



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2012/10/02
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2013/04/11
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2014/04/02
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2012/069482
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2013/050377
(30) Priorité/Priority: 2011/10/03 (FR11 58911)

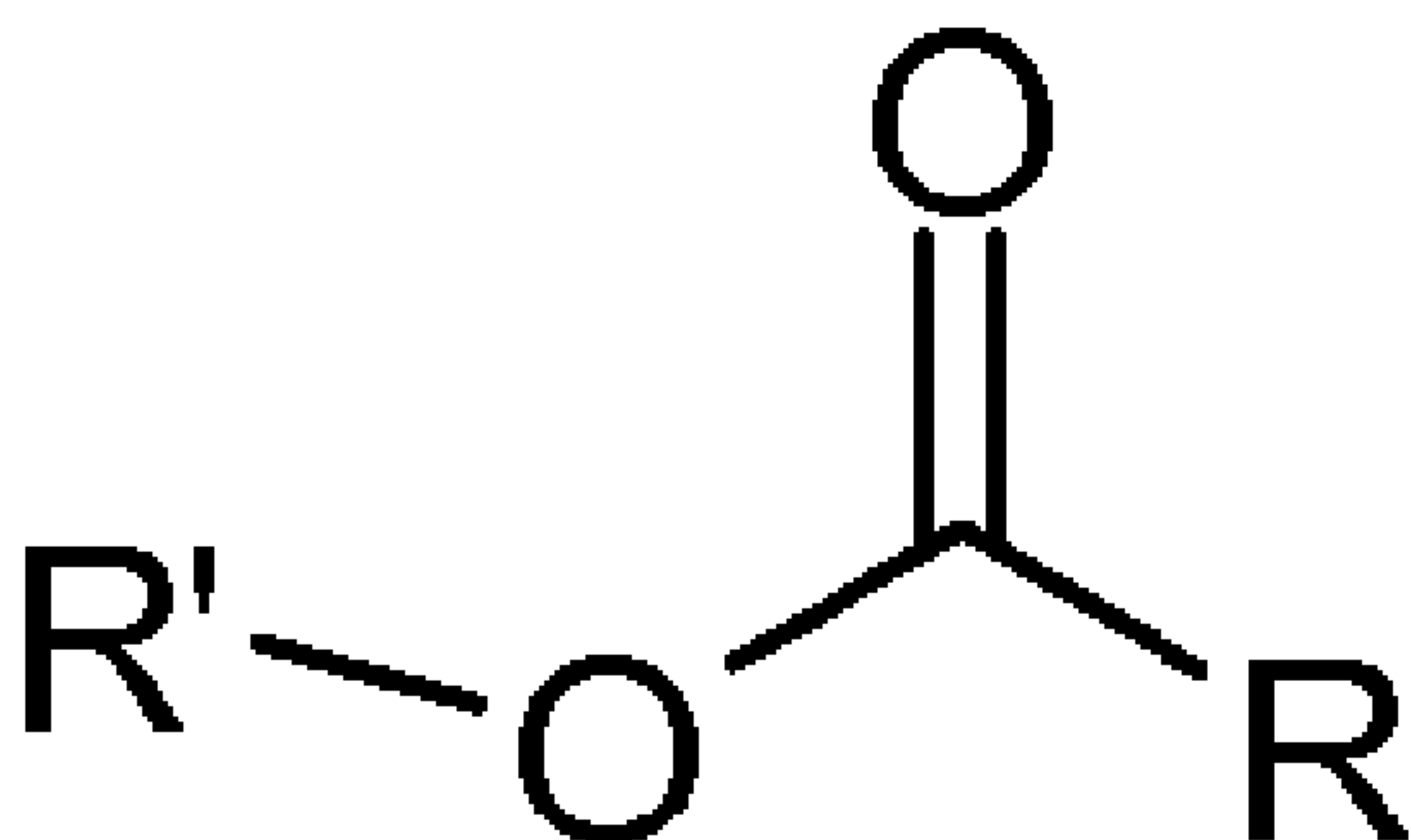
(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07H 13/04* (2006.01),
C08G 18/00 (2006.01), *C08L 67/00* (2006.01)

(71) Demandeurs/Applicants:
UNIVERSITE DE BORDEAUX, FR;
INSTITUT DES CORPS GRAS ETUDES ET
RECHERCHES TECHNIQUES - ITERG, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.), FR;
INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES
LYON, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
CRAMAIL, HENRI, FR;
BOYER, AURELIE, FR; ...

(54) Titre : PREPARATION DE POLYURETHANES ET POLYESTERS A PARTIR DE COMPOSES DE TYPE
GLYCOLIPIDE

(54) Title: PREPARATION OF POLYURETHANES AND POLYESTERS FROM GLYCOLIPID TYPE COMPOUNDS



(1)

(57) Abrégé/Abstract:

La présente invention concerne l'utilisation d'un composé de formule (1) : dans laquelle - R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 3 à 27 atomes de carbone, ledit groupe alkyle étant substitué par au moins deux groupes hydroxyle, et pouvant éventuellement contenir une insaturation; et R' est choisi parmi les sucres ou les sucre-alcools;

(72) **Inventeurs(suite)/Inventors(continued):** EPOUNE LINGOME, CEDRIC, FR; ALFOS, CARINE, FR;
GADENNE, BENOIT, FR; CLOUTET, ERIC, FR; QUENEAU, YVES, FR; MOEBS, SYLVIE, FR

(74) **Agent:** ROBIC

(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
11 avril 2013 (11.04.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/050377 A1(51) Classification internationale des brevets :
C07H 13/04 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)Yves; 11 Quai Joseph Gillet, F-69004 Lyon (FR).
MOEBS, Sylvie; 1037 Avenue Charles de Gaulle, F-
01800 Villieu (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/069482(74) Mandataires : BLOT, Philippe et al.; Cabinet Lavoix, 2,
place d'Estienne d'Orves, F-75009 Paris (FR).(22) Date de dépôt international :
2 octobre 2012 (02.10.2012)(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.

(25) Langue de dépôt : français

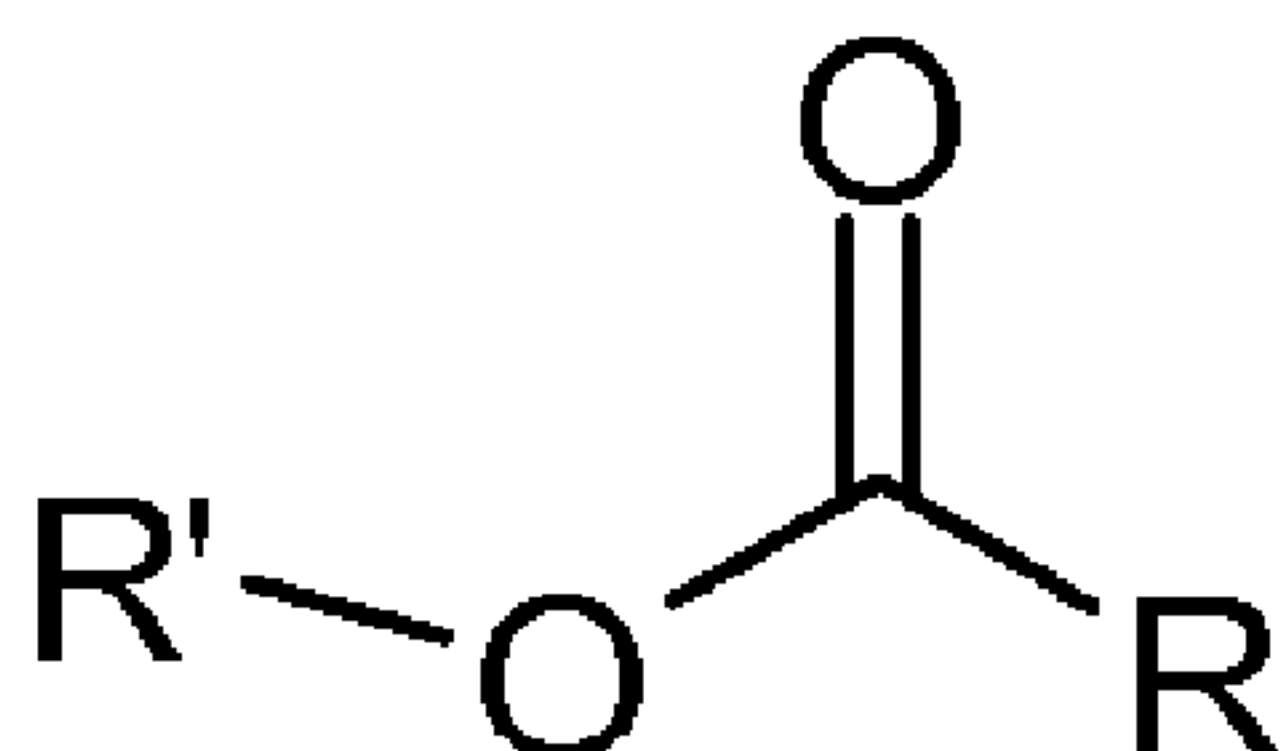
(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11 58911 3 octobre 2011 (03.10.2011) FR(71) Déposants : UNIVERSITE DE BORDEAUX I [FR/FR];
351, Cours de la Libération, F-33400 Talence (FR). INS-
TITUT DES CORPS GRAS ETUDES ET RE-
CHERCHES TECHNIQUES - ITERG [FR/FR]; 11 rue
Gaspard Monge Parc Industriel Bersol 2, F-33600 Pessac
(FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) [FR/FR]; 3, rue Michel
Ange, F-75016 Paris (FR). INSTITUT NATIONAL DES
SCIENCES APPLIQUÉES LYON [FR/FR]; 20 Avenue
Albert Einstein, F-69100 Villeurbanne (FR).(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), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).(72) Inventeurs : CRAMAIL, Henri; 61 route de Castillon, F-
33350 Sainte Terre (FR). BOYER, Aurélie; 19 rue Foy, F-
33000 Bordeaux (FR). EPOUNE LINGOME, Cédric; 47
rue Marietton, F-69009 Lyon (FR). ALFOS, Carine; 23
avenue du Parc d'Espagne, F-33600 Pessac (FR). GA-
DENNE, Benoit; 31 rue Edmond Rostand, F-33110 Le
Bouscat (FR). CLOUTET, Eric; 26 chemin de Caucetey,
F-33880 Saint Caprais De Bordeaux (FR). QUENEAU,

Publiée :

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

(54) Title : PREPARATION OF POLYURETHANES AND POLYESTERS FROM GLYCOLIPID TYPE COMPOUNDS

(54) Titre : PRÉPARATION DE POLYURÉTHANES ET POLYESTERS À PARTIR DE COMPOSÉS DE TYPE GLYCOLI-
PIDE

(I)

(57) Abstract : The present invention relates to the use of a compound of formula (1): wherein - R represents a linear or branched alkyl group comprising from 3 to 27 carbon atoms, said alkyl group being replaced by at least two hydroxyl groups, and optionally being able to contain one unsaturation; and R' is selected from the sugars or sugar alcohols;

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'un composé de formule (1) : dans laquelle - R représente un groupe al-
kyle linéaire ou ramifié, comprenant de 3 à 27 atomes de carbone, ledit groupe alkyle étant substitué par au moins deux groupes hy-
droxyle, et pouvant éventuellement contenir une insaturation; et R' est choisi parmi les sucres ou les sucre-alcools;

WO 2013/050377 A1

Préparation de polyuréthanes et polyesters à partir de composés de type glycolipide

La présente invention a pour objet de nouveaux polyuréthanes et de nouveaux polyesters.

5 La présente invention a également pour objet de nouveaux monomères ainsi que leur procédé de préparation et leur utilisation pour la synthèse de polyuréthanes et polyesters.

La plupart des glycopolymères (polymères dont la structure comporte des groupements saccharidiques) synthétisés sont issus de dérivés vinyliques (Narain R. *et al.*, *Eur. Polym. J.*, 2002, 38, 273-280), acryliques (Bernard, J. *et al.*, *Biomacromolecules*, 2005, 7, p. 232-238 ; Barros M.T. *et al.*, *Eur. Polym. J.*, 2009, 45, p. 295-301 ; Narain R. *et al.*, *Biomacromolecules*, 2003, 4, p. 1746-1758) ou acryloyles (Muthukrishnan, H. *et al.*, *Macromolecules*, 2005, 38, p. 3108-3119) sur lesquels sont incorporés des groupements saccharides pendants. La synthèse de polyuréthanes linéaires issus de dérivés glycosidiques a été très peu étudiée car il est difficile d'obtenir un monomère possédant une fonctionnalité de deux, la plupart des sucres possédant plus de 4 fonctions alcool réactives. Par ailleurs, plusieurs travaux ont porté sur la synthèse de polyuréthanes issus de corps gras. Ces derniers présentent des propriétés thermomécaniques limitées, telles qu'une température de transition vitreuse basse et des modules faibles.

20

Il existe donc un besoin de disposer de polyuréthanes présentant des propriétés thermomécaniques améliorées par rapport aux polyuréthanes issus de dérivés de corps gras.

La présente invention a pour but de fournir des polyuréthanes et polyesters possédant de bonnes propriétés thermo-mécaniques, à partir de dérivés de type glycolipide.

25

La présente invention a également pour but de fournir de nouveaux monomères de type glycolipide ainsi que leur utilisation pour la préparation de polyuréthanes et polyesters.

Un des buts de la présente invention est de fournir un procédé de préparation de polyuréthanes et de polyesters, sous forme linéaire.

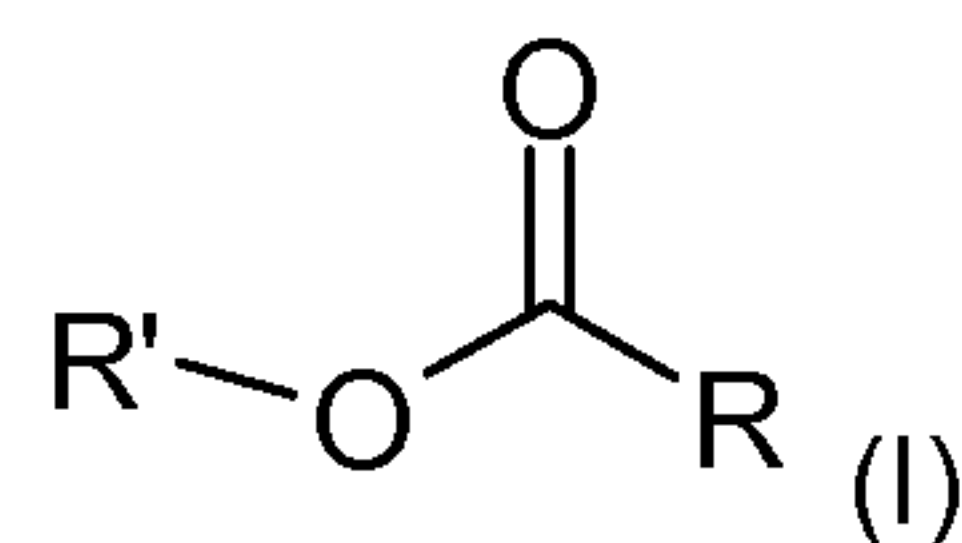
30

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation de polyuréthanes et polyesters, sous forme de réseau.

Un autre but de l'invention est d'utiliser les polyuréthanes et polyesters obtenus selon l'invention pour des applications à haute valeur ajoutée, notamment dans le domaine médical et pharmaceutique.

35

Selon un premier aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'un composé de formule (I) :



5

dans laquelle :

- R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 3 à 27 atomes de carbone, de préférence de 8 à 27 atomes de carbone, ledit groupe alkyle étant substitué par au moins deux groupes hydroxyle, et pouvant éventuellement
- 10 contenir une ou plusieurs insaturations ; et
- R' est choisi parmi les sucres ou les sucre-alcools ;

pour la préparation de polymères choisis parmi les polyuréthanes et les polyesters.

De préférence, la présente invention concerne l'utilisation d'un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus pour la préparation de polyuréthanes.

15 Dans le cadre de cette invention, et sauf mention contraire, on entend par « sucre », un glucide choisi parmi les oses et les osides, et comprenant de 1 à 10 unités monosaccharidiques. Par exemple, en guise de sucre selon l'invention, on trouve le thréose, l'érythrose, le désoxyribose, le ribose, le xylose, le ribulose, le lyxose, le glucose, le méthyl glucoside, le mannose, le fructose, l'idose, le sorbose, le galactose, l'allose, le

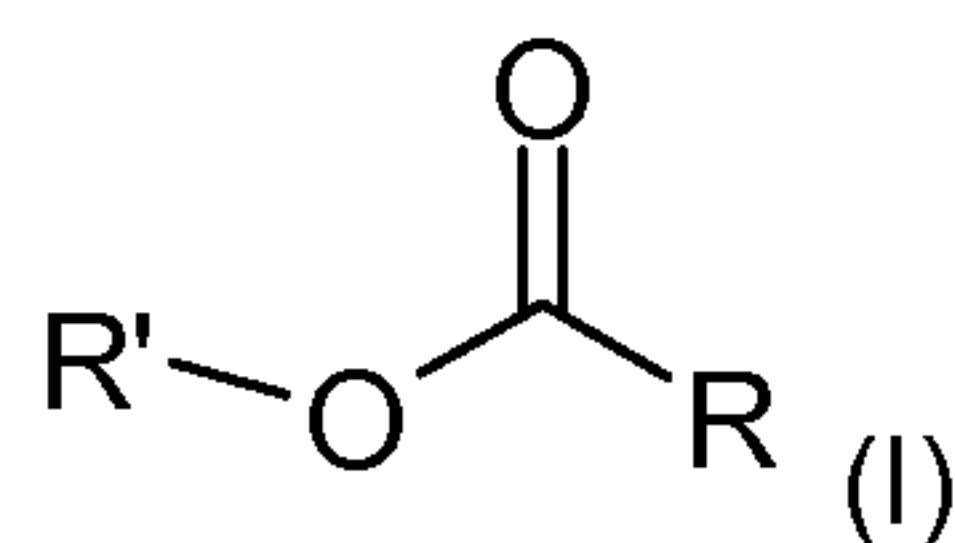
20 maltose, le lactose, l'isomaltose, l'isomaltulose, le cellobiose, et le saccharose, le raffinose, le mélézitose. Les osides comportent une chaîne glycosidique alkyle linéaire ou ramifiée comprenant de 1 à 12 atomes de carbone. De préférence, le sucre selon l'invention est choisi parmi le méthyl glucoside et le saccharose.

Dans le cadre de cette invention, et sauf mention contraire, on entend par « sucre-alcool », un dérivé de sucre tel que défini selon l'invention, et comprenant de 1 à 12

25 fonctions hydroxyles. Un « sucre-alcool » peut notamment être un sucre sur lequel est greffée une chaîne comprenant une à plusieurs fonctions hydroxyles ou un sucre dont la fonction réductrice a été hydrogénée. Selon l'invention, le terme « sucre-alcool » peut être assimilé au terme « dérivés de sucre ». Par exemple, à titre de sucre-alcool selon

30 l'invention, on trouve le sorbitol, l'isomalt, le xylitol, le mannitol et l'arabinitol. De préférence, les sucre-alcools selon l'invention sont choisis parmi le sorbitol et l'isomalt.

Selon un autre aspect, l'invention concerne des composés de formule (I) :



5

dans laquelle :

- R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 3 à 27 atomes de carbone, de préférence de 8 à 27 atomes de carbone, ledit groupe alkyle étant substitué par au moins deux groupes hydroxyles, et pouvant éventuellement contenir une ou plusieurs insaturations ; et
- R' est choisi parmi les sucres ou les sucre-alcools.

10

Selon un mode de réalisation, R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 10 à 25 atomes de carbone, de préférence de 15 à 20 atomes de carbone. En particulier, R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 17 atomes de carbone.

15

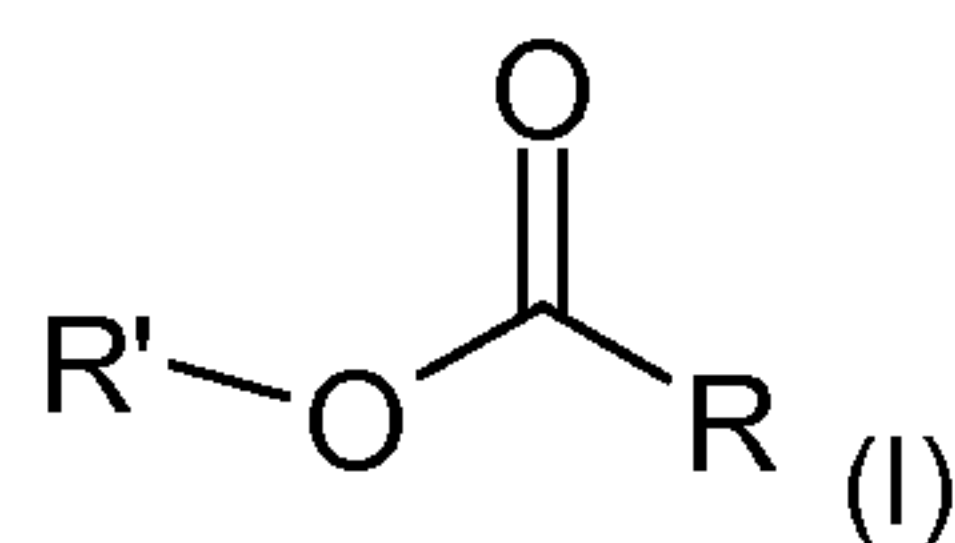
Selon un mode de réalisation, R représente un groupe alkyle linéaire.

