 1987 (1987-04-14) column 8 - column 10; examples I-IV	1-15

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/057355

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1563897 A	18-04-1969	BE 710716 A	17-06-1968
		DE 1644805 A1	21-01-1971
		FR 1563897 A	18-04-1969
		GB 1196573 A	01-07-1970
		NL 6802033 A	14-08-1968
WO 03024922 A1	27-03-2003	CA 2460263 A1	27-03-2003
		CA 2460358 A1	27-03-2003
		CN 1582269 A	16-02-2005
		CN 1585745 A	23-02-2005
		EP 1425258 A2	09-06-2004
		EP 1436252 A1	14-07-2004
		JP 2005503412 A	03-02-2005
		JP 2005508317 A	31-03-2005
		MX PA04002336 A	05-10-2005
		MX PA04002390 A	22-11-2004
		NO 20041065 A	14-06-2004
		NO 20041066 A	14-06-2004
		PL 366978 A1	07-02-2005
		PL 366980 A1	07-02-2005
		US 2005038259 A1	17-02-2005
		WO 03024390 A2	27-03-2003
		WO 03024922 A1	27-03-2003
FR 2526028 A1	04-11-1983	CA 1220893 A1	21-04-1987
		CH 652729 A5	29-11-1985
		DE 3314951 A1	03-11-1983
		FR 2526028 A1	04-11-1983
		GB 2121036 A	14-12-1983
		JP S58196208 A	15-11-1983
		US 4463139 A	31-07-1984
		US 4642353 A	10-02-1987
US 4658066 A	14-04-1987	CA 1210781 A1	02-09-1986
		DE 3360730 D1	17-10-1985
		EP 0085653 A1	10-08-1983
		JP S58135842 A	12-08-1983
		US 4658066 A	14-04-1987

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2013/057355

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C31/20 C07C211/09 C07C229/08 C07C245/24 C07C255/04
C08G69/02 C08L77/00
ADD.
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C C08G C08L

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 1 563 897 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG) 18 avril 1969 (1969-04-18) page 4; exemple 3 -----	1-5,11, 12
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NAKAKAWA, HIROKI: "Water-soluble metalworking oils", XP002700188, extrait de STN Database accession no. 1998:599656 abrégé & JP 10 245582 A (NEOS CO., LTD., JAPAN) 14 septembre 1998 (1998-09-14) ----- -/--	1-5,11

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
5 juillet 2013	26/07/2013

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

2

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PARUL CHAKRABARTI ET AL: "New approach to the study of phospholipid-protein interactions in biological membranes. Synthesis of fatty acids and phospholipids containing photosensitive groups", BIOCHEMISTRY, vol. 14, no. 23, 1 novembre 1975 (1975-11-01), pages 5021-5033, XP055046457, ISSN: 0006-2960, DOI: 10.1021/bi00694a001 page 5023; composé II	1,3-5, 9-11,13
X	KNOTHE G ET AL: "ALLYLIC MONO- AND DI-HYDROXYLATION OF ISOLATED DOUBLE BONDS WITH SELENIUM DIOXIDE-TERT-BUTYL HYDROPEROXIDE. NMR CHARACTERIZATION OF LONG-CHAIN ENOLS, ALLYLIC AND SATURATED 1,4-DIOLS, AND ENONES", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 2, CHEMICAL SOCIETY. LETCHWORTH, GB, vol. 7, 1 janvier 1994 (1994-01-01), pages 1661-1669, XP001117564, ISSN: 1472-779X, DOI: 10.1039/P29940001661 page 1662; tableau 1	1-5,9,10
X	WO 03/024922 A1 (TAISHO PHARMA CO LTD [JP]; UNIV TEXAS [US]; FALCK JOHN R [US]; MIYATA) 27 mars 2003 (2003-03-27) exemples 20, 21, 23	1-3,5
X	MICHAEL J. THOMAS ET AL: "Role of free radical processes in stimulated human polymorphonuclear leukocytes", BIOCHEMISTRY, vol. 25, no. 24, 1 décembre 1986 (1986-12-01), pages 8042-8048, XP055069761, ISSN: 0006-2960, DOI: 10.1021/bi00372a037 paragraphe "Registry No."; page 8047	1-3,5
X	EISA B. ELHILO ET AL: "Synthesis of cis-12, 13-epoxy-cis-9-octadecenol and 12(13)-hydroxy-cis-9-octadecenol from vernonia oil using lithium aluminum hydride", JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, vol. 77, no. 8, 1 août 2000 (2000-08-01), pages 873-878, XP055069762, ISSN: 0003-021X, DOI: 10.1007/s11746-000-0139-9 abrégé	1-5,8-10

-/--

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WILLIAM A. JONES ET AL: "Insect Sex Attractants. V. The Synthesis of Some Additional Compounds Related to Gyplure", JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, vol. 7, no. 3, 1 mai 1964 (1964-05-01), pages 373-374, XP055069952, ISSN: 0022-2623, DOI: 10.1021/jm00333a037 cis-12-octadecene-1,9-diol	1-5,8-10
X	C. R. SMITH ET AL: "Dimorphecolic Acid-A Unique Hydroxydienoid Fatty Acid", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 82, no. 6, 20 mars 1960 (1960-03-20), pages 1417-1421, XP055069958, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja01491a034 page 1418; composé VII	1-5,8-10
X	FR 2 526 028 A1 (CIBA GEIGY AG [CH]) 4 novembre 1983 (1983-11-04) page 23 formule (XId); page 14	1-15
A	US 4 658 066 A (REINEHR DIETER [DE] ET AL) 14 avril 1987 (1987-04-14) colonne 8 - colonne 10; exemples I-IV	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2013/057355

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 1563897 A	18-04-1969	BE 710716 A	17-06-1968
		DE 1644805 A1	21-01-1971
		FR 1563897 A	18-04-1969
		GB 1196573 A	01-07-1970
		NL 6802033 A	14-08-1968
WO 03024922 A1	27-03-2003	CA 2460263 A1	27-03-2003
		CA 2460358 A1	27-03-2003
		CN 1582269 A	16-02-2005
		CN 1585745 A	23-02-2005
		EP 1425258 A2	09-06-2004
		EP 1436252 A1	14-07-2004
		JP 2005503412 A	03-02-2005
		JP 2005508317 A	31-03-2005
		MX PA04002336 A	05-10-2005
		MX PA04002390 A	22-11-2004
		NO 20041065 A	14-06-2004
		NO 20041066 A	14-06-2004
		PL 366978 A1	07-02-2005
		PL 366980 A1	07-02-2005
		US 2005038259 A1	17-02-2005
		WO 03024390 A2	27-03-2003
		WO 03024922 A1	27-03-2003
FR 2526028 A1	04-11-1983	CA 1220893 A1	21-04-1987
		CH 652729 A5	29-11-1985
		DE 3314951 A1	03-11-1983
		FR 2526028 A1	04-11-1983
		GB 2121036 A	14-12-1983
		JP S58196208 A	15-11-1983
		US 4463139 A	31-07-1984
		US 4642353 A	10-02-1987
US 4658066 A	14-04-1987	CA 1210781 A1	02-09-1986
		DE 3360730 D1	17-10-1985
		EP 0085653 A1	10-08-1983
		JP S58135842 A	12-08-1983
		US 4658066 A	14-04-1987