Selon un mode de réalisation, R est substitué par au moins deux groupes hydroxyles, de préférence par 2 à 4 groupes hydroxyles. De préférence, R est substitué par deux groupes hydroxyles.

20

Selon un mode de réalisation, R comprend une insaturation.

Selon un mode de réalisation, l'invention concerne des composés de formule (I) :



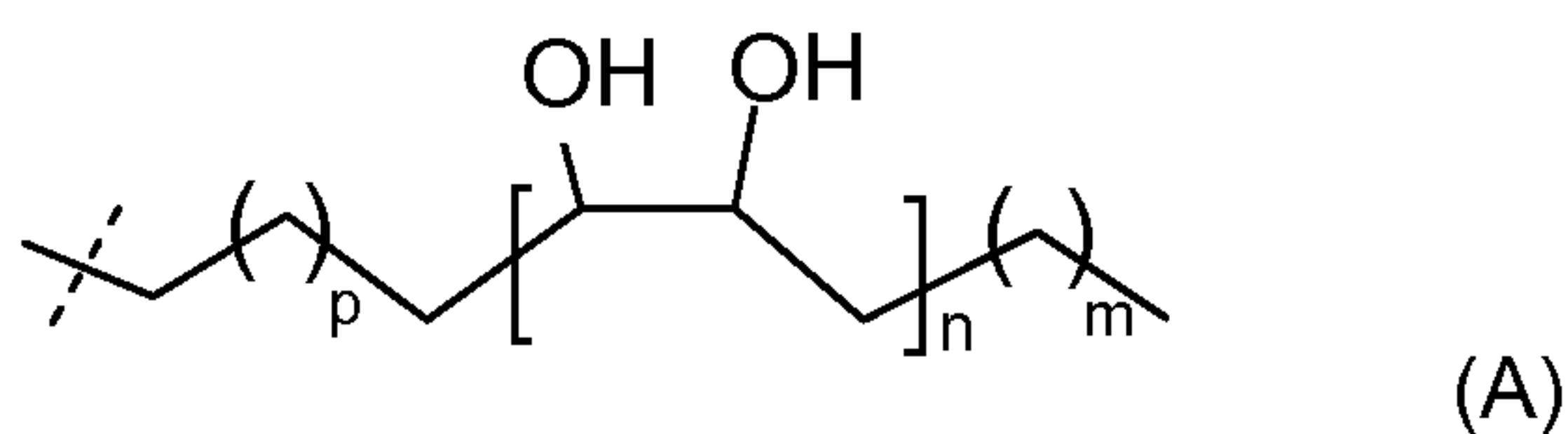
25

dans laquelle :

- R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 27 atomes de carbone, ledit groupe alkyle étant substitué par au moins deux groupes hydroxyles, et pouvant éventuellement contenir une insaturation ; et
- R' est choisi parmi les sucres ou les sucre-alcools.

30

Selon un mode de réalisation, la présente invention concerne un composé de formule (I) tel que défini précédemment, dans lequel R répond à la formule (A) :

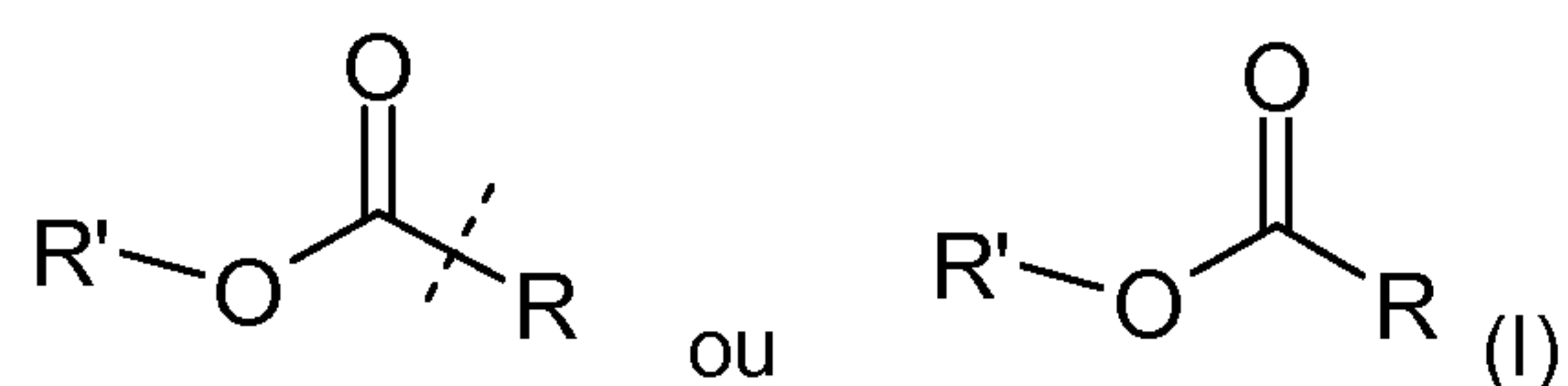


dans laquelle :

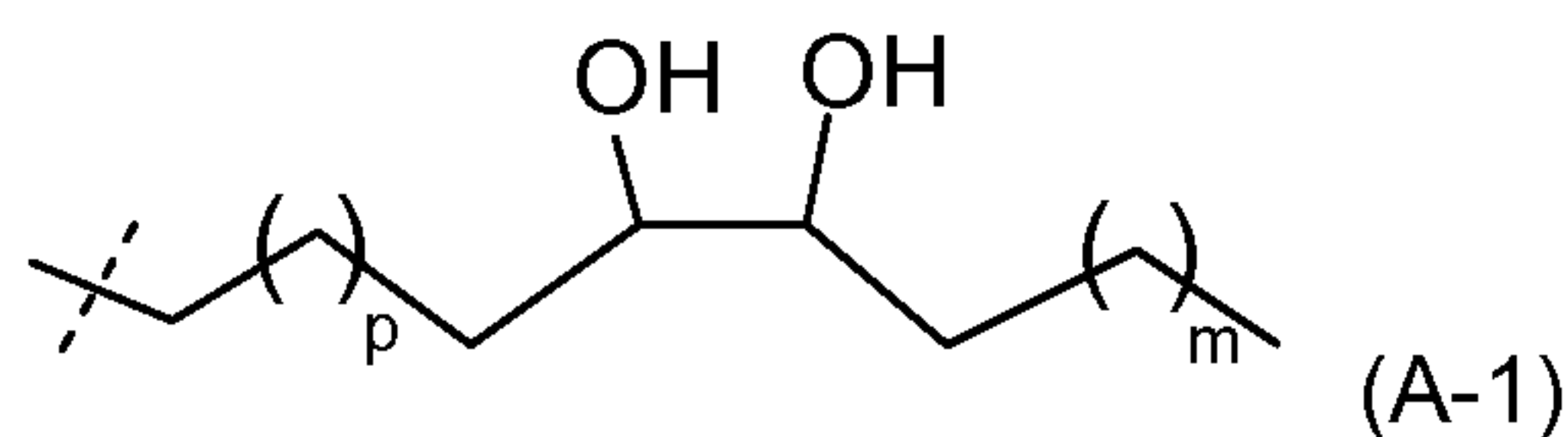
- 10
- n est un entier compris de 1 à 3 ;
 - m est un entier compris de 1 à 6 ;
 - p est un entier compris de 1 à 9.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, la liaison sur laquelle se trouve le sigle , signifie que ladite liaison est reliée au carbone de la fonction carbonyle du composé (I). Ainsi, dans le cadre de l'invention, le composé de formule (I) peut s'écrire selon les deux façons suivantes :

15



20 Selon un mode de réalisation particulier, dans la formule (I) susmentionnée, R répond à la formule (A-1) suivante :

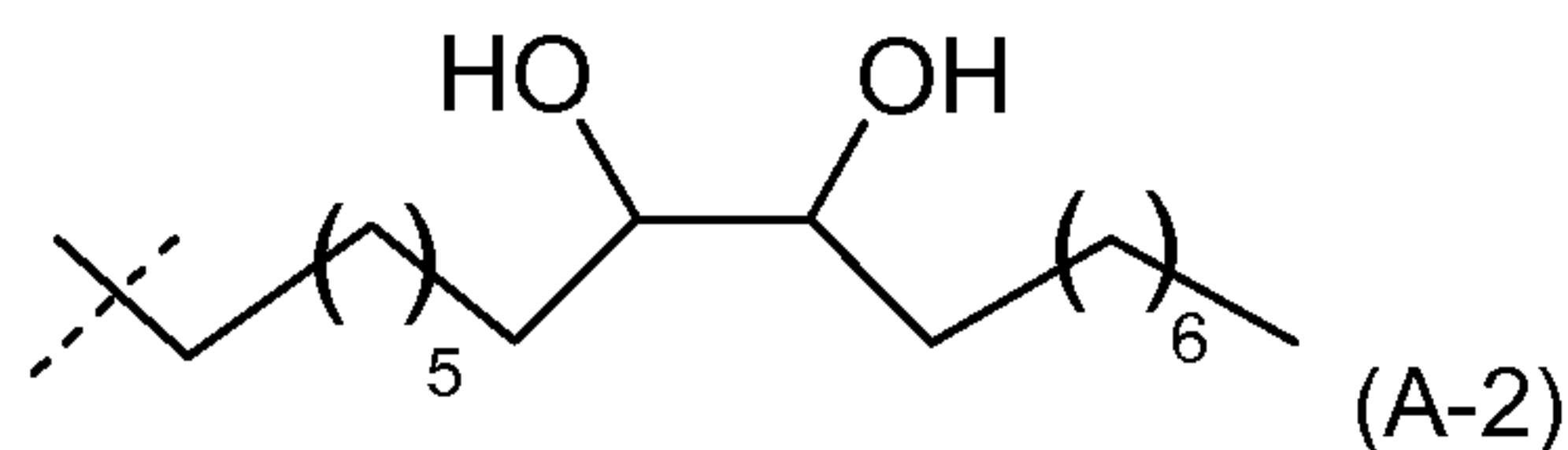


dans laquelle :

- 25
- m est un entier compris de 1 à 6 ; et
 - p est un entier compris de 1 à 9.

Les composés de formule (I) pour lesquels R répond à la formule (A-1) correspondent à des composés de formule (I) où R répond à la formule (A) et dans laquelle n vaut 1.

De préférence, dans la formule (I) susmentionnée, R répond à la formule (A-2) suivante :



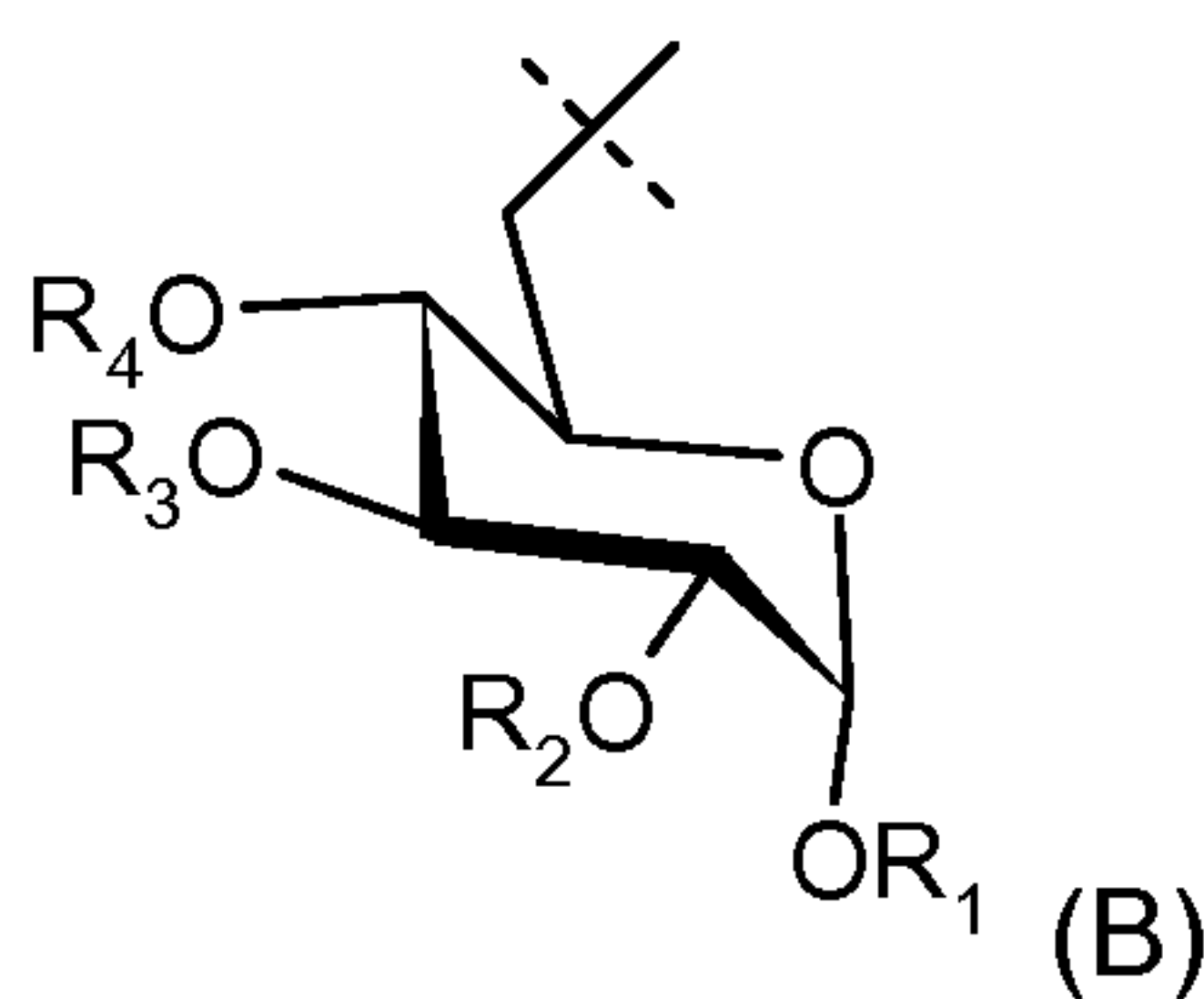
- 5 Les composés de formule (I) pour lesquels R répond à la formule (A-2) correspondent à des composés de formule (I) où R répond à la formule (A) et dans laquelle n vaut 1, p vaut 5 et m est égale à 6.

Selon un mode de réalisation, la présente invention concerne un composé de formule (I)
 10 tel que défini précédemment, dans lequel R' est choisi dans le groupe constitué du thréose, l'érythrose, le désoxyribose, le ribose, le xylose, le ribulose, le lyxose, le glucose, le méthyl glucoside, le mannose, le fructose, l'idose, le sorbose, le galactose, l'allose, le maltose, le lactose, l'isomaltose, l'isomaltulose, le cellobiose, le saccharose, le raffinose, le mélézitose, le sorbitol, l'isomalt, le xylitol, le mannitol et l'arabinitol.

15 Selon un mode de réalisation, R' est choisi dans le groupe constitué du thréose, de l'érythrose, du désoxyribose, du ribose, du xylose, du ribulose, du lyxose, du méthyl glucoside, de l'idose, du galactose, de l'allose, du maltose, du lactose, de l'isomaltose, de l'isomaltulose, du cellobiose, du saccharose, du raffinose, du mélézitose, du sorbitol, de l'isomalt, du xylitol et de l'arabinitol.

20 Préférentiellement, R' est choisi dans le groupe constitué du sorbitol, de l'isomalt, du méthyl glucoside et du saccharose.

Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne des composés de formule (I), caractérisés en ce que R' répond à la formule (B) suivante :



dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe CH₃C(O)- ; un

6

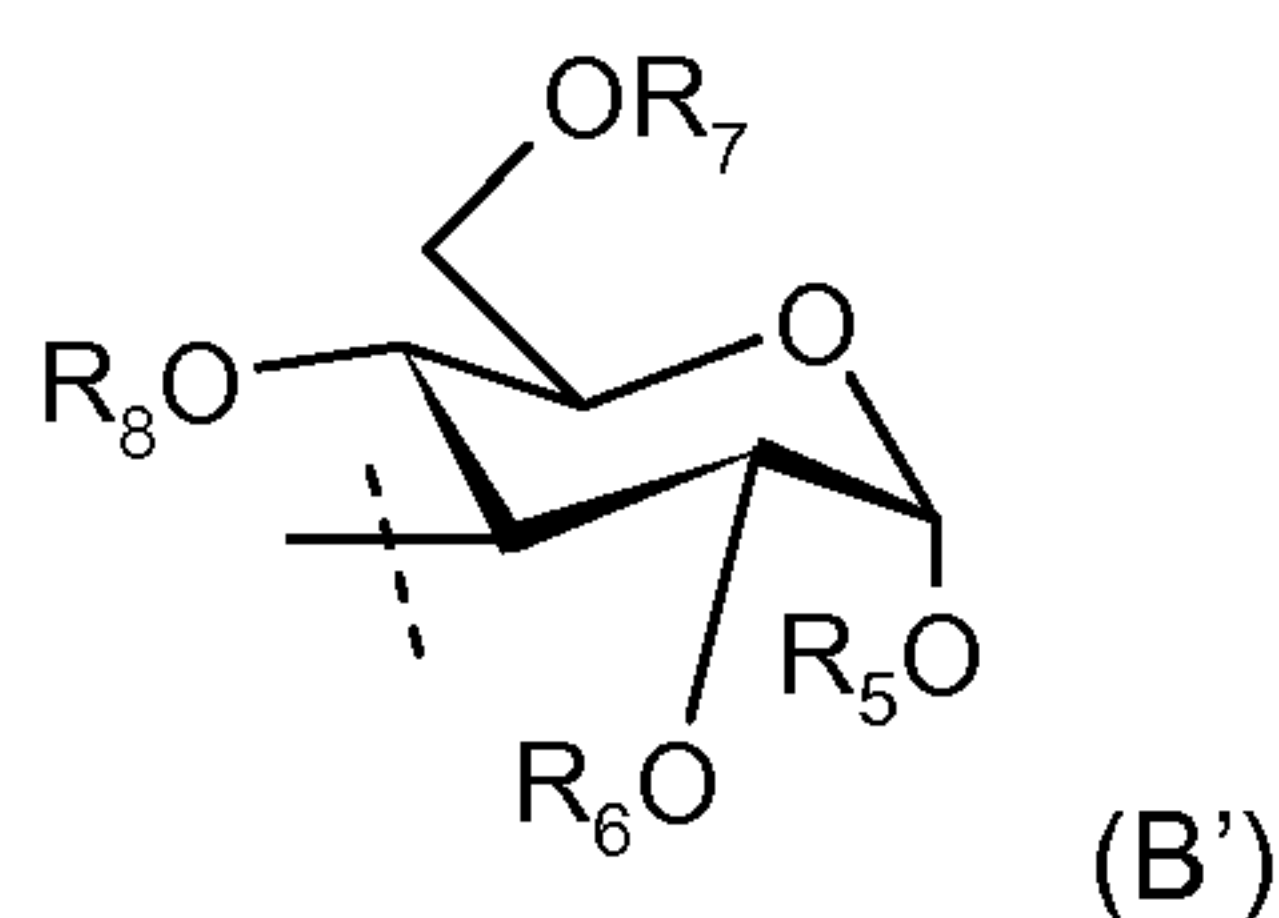
groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbone; un groupe ((C1-C6)alkyle)₃-Si- ou R₁ et R₂, R₂ et R₃, ou R₃ et R₄, forment ensemble un groupe isopropylidène.

De préférence, R₁, R₂, R₃ et R₄ sont indépendamment les uns des autres choisis parmi H et un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

- 5 Selon l'invention, des composés préférés sont ceux pour lesquels R₁ représente méthyle, et R₂, R₃ et R₄ représentent H.

La présente invention peut également concerner des composés de formule (I) dans laquelle R' peut répondre à la formule (B') :

10



dans laquelle R₅, R₆, R₇ et R₈ représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe CH₃C(O)- ; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe ((C1-C6)alkyle)₃-Si- ou R₅ et R₆ ou R₇ et R₈, forment ensemble un groupe isopropylidène.

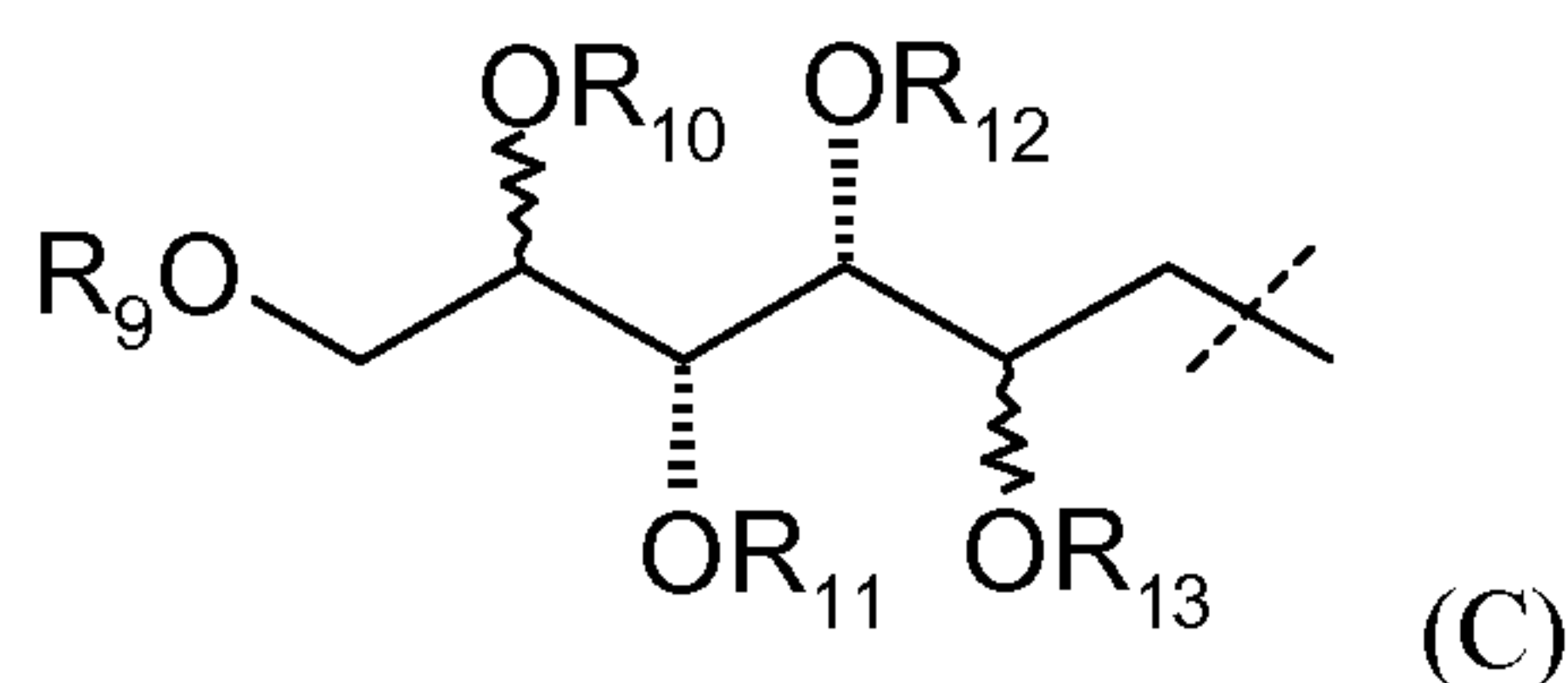
15

De préférence, R₅, R₆, R₇ et R₈ sont indépendamment les uns des autres choisis parmi H et un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

Selon l'invention, des composés préférés sont ceux pour lesquels R₅ représente méthyle, et R₆, R₇ et R₈ représentent H.

20

Selon un autre mode de réalisation, la présente invention concerne des composés de formule (I) pour laquelle R' répond à la formule (C) :



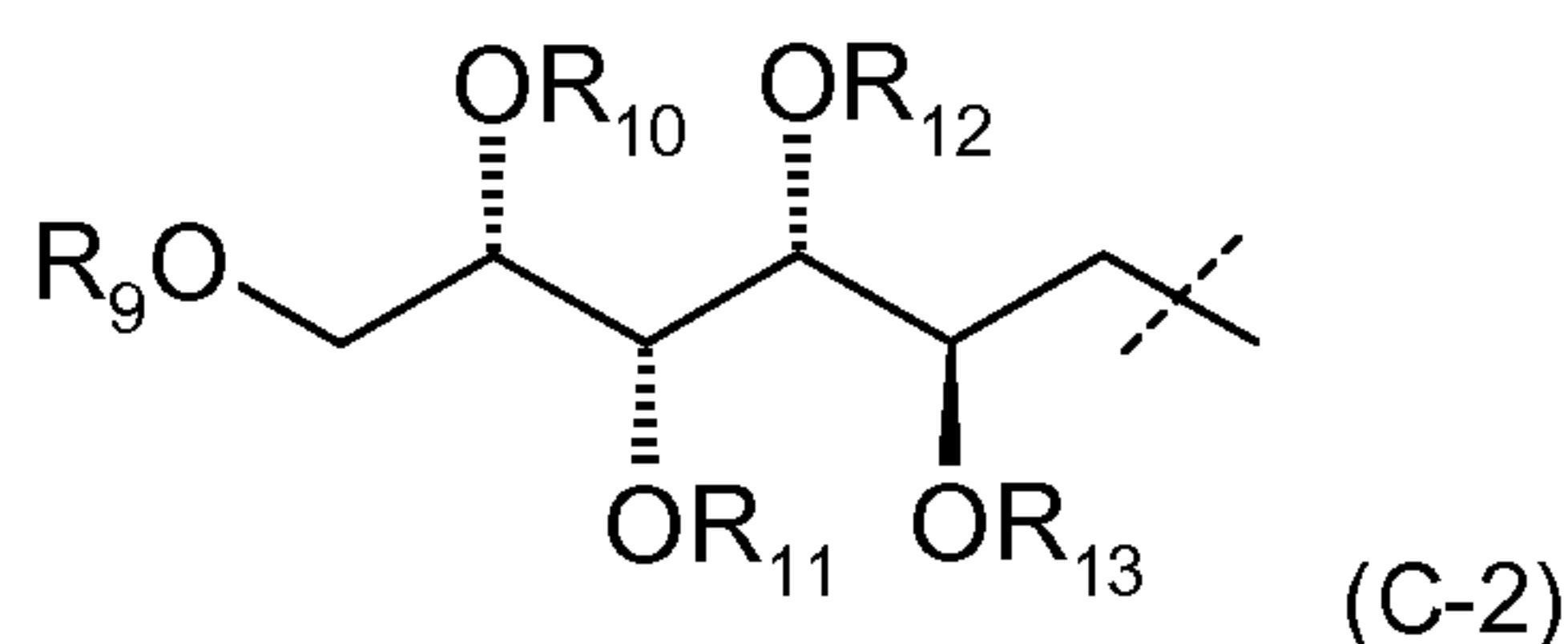
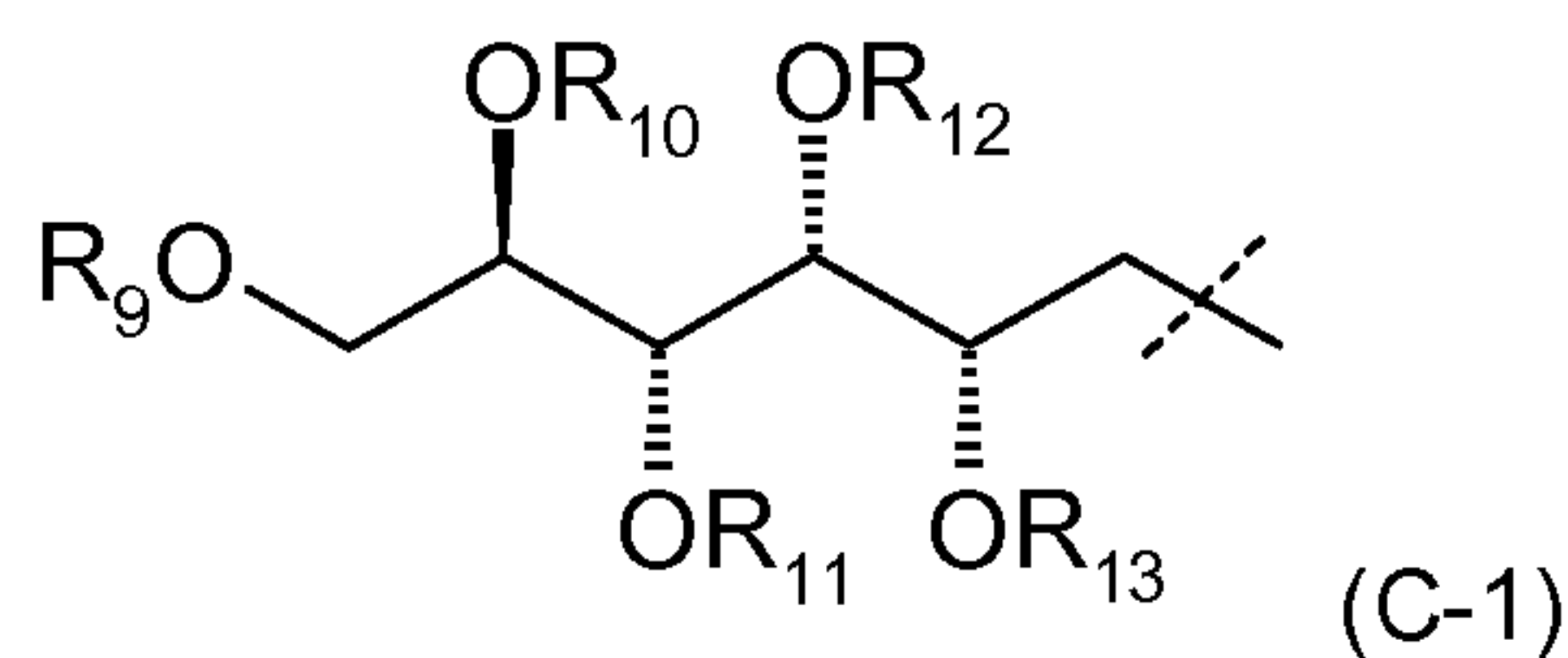
25

dans laquelle R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe CH₃C(O)- ; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe ((C1-

C6)alkyle)₃-Si- ou R₉ et R₁₀, ou R₁₀ et R₁₁, ou R₁₁ et R₁₂, ou R₁₂ et R₁₃, forment ensemble un groupe isopropylidène.

De préférence, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ sont indépendamment les uns des autres choisis parmi H et un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

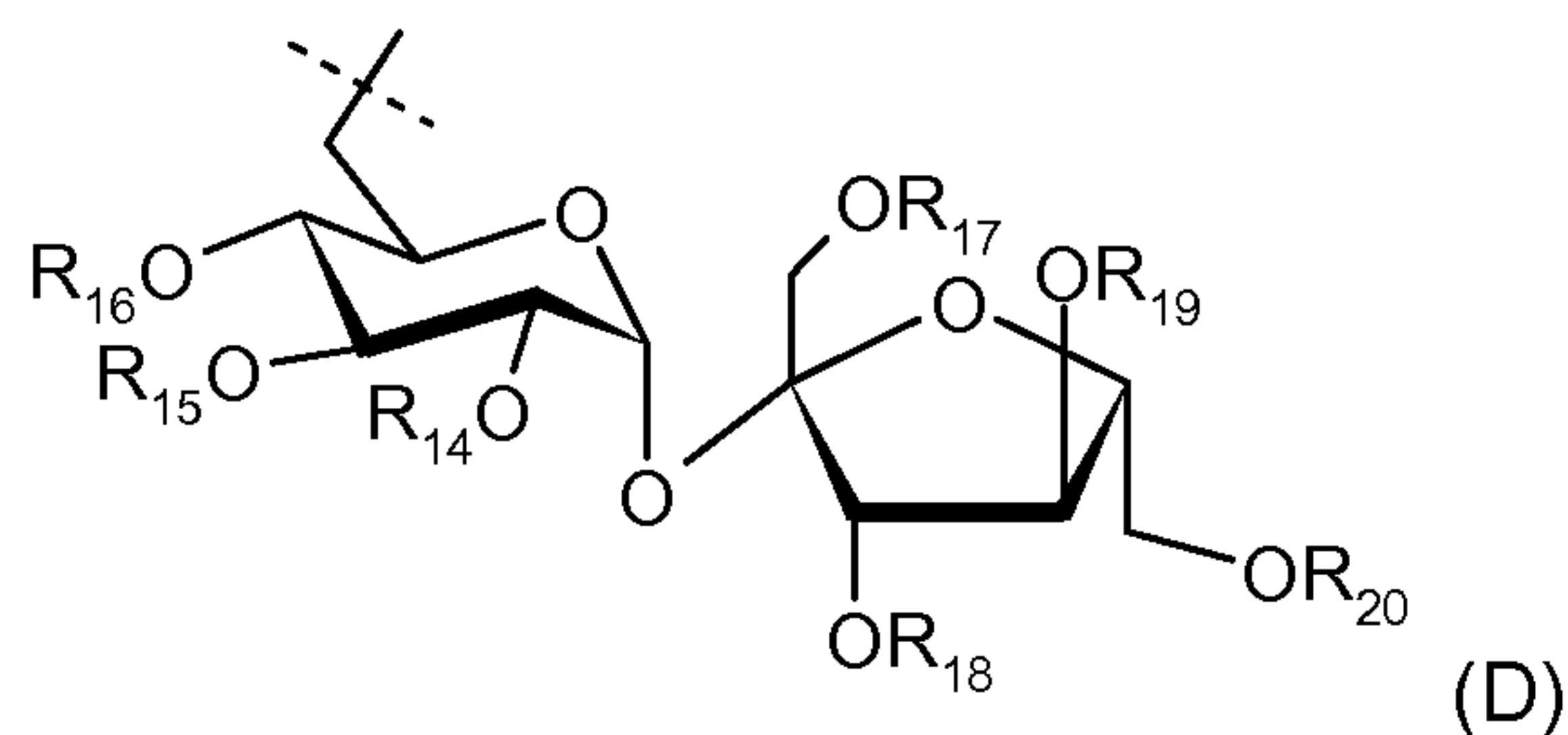
- 5 Des composés préférés de formule (I) susmentionnée, sont ceux pour lesquels R' répond à l'une quelconque des formules suivantes :



Selon l'invention, des composés préférés sont ceux pour lesquels R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent H.

- 15 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, représente une liaison qui peut être en avant ou en arrière du plan que forme la chaîne aliphatique principale.

Selon un autre mode de réalisation, la présente invention concerne des composés de formule (I) pour laquelle R' répond à la formule (D) suivante:



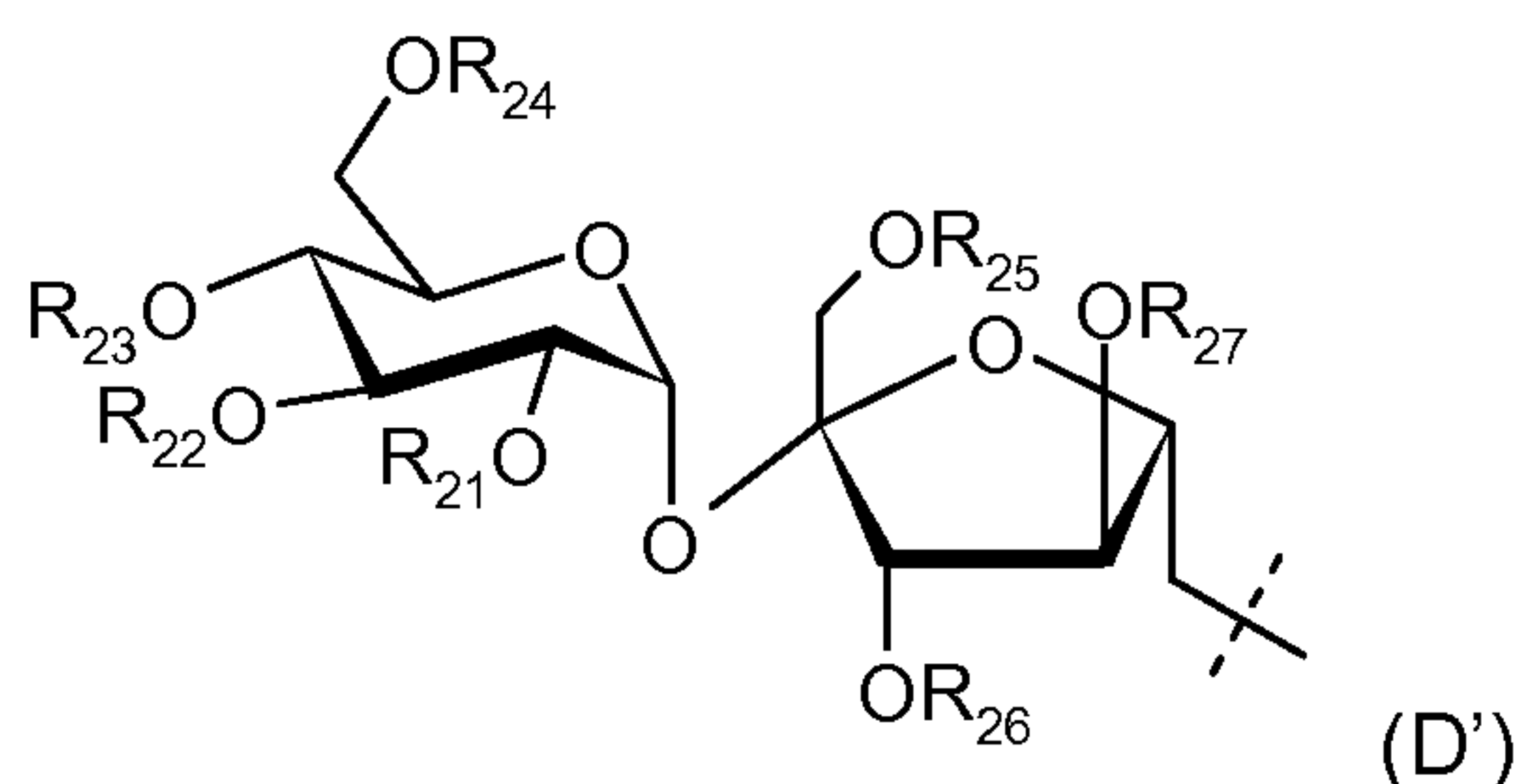
dans laquelle R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉ et R₂₀ représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe CH₃C(O)- ; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe ((C1-C6)alkyle)₃-Si- ou R₁₄ et R₁₇ ou R₁₉ et R₂₀ forment ensemble un groupe isopropylidène.

De préférence, R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} et R_{20} sont indépendamment les uns des autres choisis parmi H et un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

Selon l'invention, des composés préférés sont ceux pour lesquels R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} et R_{20} représentent H.

5

Selon un autre mode de réalisation, la présente invention concerne des composés de formule (I) pour laquelle R' répond à la formule (D') suivante:

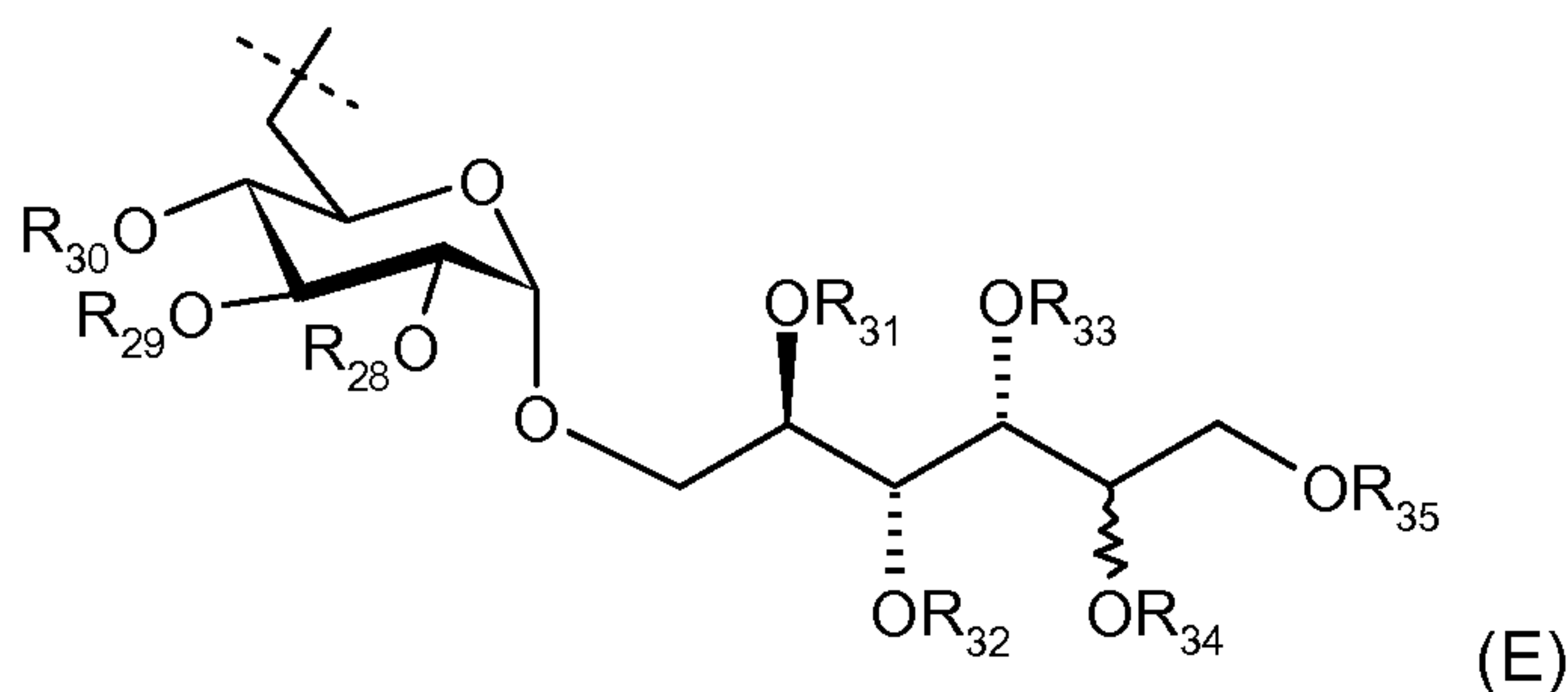


dans laquelle R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} et R_{27} représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe $\text{CH}_3\text{C(O)-}$; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe $((\text{C1-C6})\text{alkyle})_3\text{-Si-}$ ou R_{23} et R_{24} ou R_{21} et R_{25} ou R_{26} et R_{27} forment ensemble un groupe isopropylidène.

De préférence, R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} et R_{27} sont indépendamment les uns des autres choisis parmi H et un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

Selon l'invention, des composés préférés sont ceux pour lesquels R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} et R_{27} représentent H.

Selon un autre mode de réalisation, la présente invention concerne des composés de formule (I) pour laquelle R' répond à la formule (E) suivante:



dans laquelle R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} et R_{35} représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe $\text{CH}_3\text{C(O)-}$; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un

25

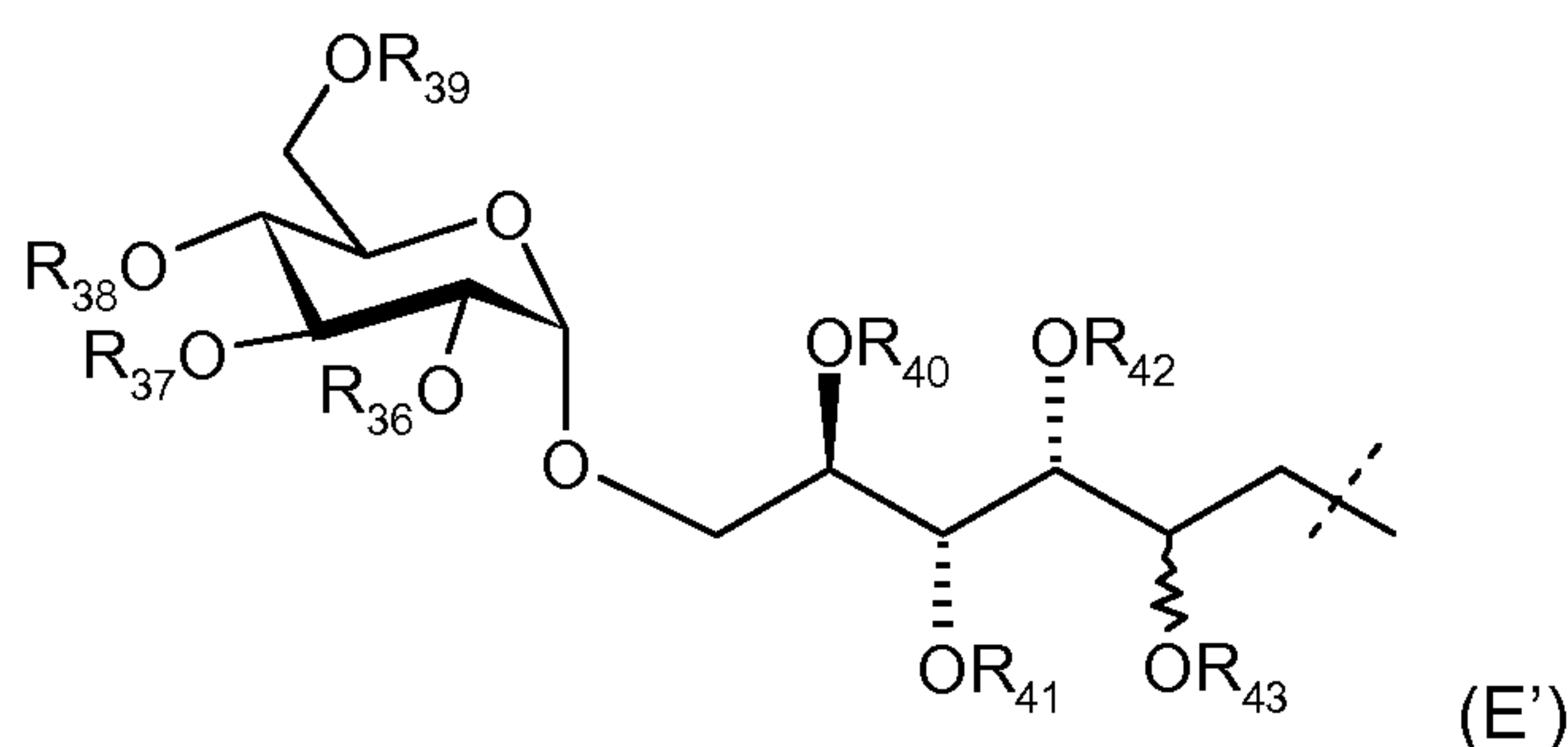
groupe ((C1-C6)alkyle)₃-Si- ou R₂₉ et R₃₀ ou R₃₁ et R₃₂ ou R₃₂ et R₃₃ ou R₃₃ et R₃₄ forment ensemble un groupe isopropylidène.

De préférence, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄ et R₃₅ sont indépendamment les uns des autres choisis parmi H et un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

- 5 Selon l'invention, des composés préférés sont ceux pour lesquels R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄ et R₃₅ représentent H.

Selon un autre mode de réalisation, la présente invention concerne des composés de formule (I) pour laquelle R' répond à la formule (E') suivante:

10

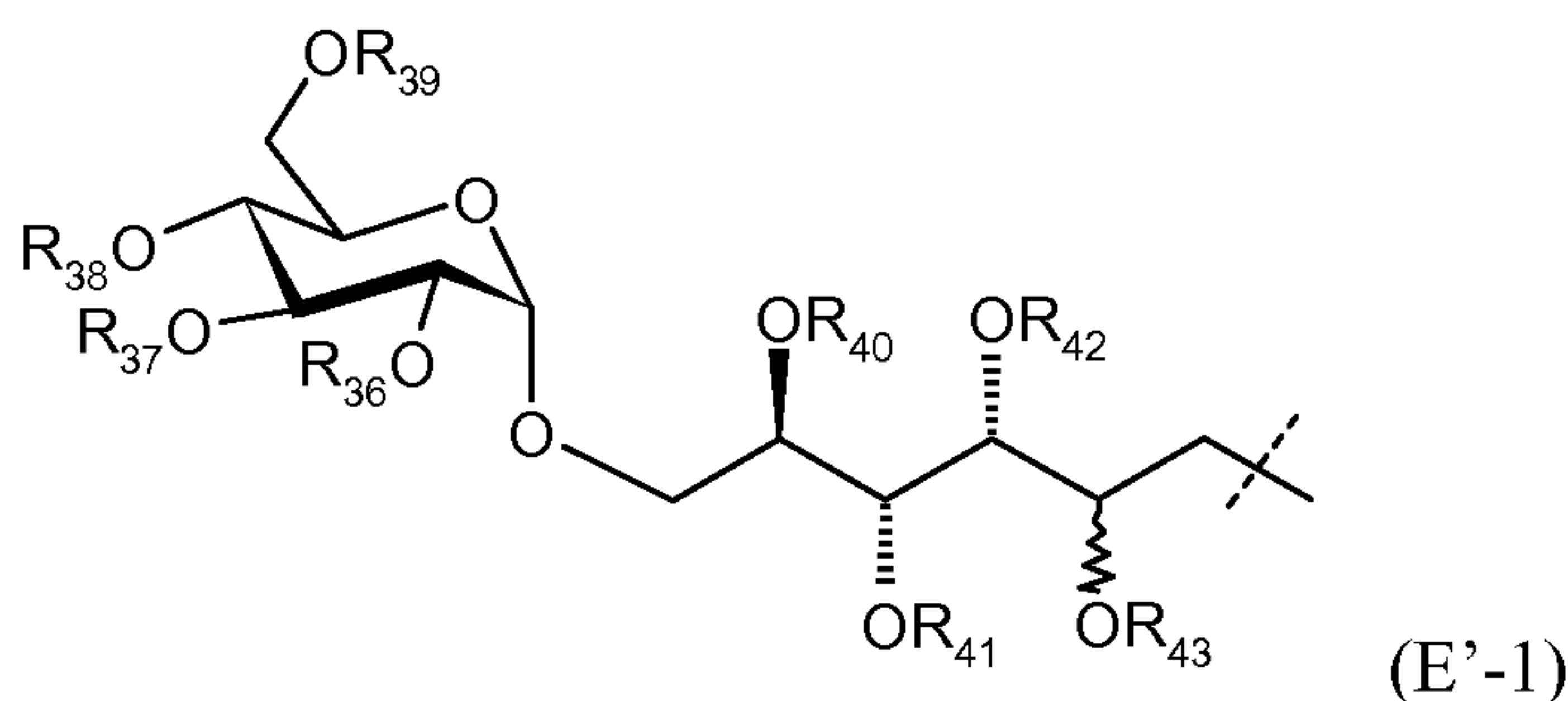


dans laquelle R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉, R₄₀, R₄₁, R₄₂ et R₄₃ représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe
 15 CH₃C(O)- ; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe ((C1-C6)alkyle)₃-Si- ou R₃₇ et R₃₈ ou R₃₈ et R₃₉ ou R₄₀ et R₄₁ ou R₄₁ et R₄₂, ou R₄₂ et R₄₃ forment ensemble un groupe isopropylidène.

De préférence, R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉, R₄₀, R₄₁, R₄₂ et R₄₃ sont indépendamment les uns des autres choisis parmi H et un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

20

Des composés préférés de formule (I) susmentionnée, sont ceux pour lesquels R' répond à la formule suivante :



25

Selon l'invention, des composés préférés sont ceux pour lesquels R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} et R_{43} représentent H.

5 Selon l'invention, les groupes R_1 à R_{43} peuvent représenter tout groupe protecteur connu des fonctions hydroxyles des sucres, notamment un groupement $-SO_2-(C_6-C_{10})$ aryle ou un groupement $-SO_2-(C_1-C_6)$ alkyle.

Les inventeurs ont avantageusement préparé de nouveaux monomères glycosylés dérivés de ressources renouvelables.

10 Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, le terme « monomère glycosylé » ou « synthon glycosylé » représente un monomère polyol biosourcé issu de la condensation d'une chaîne grasse hydroxylée avec un dérivé contenant un ou plusieurs motifs sucres. Parmi les chaînes grasses, on peut citer les chaînes issues de l'acide oléique, l'acide palmitoléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide erucique ou
15 l'acide ricinoléique.

Les monomères glycosylés selon l'invention sont également appelés « dérivés glycolipidiques » ou « dérivés glycolipides », car ils dérivent à la fois de chaîne grasse et de sucres.

Les composés de formule (I) susmentionnée comportent donc à la fois une partie
20 « chaîne grasse » et une partie « sucre » au sein de leur structure, qui comprennent chacune de une à plusieurs fonctions alcools.

Les structures de ces polyols biosourcés selon l'invention s'avèrent très intéressantes en raison des multiples fonctions alcools présentes sur lesdits polyols, qui en font des précurseurs potentiels de réseaux de polymères, et notamment de réseaux de
25 polyuréthanes. Ces monomères sont avantageusement des précurseurs fonctionnels à fonctionnalité contrôlée.

Par ailleurs, la pureté des monomères est importante car elle peut permettre d'optimiser les propriétés des polymères obtenus selon l'invention.

Les composés de formule (I) susmentionnée peuvent être utilisés à titre de tensioactifs.

30

Parmi les radicaux "alkyle", on peut notamment citer, lorsqu'ils sont linéaires, les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, nonyle et décyle. On peut notamment citer, lorsqu'ils sont ramifiés ou substitués par un ou plusieurs radicaux alkyles, les radicaux isopropyle, tert-butyle, 2-éthylhexyle, 2-méthylbutyle, 2-
35 méthylpentyle, 1-méthylpentyle et 3-méthylheptyle.

Selon la présente invention, les radicaux "alkylène" représentent des radicaux (également nommés alkylidènes) dérivés des alcanes dont les deux atomes d'hydrogène terminaux ont été supprimés. Lorsque lesdits radicaux alkylènes sont linéaires, ils peuvent être représentés par la formule $-(CH_2)_k-$, k correspondant au nombre d'atomes de carbone de l'alcane dont est issu le radical alkylène.

Selon la présente invention, les radicaux « aryles » représentent des mono- ou bi-cycles hydrocarbonés comprenant de 6 à 14 atomes de carbones, éventuellement substitué. On peut notamment citer le phényle ou l'anthracène.

Selon la présente invention, on entend par radicaux « cycloalkylène », des radicaux dérivés des cycloalkanes dont un atome d'hydrogène terminal a été supprimé.

Selon l'invention, les radicaux cycloalkylènes peuvent être substitués par un ou plusieurs groupes (C1-C6)alkyles.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par (C1-C6)alkyle, un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par (C6-C10)aryle, un groupe aryle comprenant de 6 à 10 atomes de carbone.

L'expression "arylène" désigne un radical (également nommé arènediyle) dérivé des arènes dont deux atomes d'hydrogène du cycle ont été supprimés. Parmi les radicaux arylènes, on peut par exemple citer les radicaux o-phénylène ou benzène-1,2-diyle.

Selon la présente invention, les radicaux « arylalkyles » représentent un radical alkyle substitué par un groupe aryle. Les radicaux arylalkyle sont des radicaux aryl-alkyl-, le groupes aryles et alkyles étant tels que définis ci-dessus. Parmi les radicaux arylalkyles, on peut notamment citer le radical benzyle ou phénéthyle. Ces groupes arylalkyles peuvent être substitués par ou un plusieurs substituants choisis parmi amino, hydroxy, halogène, alkyle ou alcoxy.

Selon l'invention, le radical « cycloalkyle » représente tout groupement non aromatique mono ou bi-cyclique, contenant de 4 à 10 atomes de carbones. On peut notamment citer le cyclobutyle, le cyclopentyle, le cyclohexyle, le cycloheptyle, le cyclooctyle.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'un composé de formule (I) tel que défini précédemment et d'un (poly)isocyanate. Le polymère obtenu selon ce mode de réalisation est un homopolymère, de type polyuréthane.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un polyester susceptible d'être obtenu par réaction d'un composé de formule (I) tel que défini précédemment avec par exemple un di-chlorure d'acide.

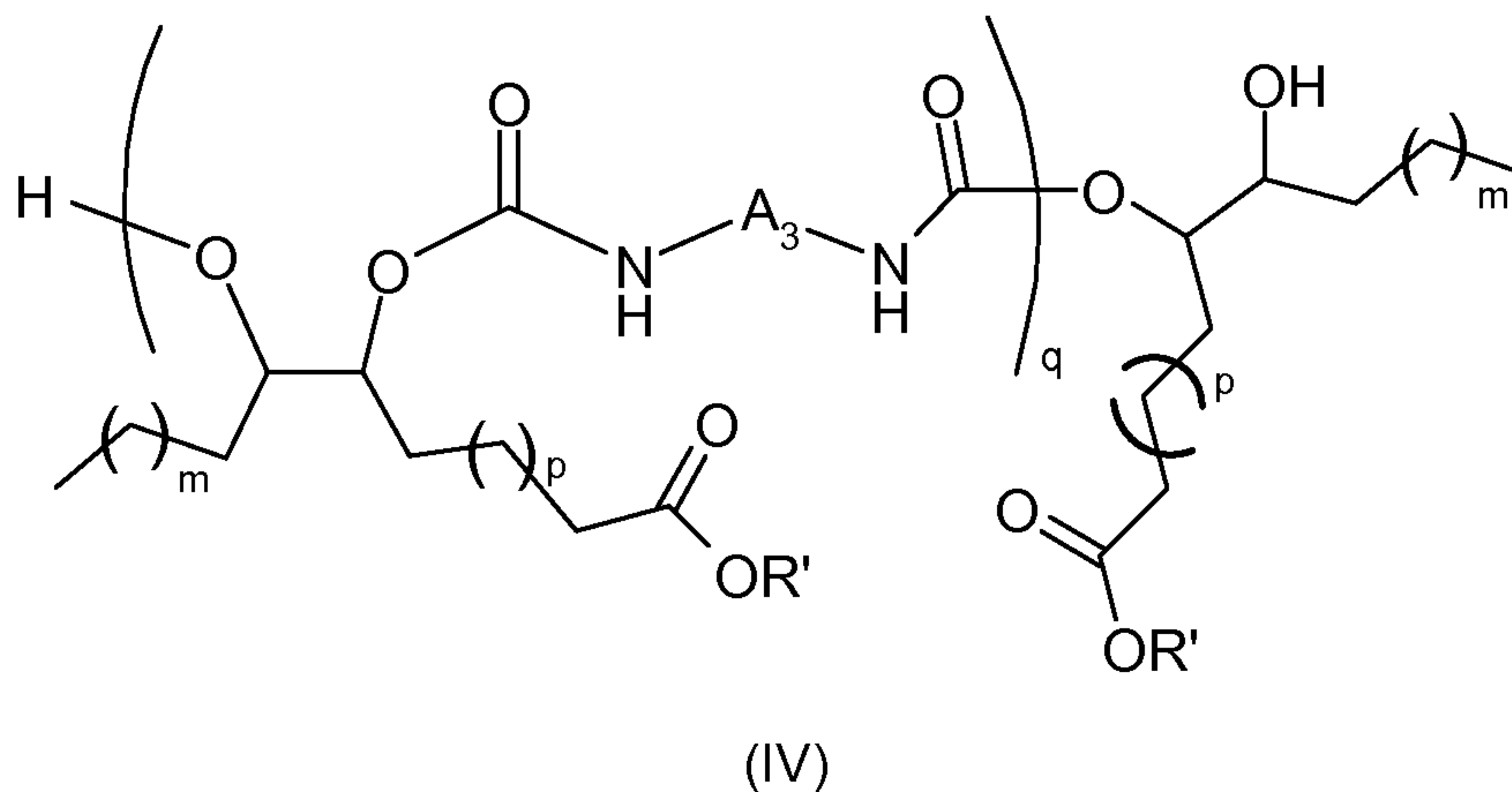
Selon un mode de réalisation, le (poly)isocyanate utilisé selon l'invention peut être un diisocyanate répondant à la formule $(O)CN-A_3-NC(O)$, dans laquelle A_3 représente :

- un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone ; ou
- un groupe cycloalkylène-alkylène-cycloalkylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ; ou
- un groupe arylène-alkylène-arylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ; ou
- un groupe cycloalkylène, comprenant de 3 à 10 atomes de carbone ;
- un groupe alkylène-cycloalkylène, comprenant de 3 à 15 atomes de carbone ; ou
- un groupe arylène comprenant de 6 à 10 atomes de carbone.

Préférentiellement, le diisocyanate est choisi parmi le groupe constitué du: 1,6-hexaméthylène diisocyanate (HDI), 1,12-dodécane diisocyanate, cyclobutane 1,3-diisocyanate, cyclohexane 1,3 et/ou 1,4-diisocyanate, 1-isocyanato 3,3,5-triméthyl-5-diisocyanato-méthyl cyclohexane (IPDI), 1, 3- et/ou 1,4-phénylène diisocyanate, 2,4- et/ou 2, 6-toluylène diisocyanate, diphenylméthane 4,4'-diisocyanate (MDI), 1, 3-bisisocyanatométhyl cyclohexane et méthylène-bis(4-cyclohexylisocyanate).

De préférence, le diisocyanate est le 1-isocyanato 3,3,5-triméthyl-5-diisocyanato-méthyl cyclohexane (IPDI).

Selon un mode de réalisation particulier, le polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'un composé (I) et d'un (poly)isocyanate tels que définis précédemment, répond à la formule (IV) suivante :



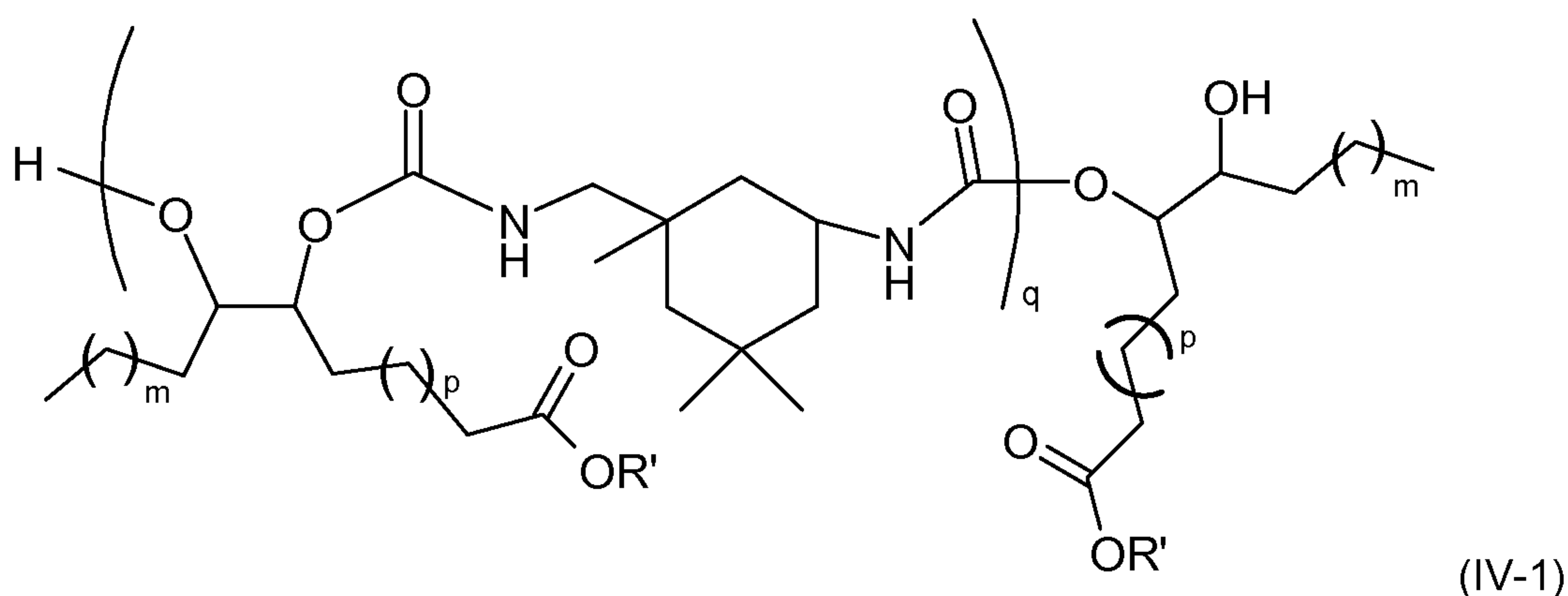
dans laquelle :

- n est 1 ;

13

- m est compris de 1 à 6 ;
- p est compris de 1 à 9 ;
- R' est choisi parmi les sucres ou les sucre-alcools ;
- A₃ est choisi parmi le groupe constitué de :
 - un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone ;
 - un groupe cycloalkylène-alkylène-cycloalkylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ;
 - un groupe arylène-alkylène-arylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ;
 - un groupe cycloalkylène, comprenant de 3 à 10 atomes de carbone ;
 - un groupe alkylène-cycloalkylène, comprenant de 3 à 15 atomes de carbone ; et
 - un groupe arylène comprenant de 6 à 10 atomes de carbone ;
- q représente un nombre entier compris entre 2 à 500000, de préférence de 2 à 50000, notamment de 2 à 5000, de préférence de 2 à 500 et préférentiellement de 2 à 50

Préférentiellement, le polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'un composé (I) et de l'IPDI, à titre de (poly)isocyanate tels que définis précédemment, répond à la formule (IV-1) suivante :



En particulier, dans la formule (IV-1) susmentionnée, m vaut 6 et p vaut 5.

Des polymères préférés selon l'invention, sont ceux pour lesquels dans les formules (IV) ou (IV-1) susmentionnées, R' répond à la formule (B) telle que définie précédemment. De préférence, dans la formule (B), R₁ représente méthyle et R₂, R₃ et R₄ représentent H.

Des polymères préférés selon l'invention, sont ceux pour lesquels dans les formules (IV) ou (IV-1) susmentionnées, R' répond à la formule (B') telle que définie précédemment. De préférence, dans la formule (B'), R₅ représente méthyle et R₆, R₇ et R₈ représentent H.

Des polymères préférés selon l'invention, sont ceux pour lesquels dans les formules (IV) ou (IV-1) susmentionnées, R' répond à la formule (C) telle que définie précédemment. De préférence, dans la formule (C), R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent H.

Des polymères préférés selon l'invention, sont ceux pour lesquels dans les formules (IV) ou (IV-1) susmentionnées, R' répond à la formule (D) telle que définie précédemment. De préférence, dans la formule (D), R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉ et R₂₀ représentent H.

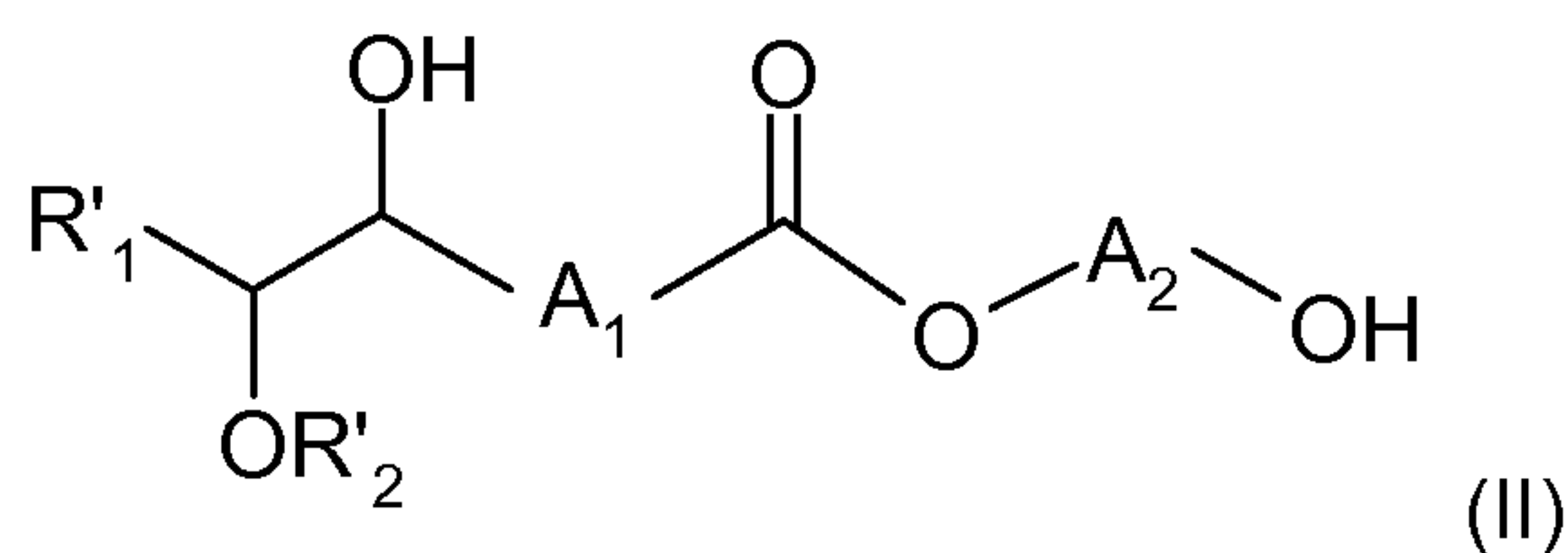
Des polymères préférés selon l'invention, sont ceux pour lesquels dans les formules (IV) ou (IV-1) susmentionnées, R' répond à la formule (D') telle que définie précédemment. De préférence, dans la formule (D'), R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆ et R₂₇ représentent H.

Des polymères préférés selon l'invention, sont ceux pour lesquels dans les formules (IV) ou (IV-1) susmentionnées, R' répond à la formule (E) telle que définie précédemment. De préférence, dans la formule (E), R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄ et R₃₅ représentent H.

Des polymères préférés selon l'invention, sont ceux pour lesquels dans les formules (IV) ou (IV-1) susmentionnées, R' répond à la formule (E') telle que définie précédemment. De préférence, dans la formule (E'), R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉, R₄₀, R₄₁, R₄₂ et R₄₃ représentent H.

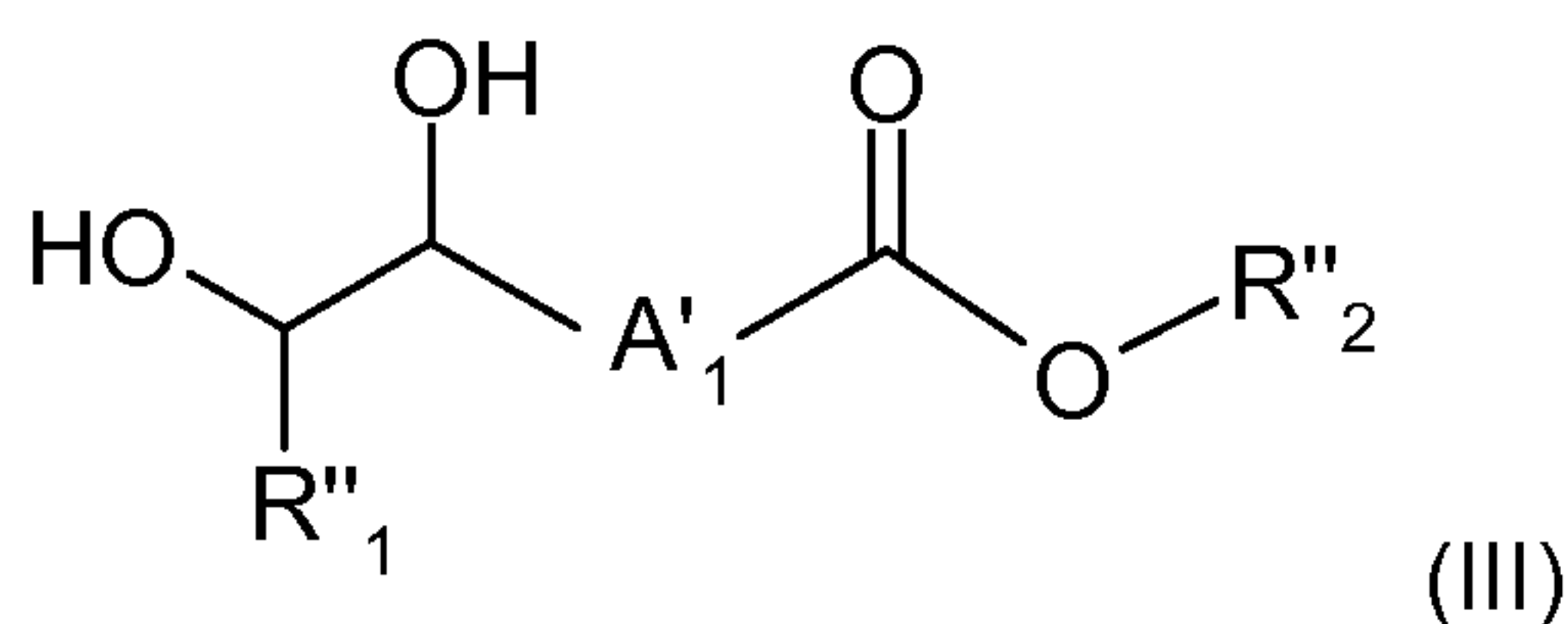
Selon un autre aspect, la présente invention concerne un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'un composé (I) tel que défini précédemment, d'un (poly)isocyanate et d'un diol.

Selon un mode de réalisation, la présente invention concerne un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'un composé (I) tel que défini précédemment, d'un (poly)isocyanate et d'un diol choisi parmi les alcane-diols, les polyalkylène-diols, les polyether-diols, les polyester-diols et des diols présentant l'une des formules suivantes :



dans laquelle :

- R'_1 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone ;
- R'_2 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;
- A_1 représente un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone ;
- A_2 représente un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone ;



dans laquelle :

- R''_1 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone ;
- R''_2 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;
- A'_1 représente un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone.

Les polymères obtenus selon ce mode de réalisation est un copolymère, de type polyuréthane.

Parmi les alcane-diols, on peut citer par exemple, l'éthane-diol, le propane-diol, le butane-diol, le pentane-diol, l'hexane-diol, l'heptane-diol, l'octane-diol, le décane-diol ou le dodécane-diol.

Parmi les polyalkylène-diols, on peut citer par exemple, le polypropylène-glycol, le polyéthylène-glycol.

En particulier, la présente invention concerne un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'un composé (I) tel que défini précédemment, d'un (poly)isocyanate et d'un diol de formule (III).

De préférence, dans le diol de formule (III) susmentionnée, R''_1 représente un groupe octyle, R''_2 représente un groupe éthyle et A'_1 représente un radical heptylène.

En particulier, la présente invention concerne un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'un composé (I) tel que défini précédemment, d'un (poly)isocyanate et d'un diol de formule (II).

De préférence, dans le diol de formule (II) susmentionnée, R'₁ représente un groupe octyle, R'₂ représente un groupe éthyle, A₁ représente un radical heptylène et A'₂ représente un radical pentylène.

Selon un mode de réalisation, le (poly)isocyanate permettant la préparation du polymère selon l'invention est un diisocyanate répondant à la formule (O)CN-A₃-NC(O), dans laquelle A₃ est tel que défini précédemment.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un procédé de préparation de polyuréthane, comprenant une étape de réaction d'un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus, avec un diisocyanate de formule (O)CN-A₃-NC(O) tel que défini précédemment, à une température comprise de 40°C à 100°C, de préférence à 60°C, dans un solvant.

Typiquement, la réaction peut être réalisée en présence d'un catalyseur à une quantité comprise de 0,01 à 0,9% en masse par rapport à la masse totale de réactifs. De préférence, le catalyseur utilisé est le di-butyl dilaurate d'étain à une quantité comprise de 0,02 à 0,1% en masse.

La formation des polyuréthanes selon l'invention peut être confirmée par FTIR (spectroscopie infrarouge) grâce à la disparition de la bande de vibration des fonctions isocyanate à 2250 cm⁻¹ ainsi que l'apparition de celle des fonctions uréthane localisée à 1530 cm⁻¹. La réaction peut être considérée comme finie lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate n'évolue plus.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'au moins deux composés différents de formule (I) et d'un (poly)isocyanate tels que définis précédemment. En particulier, le copolymère est obtenu à partir de deux composés différents de formule (I) et d'un (poly)isocyanate tel que défini précédemment.

Selon la nature du solvant utilisé dans le procédé de l'invention, différents types de polymères peuvent être obtenus. En effet, le procédé selon l'invention peut conduire à un polymère linéaire ou un polymère réseau, selon la solvation des composés de formule (I) définis précédemment dans le solvant de réaction. Il y a donc une sélectivité de la fonctionnalité du composé de formule (I) selon la nature du solvant de polymérisation.

Dans la cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par polymère réseau, un polymère réticulé.

Selon un mode de réalisation, le solvant peut être choisi parmi les solvants permettant la solvation du composé de formule (I) susmentionnée, notamment le DMF, la N-méthylpyrrolidone (NMP) ou le DMSO. De préférence, le solvant utilisé est le DMF. L'emploi de tels solvants peut permettre la solubilisation du composé de formule (I) dans ledit solvant de réaction, ce qui implique que toutes les fonctions alcools du monomère glycolipide portées à la fois par la chaîne grasse et par le sucre peuvent réagir. Ainsi, le procédé réalisé dans un tel solvant peut conduire à la préparation d'un polymère réseau, et plus particulièrement d'un polyuréthane réseau.

Selon un autre mode de réalisation, le solvant est choisi parmi les solvants ne permettant pas la solvation du composé de formule (I) susmentionnée, notamment le THF, le diéthyléther ou l'acétate d'éthyle. De préférence, le solvant utilisé est le THF. L'emploi de tels solvants ne permet pas la solubilisation du composé de formule (I) dans ledit solvant de réaction, ce qui implique que toutes les fonctions alcools du monomère glycolipide ne peuvent pas réagir. Notamment, la réaction réalisée dans un solvant tel que THF ne permet pas la solubilisation des fonctions alcools portées par le motif sucre du monomère glycolipide. Dans un tel solvant, lesdits composés peuvent se présenter sous la forme de micelles inverses, dans lesquelles les parties sucres se rassemblent et se retrouvent à l'intérieur desdites micelles, tandis que les parties chaînes grasses des composés (I) se retrouvent à l'extérieur. Ainsi, seules les fonctions alcools portées par la chaîne grasse peuvent réagir. En effet, la partie chaîne grasse est soluble dans un solvant tel que le THF. Bien que la partie chaîne grasse du composé (I) soit soluble, la partie sucre du composé (I) s'avère en revanche insoluble. De ce fait, le solvant de réaction ne permet pas de manière globale la solvation du composé (I).

Ainsi, le procédé de l'invention réalisé dans un tel solvant peut conduire à la préparation d'un polymère linéaire, et plus particulièrement d'un polyuréthane linéaire, dans lesquels les motifs sucres sont pendants.

Selon l'invention, le ratio entre les fonctions isocyanates et les fonctions alcools du monomère glycolipide utilisé dans le procédé de l'invention, peut également jouer un rôle sur la nature du polymère obtenu selon le procédé. En effet, il est possible d'obtenir une vaste gamme de polyuréthanes allant des oligomères de faibles masses moléculaires linéaires à des polymères réseaux, mais également il est possible d'obtenir des polymères ramifiés. Ainsi il existe une vaste gamme de polymères ramifiés possible, présentant un taux de ramification plus ou moins élevé, selon le ratio entre les fonctions isocyanates et les fonctions alcools du monomère glycolipide utilisé au cours de la

réaction de polymérisation. Typiquement, dans un solvant ne permettant pas la solvation du composé (I) susmentionné, tel que le THF, plus ledit ratio augmente, à savoir plus on introduit de composé (poly)isocyanate, plus le nombre de fonctions hydroxyles de la partie chaîne grasse du monomère glycolipide pouvant réagir augmente, conduisant ainsi à un polymère linéaire. Une fois que toutes les fonctions hydroxyles de la partie chaîne grasse ont réagi, plus le ratio augmente et plus certaines fonctions hydroxyles de la partie sucre vont pouvoir réagir. Il en résulte ainsi la formation de ramifications et donc l'obtention de polymère ramifié. De ce fait, plus le ratio entre les fonctions isocyanates et les fonctions hydroxyles augmente et plus on va tendre vers un polymère de plus en plus ramifié.

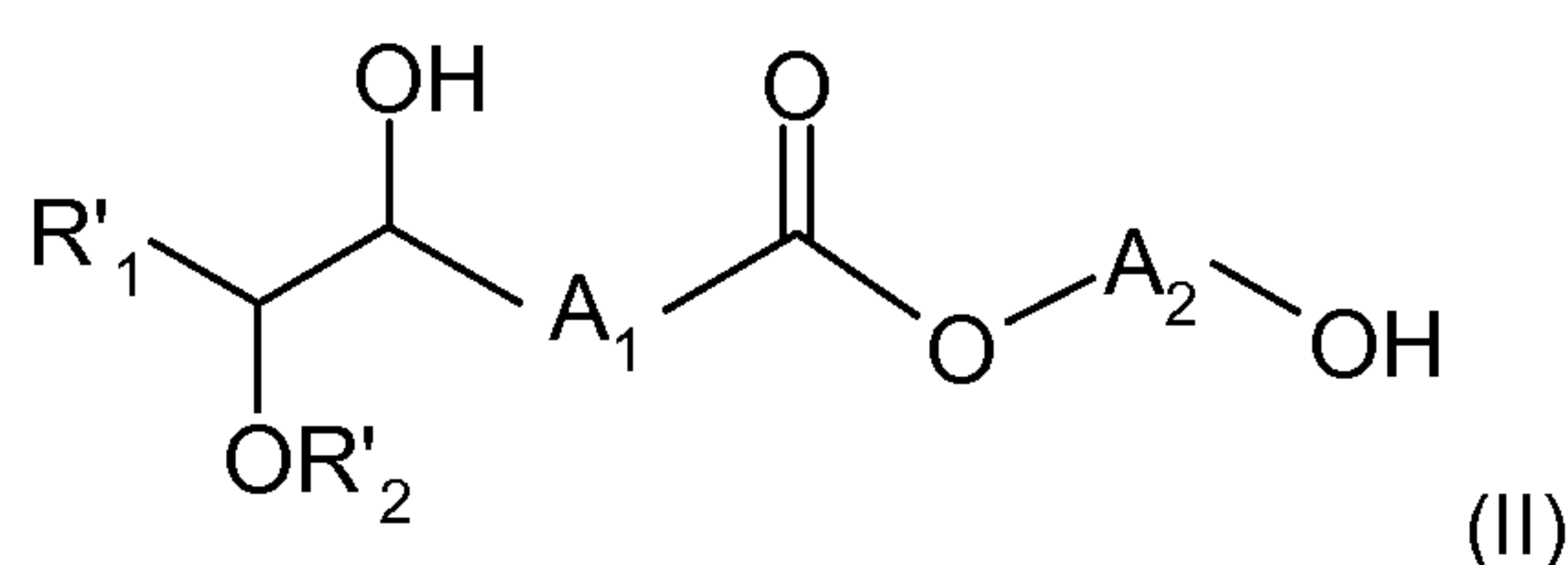
Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on entend par « polymère ramifié », un polymère comprenant de une à plusieurs ramifications, mais sans être réticulé. Un tel polymère est différent d'un polymère réseau.

Selon un autre aspect, le procédé selon l'invention, peut comprendre une étape de réaction d'un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, avec :

- un diol parmi le groupe constitué des alcane-diols, des polyalkylène-diols et des diols présentant l'une des formules (II) ou (III) telles que définies ci-dessus ;
- un diisocyanate de formule (O)CN-A₃-NC(O) dans laquelle A₃ est tel que définie ci-dessus,

à une température comprise de 40°C à 100°C, de préférence à 60°C, dans un solvant.

Selon un mode de réalisation particulier, le diol utilisé dans le procédé est un composé de formule (II) :



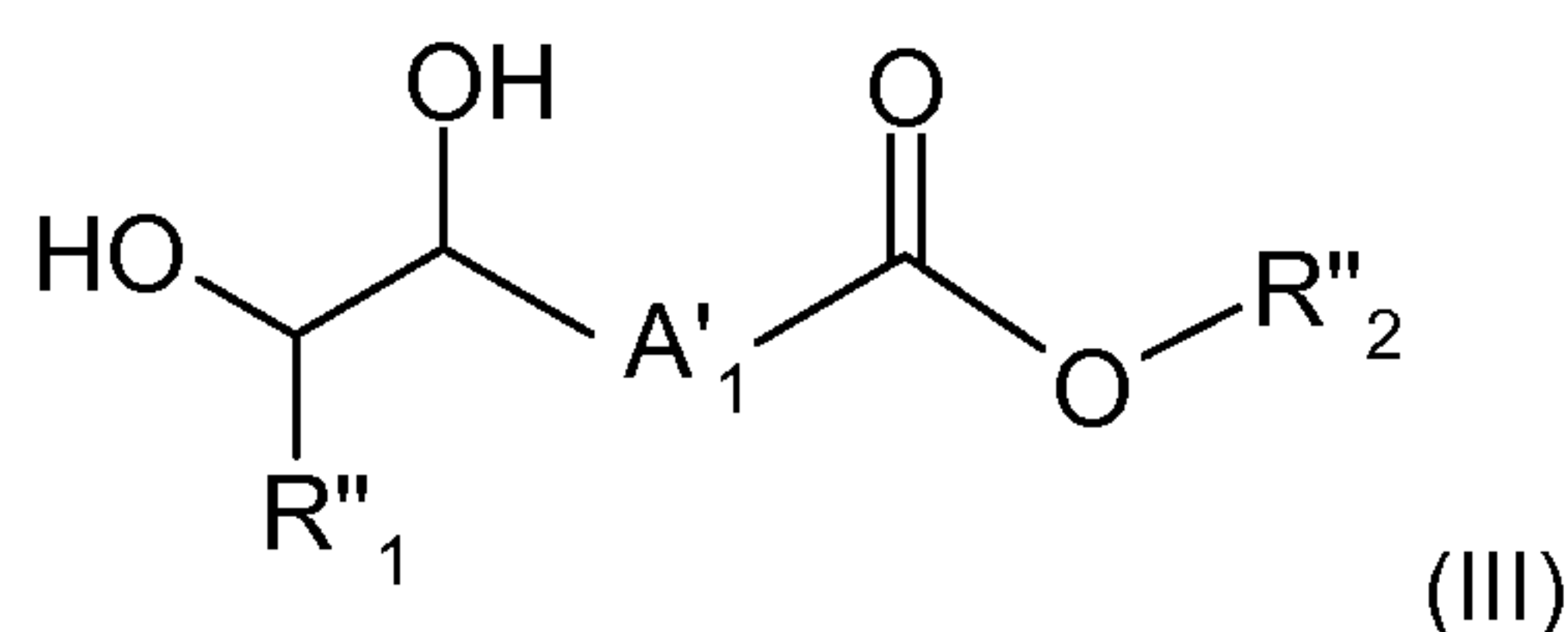
dans laquelle :

- R'₁ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone ;
- R'₂ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;
- A₁ représente un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone ;

- A_2 représente un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone.

Préférentiellement, le diol utilisé dans le procédé est un composé de formule (II) dans laquelle R'_1 représente un groupe octyle, R'_2 représente un groupe éthyle, A_1 représente un radical heptylène et A'_2 représente un radical pentylène.

Selon un mode de réalisation particulier, le diol utilisé dans le procédé est un composé de formule (III) :



Préférentiellement, le diol utilisé dans le procédé est un composé de formule (III) dans laquelle R''_1 représente un groupe octyle, R''_2 représente un groupe éthyle et A'_1 représente un radical heptylène.

Selon un mode de réalisation, dans le procédé selon l'invention, lorsque R' représente un groupe (B) ou (B') tels que définis précédemment, le diol utilisé est de préférence, le diol de formule (III).

Selon un mode de réalisation, dans le procédé selon l'invention, lorsque R' représente un groupe (D) ou (D') tels que définis précédemment, le diol utilisé est de préférence, le diol de formule (II).

Selon un mode de réalisation, le solvant utilisé dans le procédé peut être choisi parmi les solvants permettant la solvation du composé de formule (I) susmentionnée, notamment le DMF ou le DMSO, pour obtenir un polyuréthane réseau.

Selon un autre mode de réalisation, le solvant utilisé dans le procédé peut être choisi parmi les solvants ne permettant pas la solvation du composé de formule (I), notamment le THF, pour obtenir un polyuréthane linéaire.

Ainsi il a été préparé des polymères, et notamment des polyuréthanes, biocompatibles, à partir de monomères biosourcés.

Il a été montré qu'il existe une sélectivité de la fonctionnalité des monomères glycosylés de l'invention, selon la nature du solvant utilisé dans le procédé. Une telle sélectivité permet de conduire de façon contrôlée à la fois à des polymères linéaires mais également à des polymères réseaux.

Ainsi, de nouveaux polyuréthanes présentant des propriétés physicochimiques tout à fait inattendues pour des polyuréthanes ont été préparés. En effet, les polyuréthanes selon

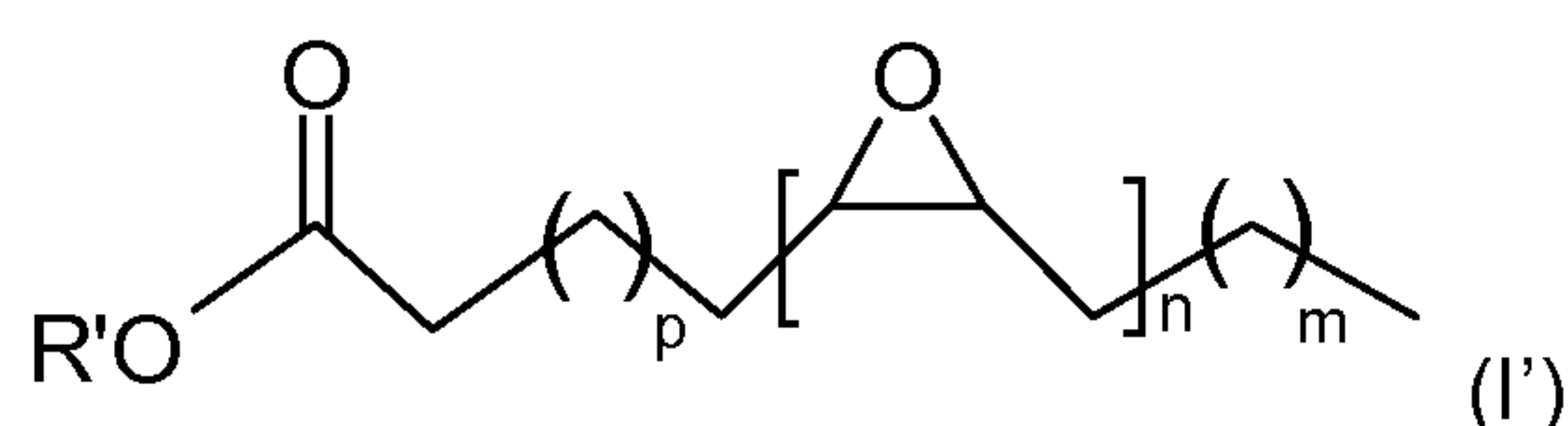
l'invention présentent des propriétés physicochimiques, thermomécaniques et rhéologiques améliorées par rapport aux polyuréthanes issus de dérivés de corps gras connus de l'état de la technique. Ces derniers présentent généralement des propriétés thermomécaniques limitées, telles qu'une température de transition vitreuse basse et des modules faibles.

Les inventeurs ont avantageusement montré que l'incorporation des monomères glycolipides selon l'invention permet de moduler et d'améliorer les propriétés thermomécaniques, physicochimiques et rhéologiques des polyuréthanes résultants. Les polyuréthanes selon l'invention ont avantageusement des températures de transition vitreuse modulables de -40°C à +150°C.

Ainsi, l'incorporation de monomères glycolipides selon l'invention permet d'obtenir des polyuréthanes sous forme de solides beaucoup plus rigides que les polyuréthanes issus des corps gras qui sont sous forme d'huiles visqueuses.

Selon un autre aspect de l'invention, les polymères obtenus peuvent être utilisés pour la vectorisation, l'encapsulation ou la reconnaissance moléculaire, notamment dans le domaine médical, pharmaceutique ou cosmétique ; la séparation chromatographique notamment dans le domaine de l'analyse ; ou pour la préparation d'adhésifs, de co-tensioactifs ou de revêtements. Selon l'invention, l'utilisation peut dépendre de la nature du polymère obtenu, à savoir s'il est linéaire, plus ou moins ramifié, ou réseau.

Selon un autre aspect, l'invention concerne des composés intermédiaires répondant à la formule suivante (I') :

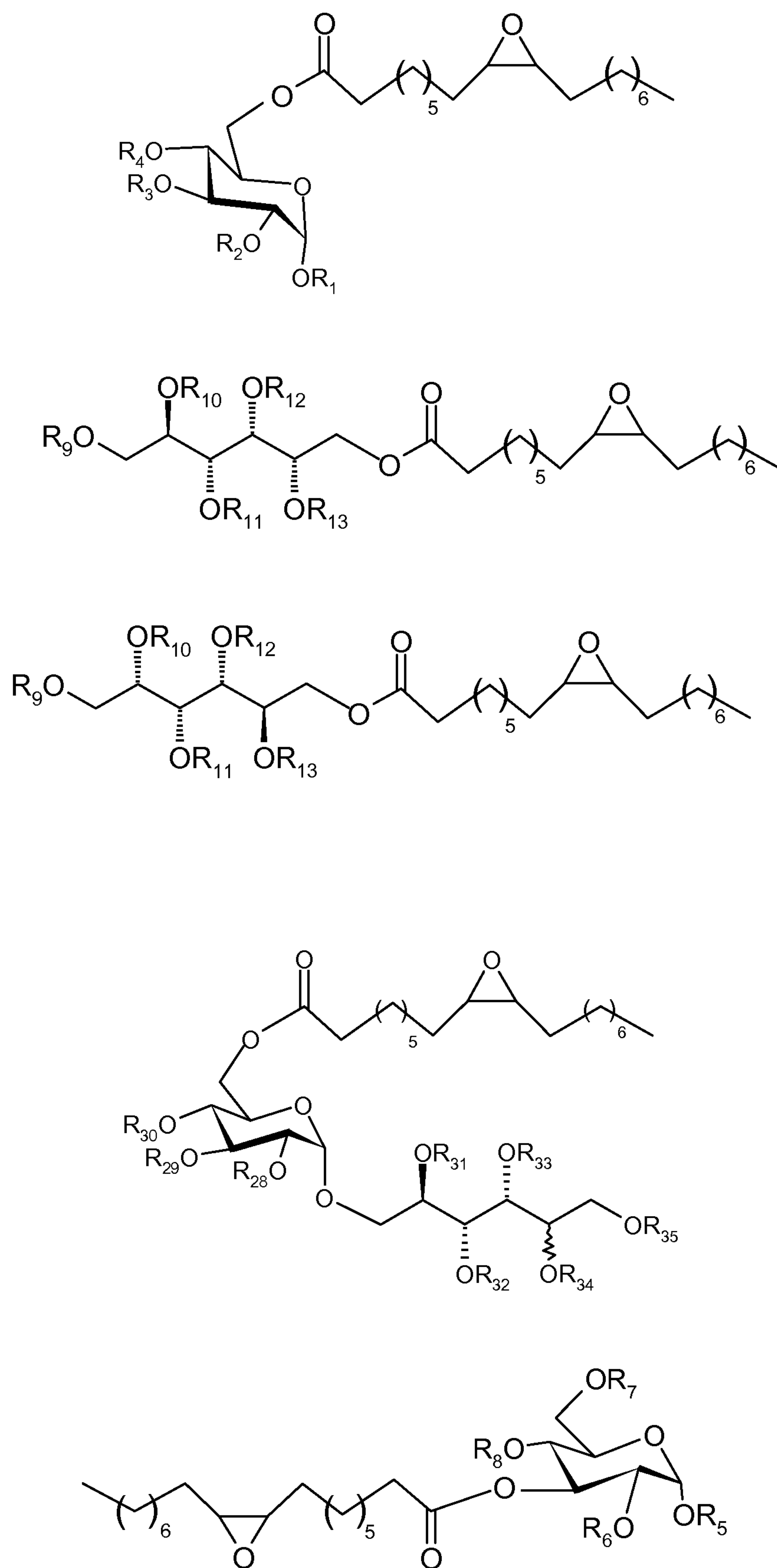


dans laquelle :

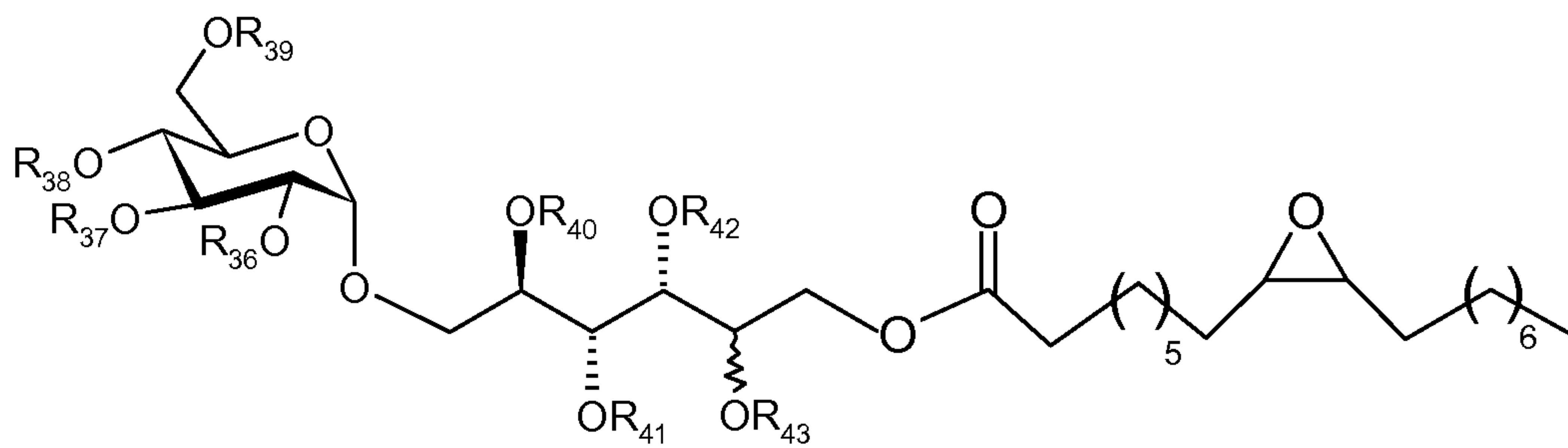
- R' est choisi parmi les sucres ou les sucre-alcools ;
- n est compris de 1 à 3 ;
- m est compris de 1 à 6 ; et
- p est compris de 1 à 9.

Selon un mode de réalisation, les composés intermédiaires de formule (I') sont choisis parmi les composés suivants :

21

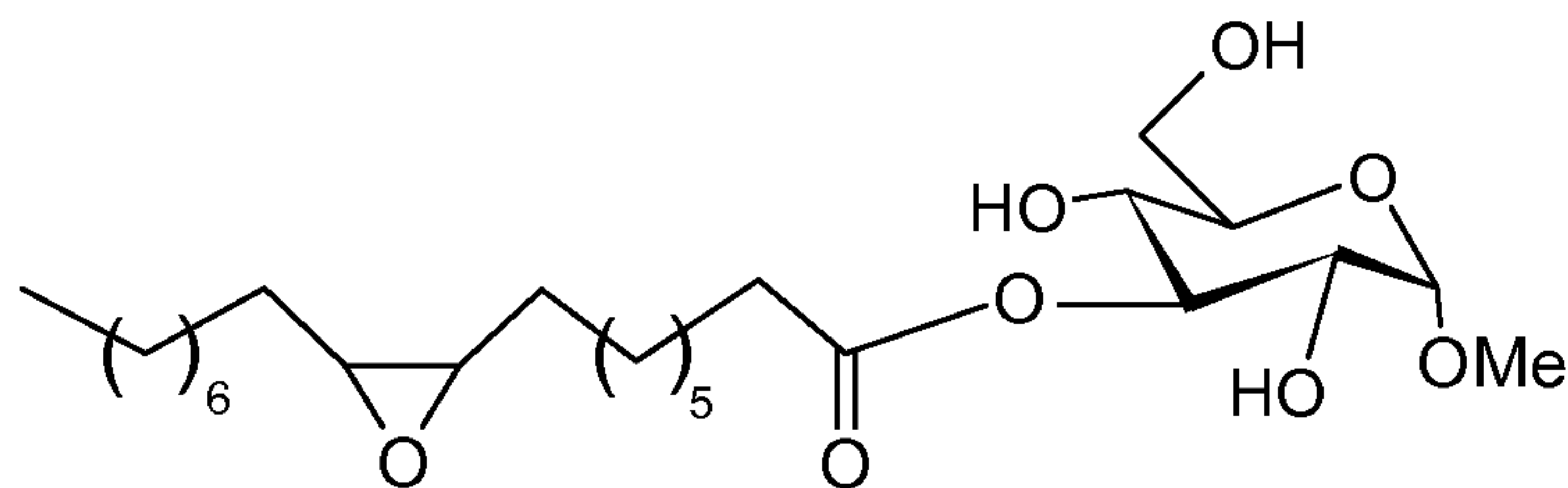
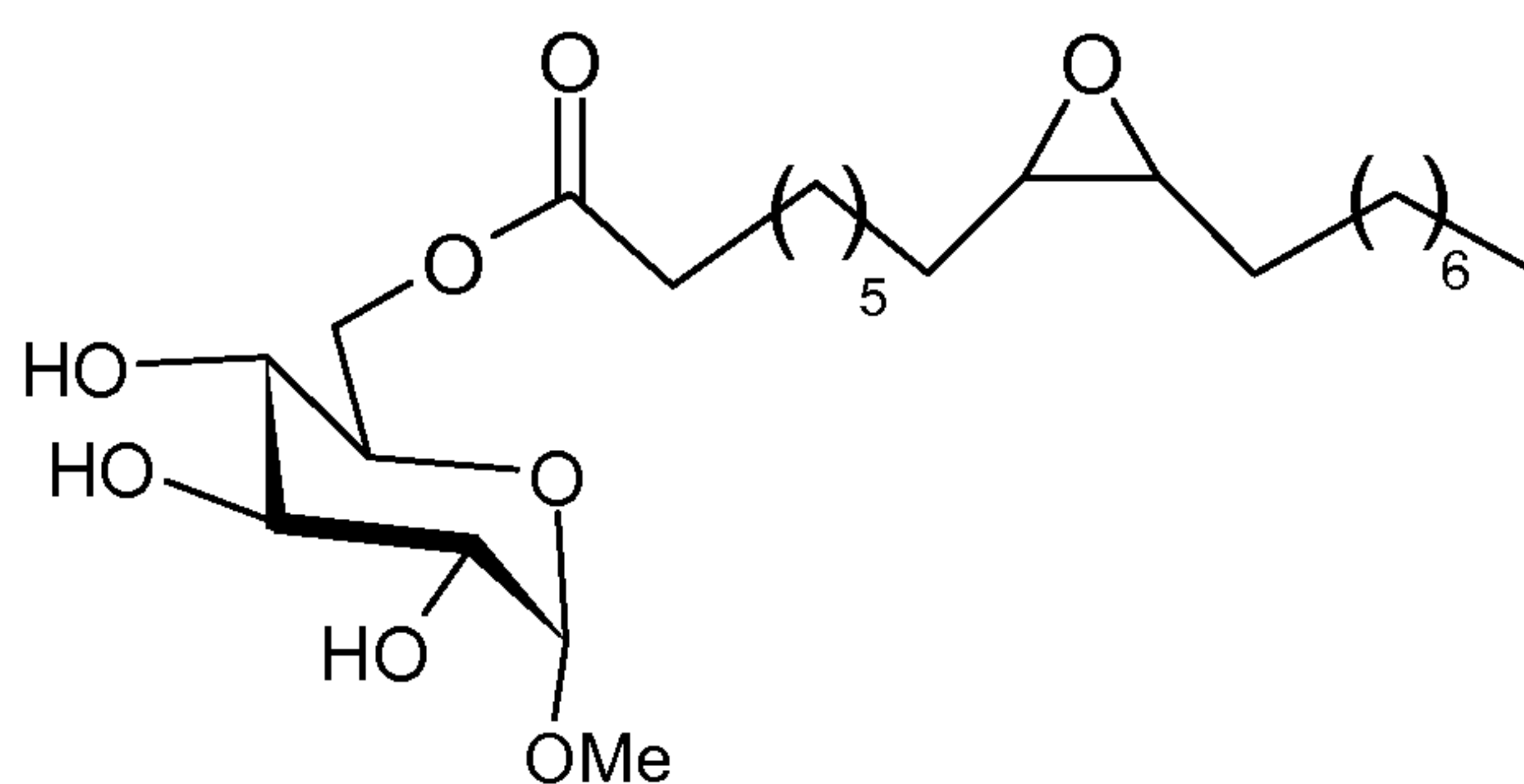


22

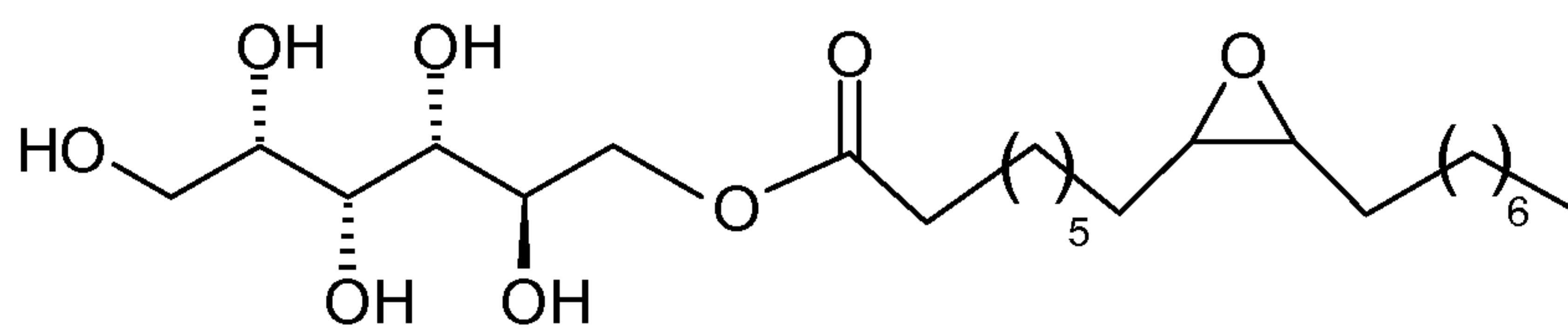


De préférence, les composés intermédiaires de formule (I') susmentionnée, sont choisis parmi les composés suivants :

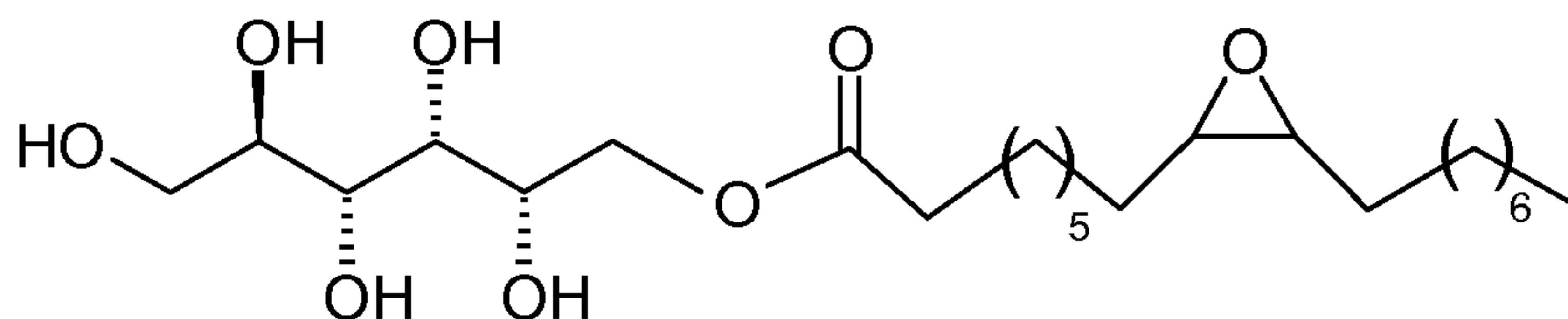
5



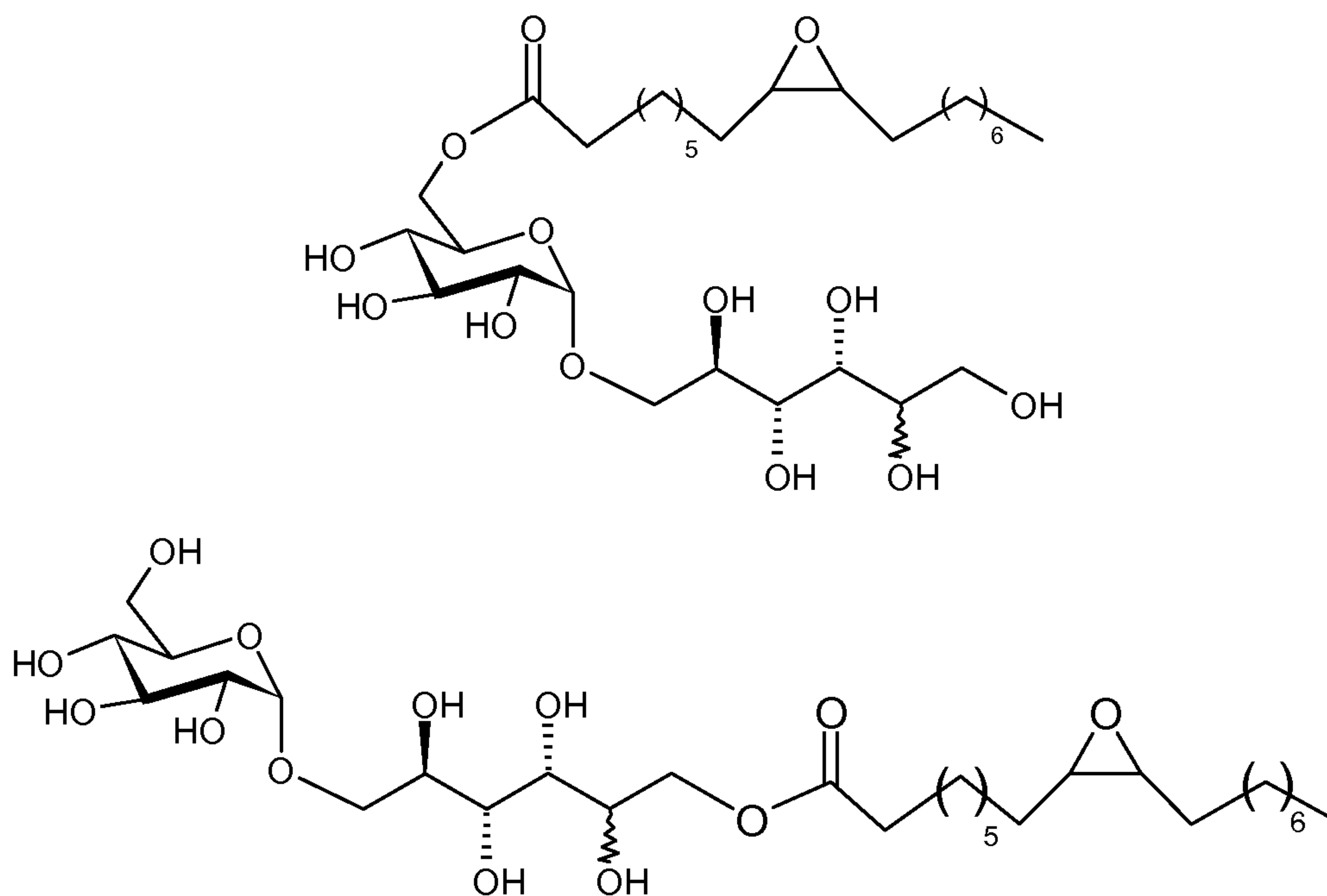
10



et



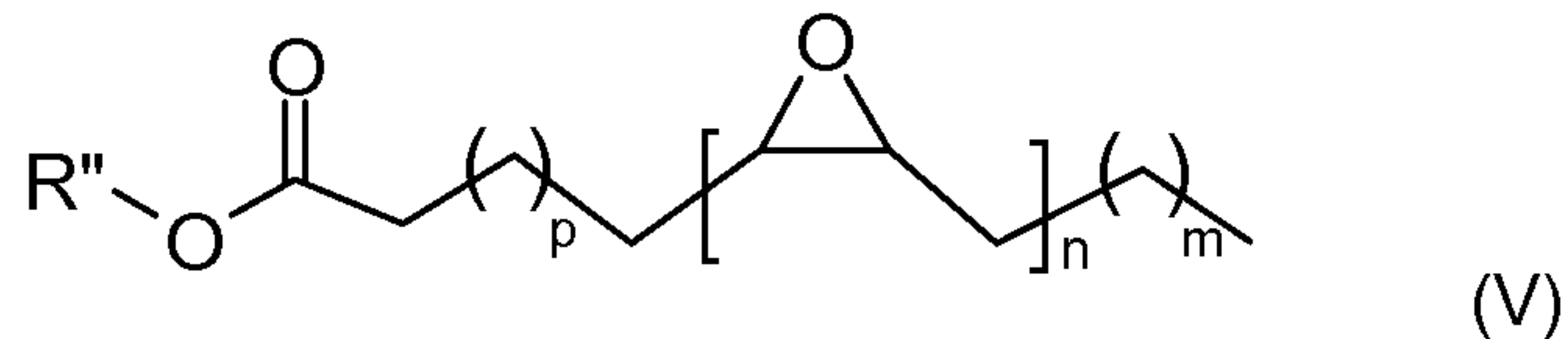
23



Selon l'invention, les composés de formule (I) peuvent être obtenus en deux étapes :

a) transestérification d'un composé de formule (V) suivante :

5



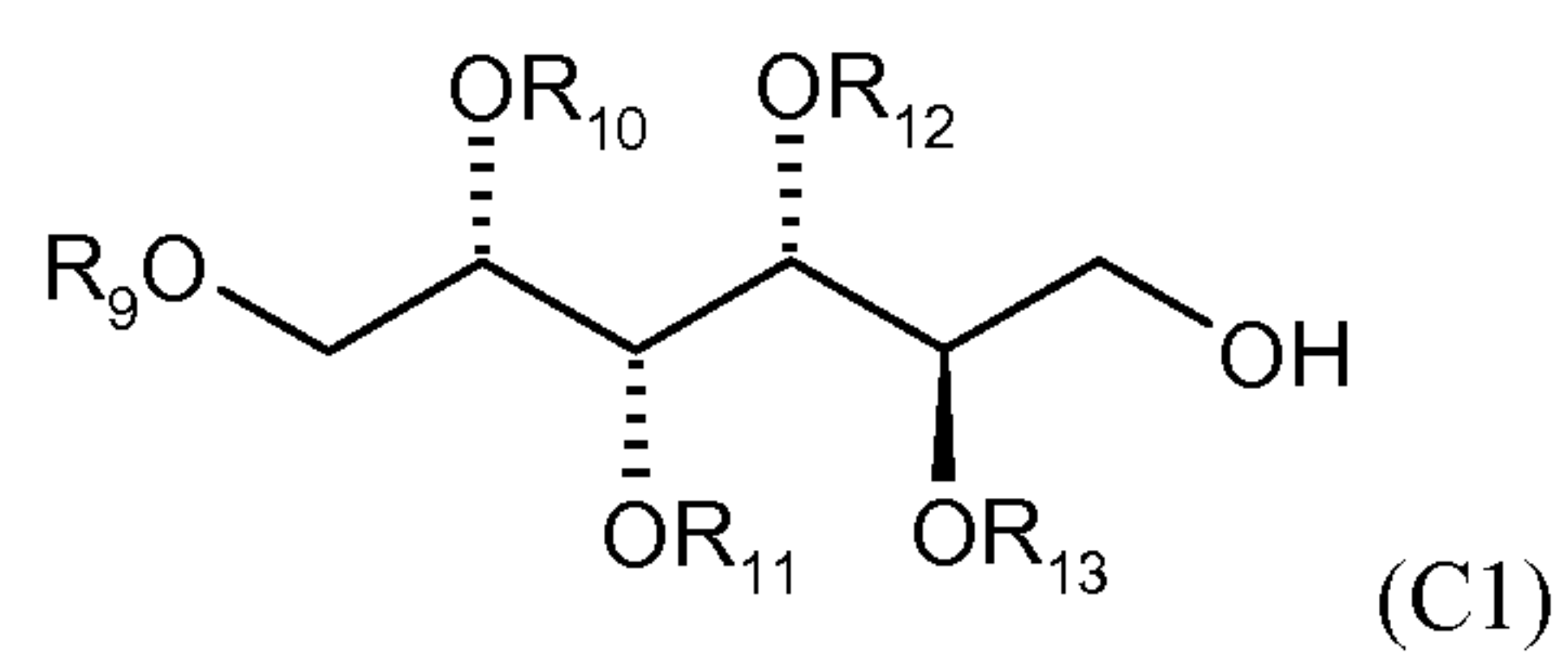
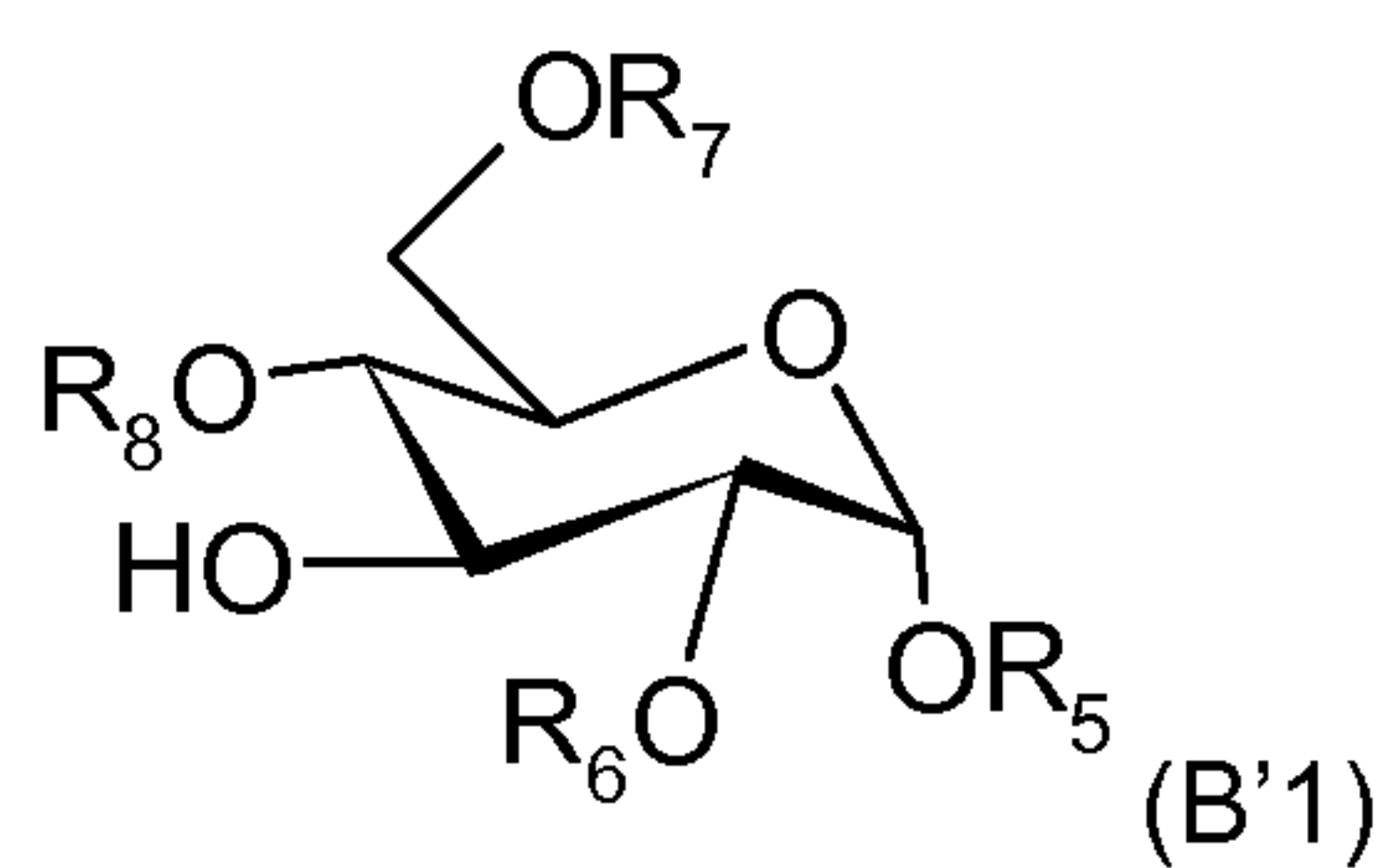
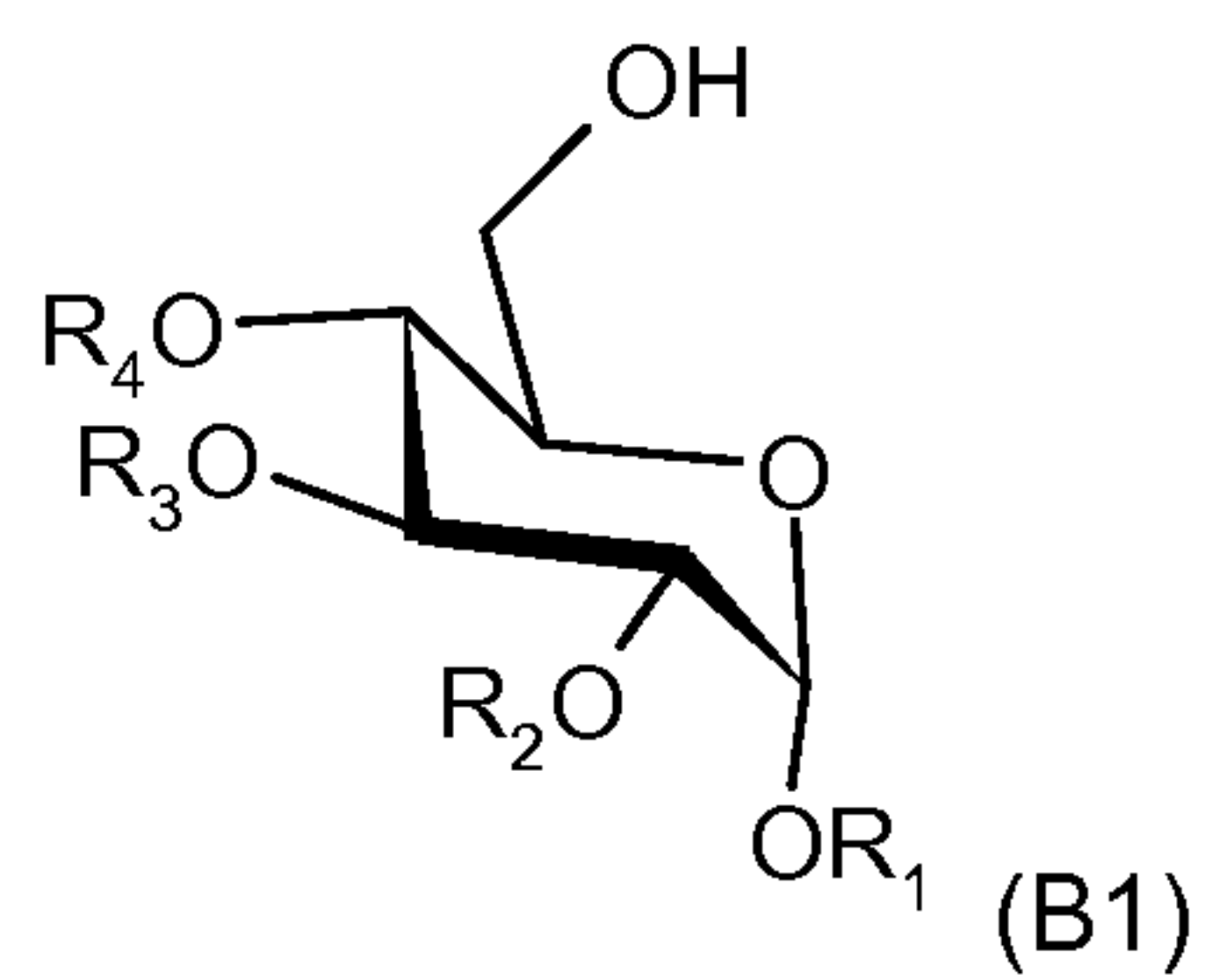
dans laquelle :

- R'' représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone ;
- n est un entier compris de 1 à 3 ;
- m est un entier compris de 1 à 6 ; et
- p est un entier compris de 1 à 9.

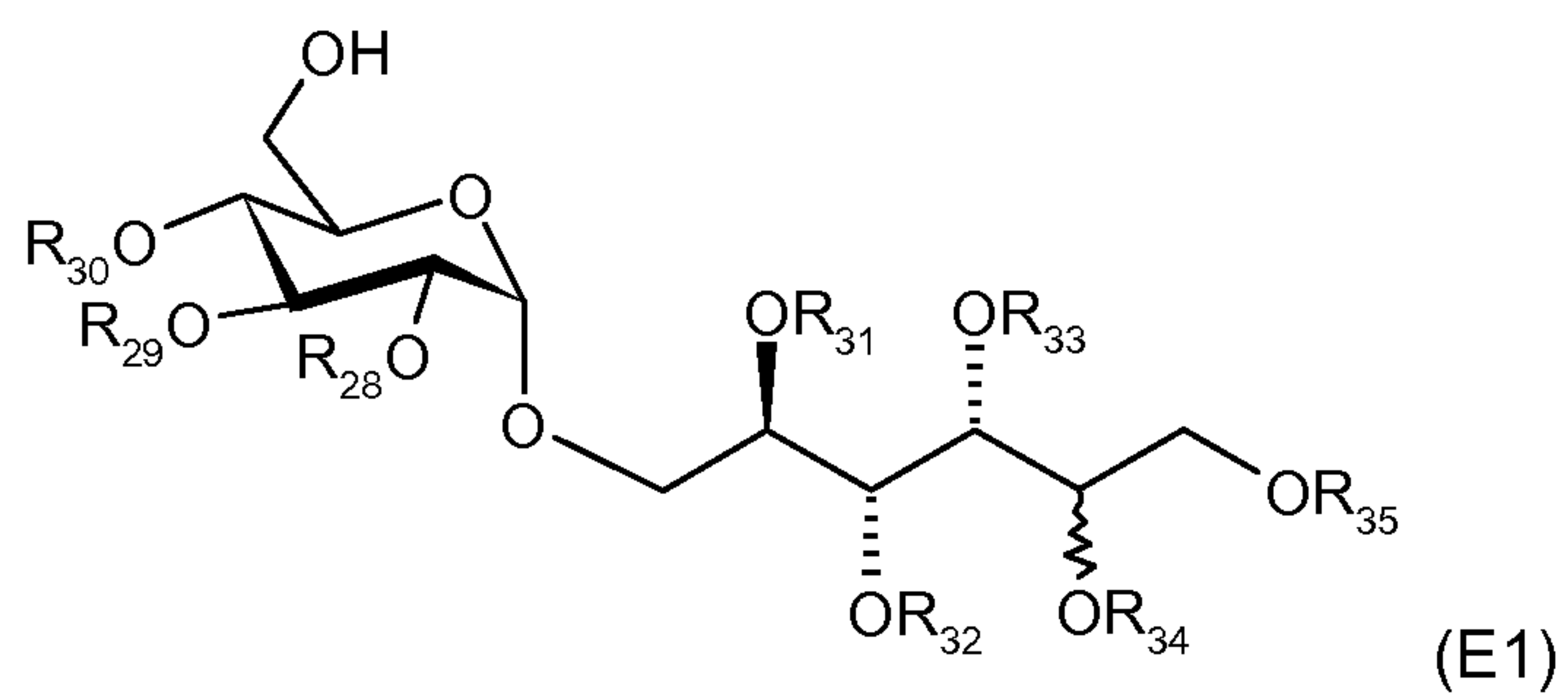
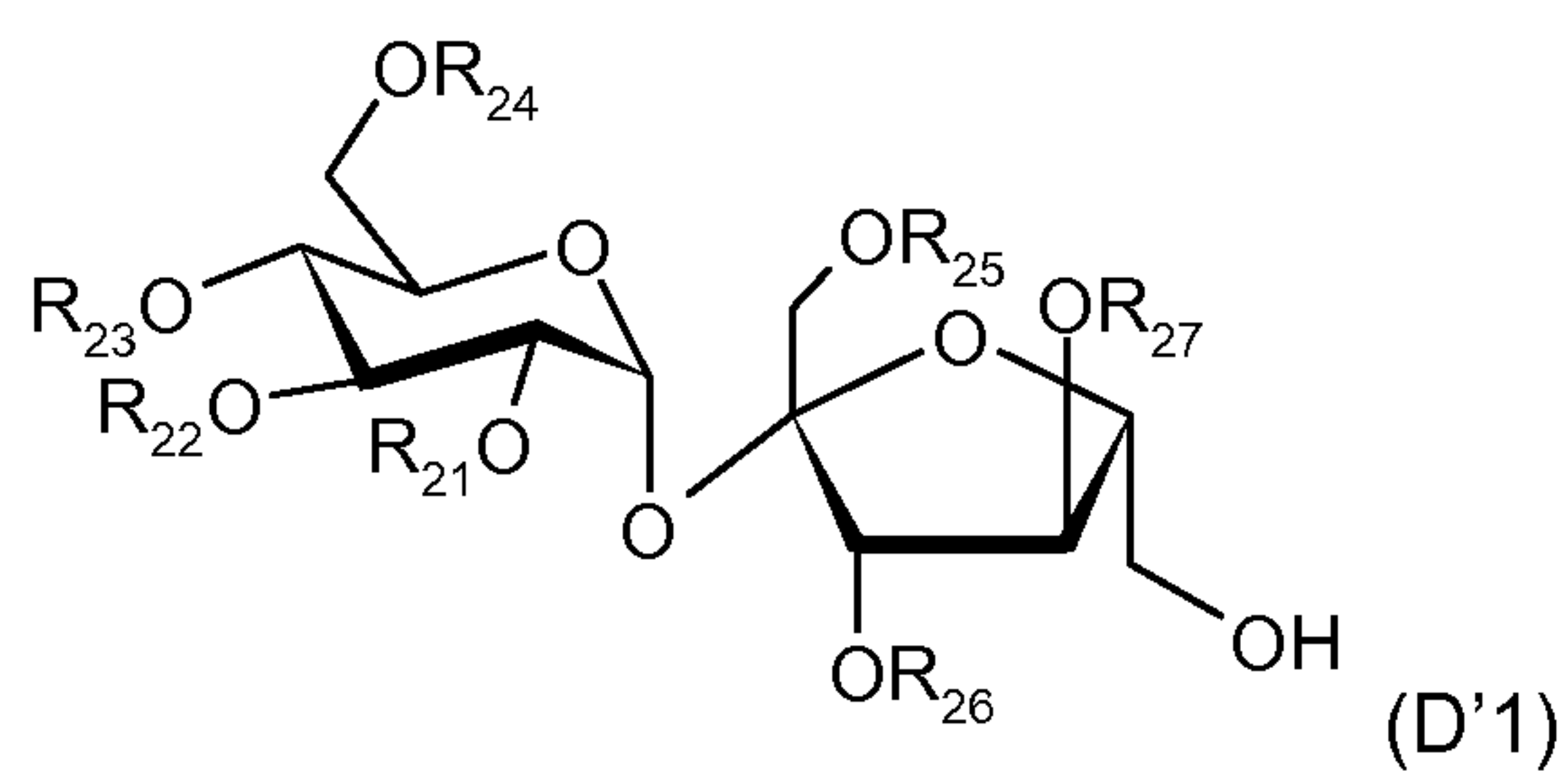
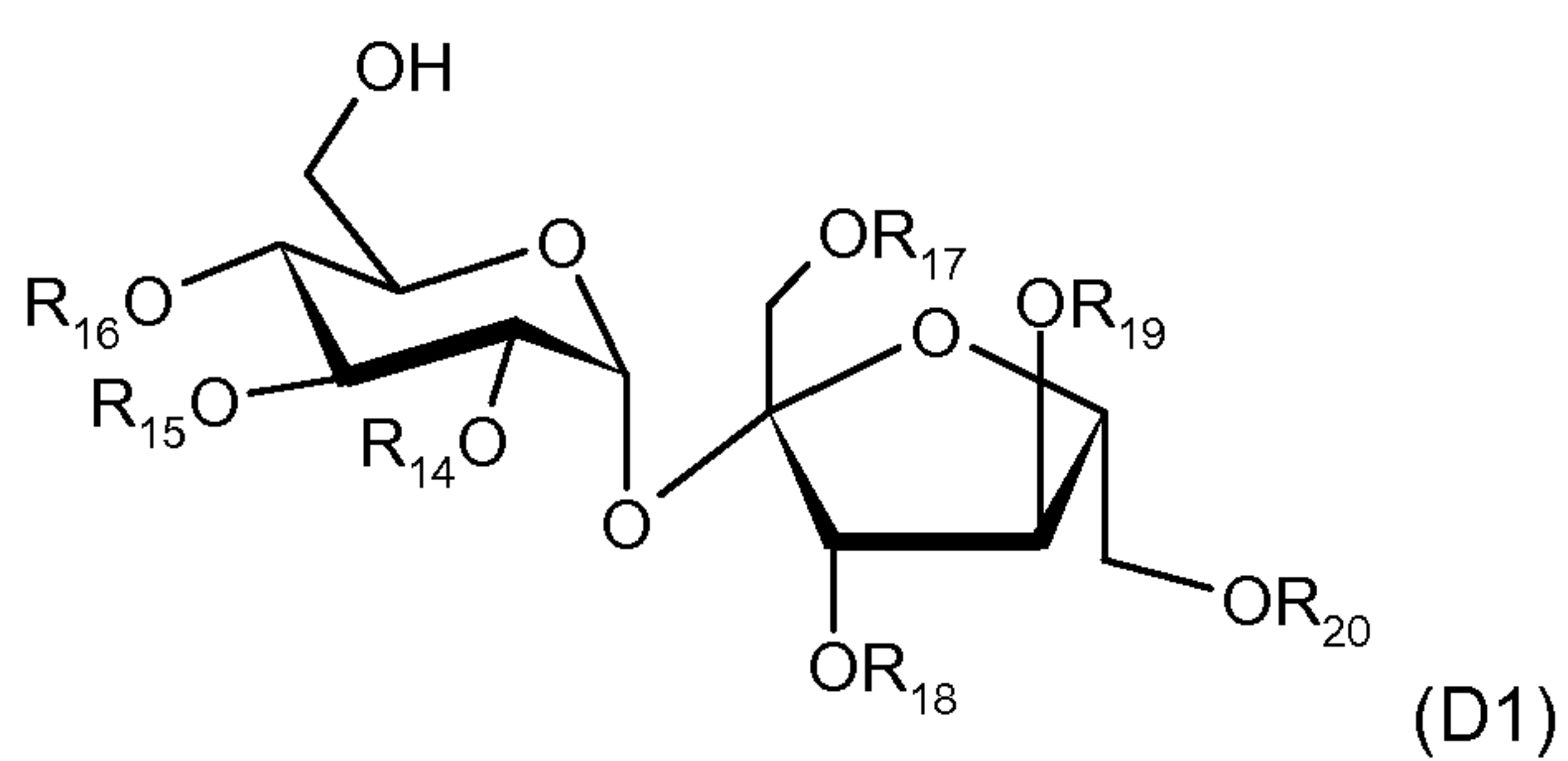
10

avec un composé choisi parmi les sucres ou sucre-alcools suivants :

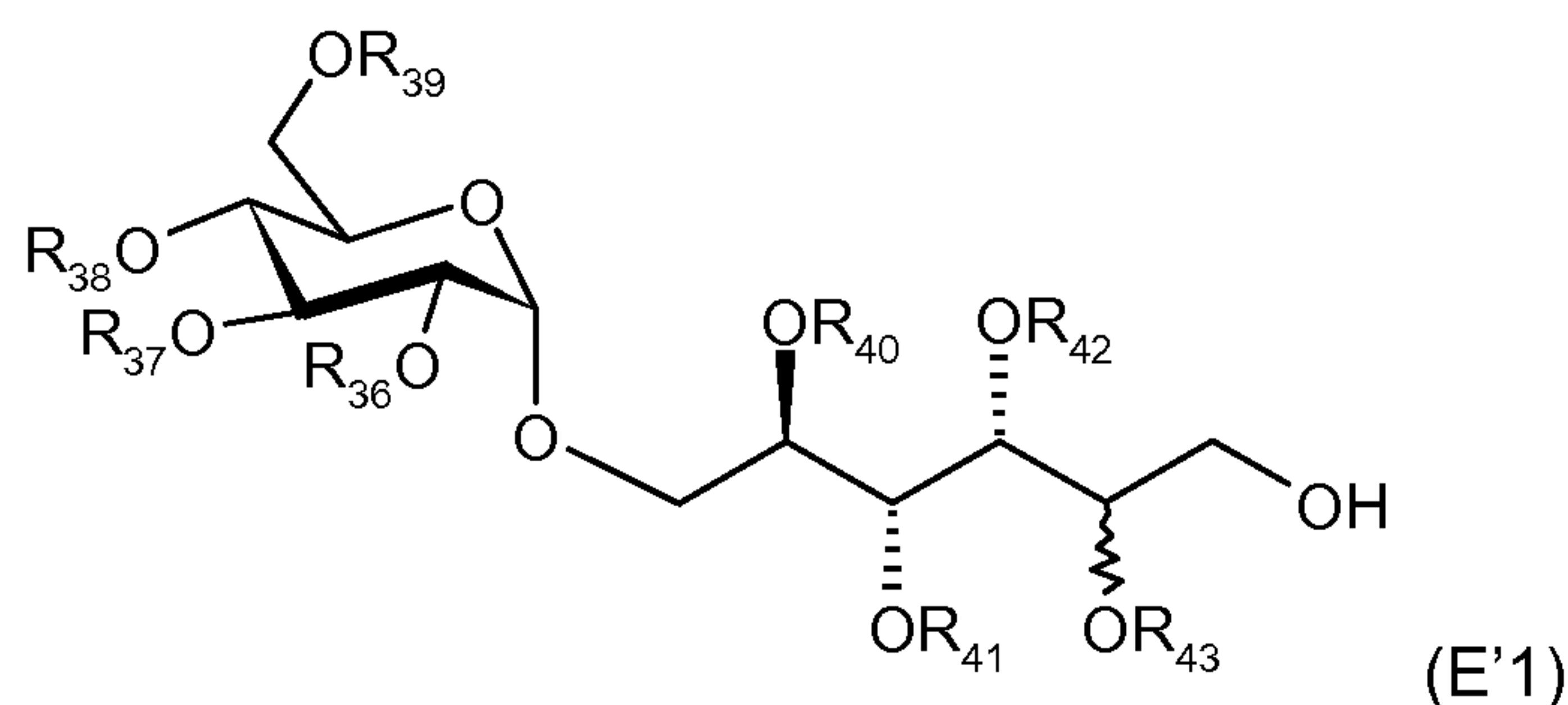
24



5



25



dans lesquels les groupements R_1 à R_{43} sont tels que définis précédemment ;
pour conduire aux composés intermédiaires de formule (I') ; et

- 5 b) une hydrolyse de la fonction époxyde pour conduire aux composés de formule (I) tel que définie précédemment.

De préférence, les composés préférés de formule (V) sont ceux pour lesquels n vaut 1 et R'' représente méthyle ou éthyle.

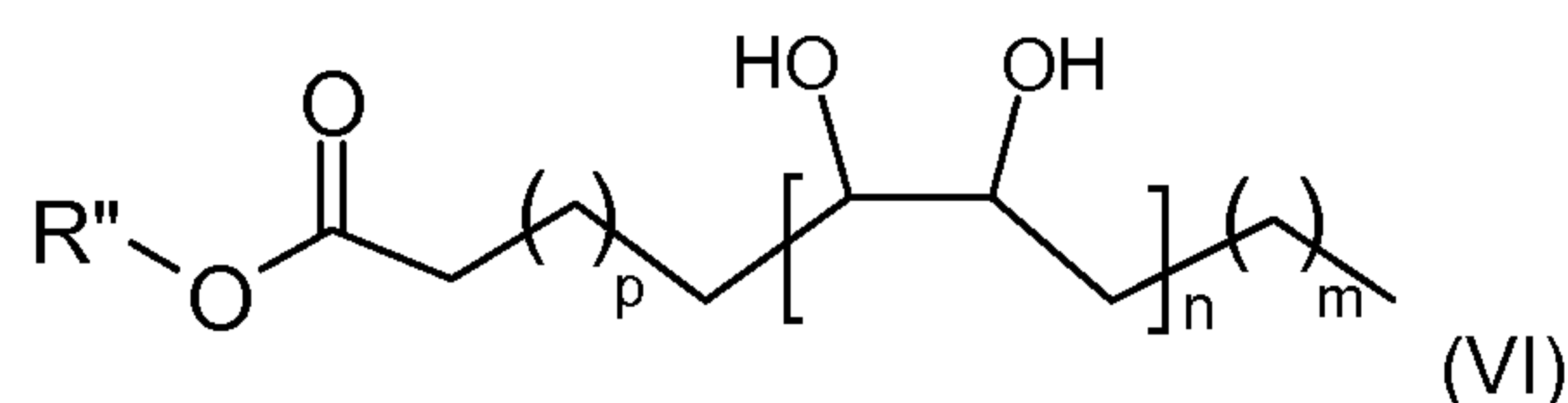
- 10 Typiquement, la réaction de transestérification a) peut être réalisée dans tout type de solvant, de préférence ne pouvant pas réagir avec l'un des réactifs, en présence d'un catalyseur acide ou basique. De préférence, la réaction selon l'invention est réalisée dans le DMSO en présence de K_2CO_3 comme catalyseur basique.

- 15 Typiquement, la réaction a) peut être réalisée à une température comprise de $30^\circ C$ à $100^\circ C$. De préférence, la réaction a) peut être effectuée de $50^\circ C$ à $95^\circ C$, et préférentiellement de $60^\circ C$ à $90^\circ C$.

- 20 Selon un mode de réalisation, l'étape d'hydrolyse b) peut être réalisée dans un solvant à une température comprise de $30^\circ C$ à $100^\circ C$. De préférence, la réaction est réalisée dans le diméthylisosorbide (DMI) ou dans le DMSO, à une température comprise de $50^\circ C$ à $90^\circ C$, et préférentiellement de $80^\circ C$ à $90^\circ C$.

Typiquement, l'hydrolyse peut être réalisée en présence d'un acide choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique. De préférence, l'hydrolyse b) est réalisée en présence d'acide phosphorique.

- 25 Selon un autre mode de réalisation, les composés de formule (I) peuvent être obtenus en une seule étape par une réaction de transestérification d'un composé de formule (VI) suivante :



dans laquelle :

- R'' représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone ;
- n est un entier compris de 1 à 3 ;
- m est un entier compris de 1 à 6 ; et
- 5 - p est un entier compris de 1 à 9.

avec un composé choisi parmi les sucres ou sucre-alcools de formules (B), (B'), (C), (D), (D'), (E) ou (E') telles que définies précédemment, pour conduire aux produits de formule (I) telle que définie précédemment.

10 Les exemples suivants permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLES

Abréviations :

15

- AcOEt : Acétate d'éthyle ;
- AOG : 6-O methyl α -D-glucopyranosyl-9,10-dihydroxy octadecanoate (également appelé le 9,10-dihydroxystéarate de methyl α -D-glucopyranoside) (composé D) ;
- MeOH : Méthanol ;
- 20 - DAM : Dichlorométhane/Acétone/Méthanol
- DMI : Diméthylisosorbide ;
- CTAB : Bromure d'hexadécyltriméthylammonium ;
- IPDI : Isophorone diisocyanate ;
- DBTDL : Dilaurate de dibutylétain.

Fournisseurs :

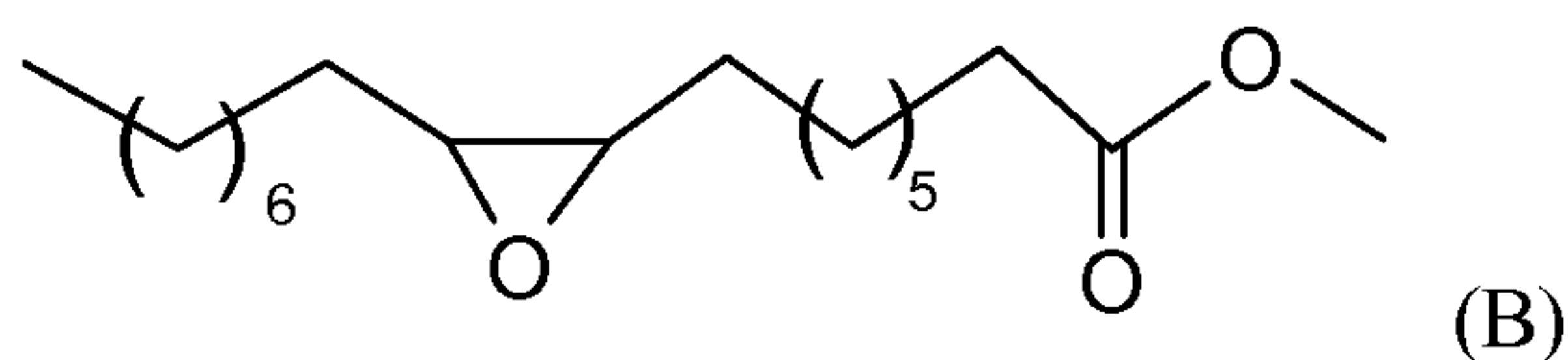
Types	Réactifs	Fournisseurs
Sucres	α -D-méthylglucoside	Sigma-Aldrich
	Sorbitol	Sigma-Aldrich
	Isomalt	Cargill Detschland GmbH
	Saccharose	Alfa-Aesar
Esters gras	Oléate de méthyle (99%)°	Aldrich
	Oléate d'éthyle (85%)	ITERG
	Oléate de méthyle époxydé (85%)	ITERG
Acides et Bases	H_3PO_4 (85%)	Carlo-Erba
	K_2CO_3	Carlo-Erba
	NH_4Cl	Carlo-Erba
	$NaHCO_3$	Prolabo
	HCO_2H	Prolabo
	m-CPBA	Aldrich
Solvants	DMSO	Carlo-Erba
	DMI	Roquettes
	CH_2Cl_2	SDS
	Acétate d'éthyle	SDS
	n-Butanol	Sigma-Aldrich
	Acétonitrile	SDS
	Na_2SO_4	SDS
	H_2O_2 (35%)	Sigma-Aldrich

A. SYNTHÈSE DES MONOMERES**Exemple 1 : Préparation du 9,10-dihydroxy-octadécanoate de 6-O- α -D-méthylglucosyle (2)**

5

1) Synthèse du 9,10-époxy-octadécanoate de méthyle (B)

A 3,5g d'oléate de méthyle (11,8mmol ; 1éq.) et 0,18ml d'acide formique (4,7mmol ; 0,4éq), à 0°C, ont été ajoutés goutte à goutte 2,1mL d'eau oxygénée (35% poids. aq. ; 70,7mmol ; 6éq). Le milieu réactionnel a été agité pendant 4h à température ambiante puis à 40°C. Après 16h, la conversion totale de l'oléate de méthyle par CCM (Pentane/Acétate d'éthyle 98/2) a été observée. Après neutralisation à pH = 7 par une solution saturée en NaHCO₃, le mélange a été extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 x 25mL). Les phases organiques ont été lavées avec 75mL d'une solution saturée en NaCl, séchées sur Na₂SO₄, filtrées puis évaporées à sec. Le composé **(B)** a été obtenu avec un rendement de 98% (huile jaune).



20

2) Synthèse du 9,10-époxy-octadécanoate de 6-O- α -D-méthylglucosyle (1) et du 9,10-époxy-octadécanoate de 3-O- α -D-méthylglucosyle (1') par transestérification

25

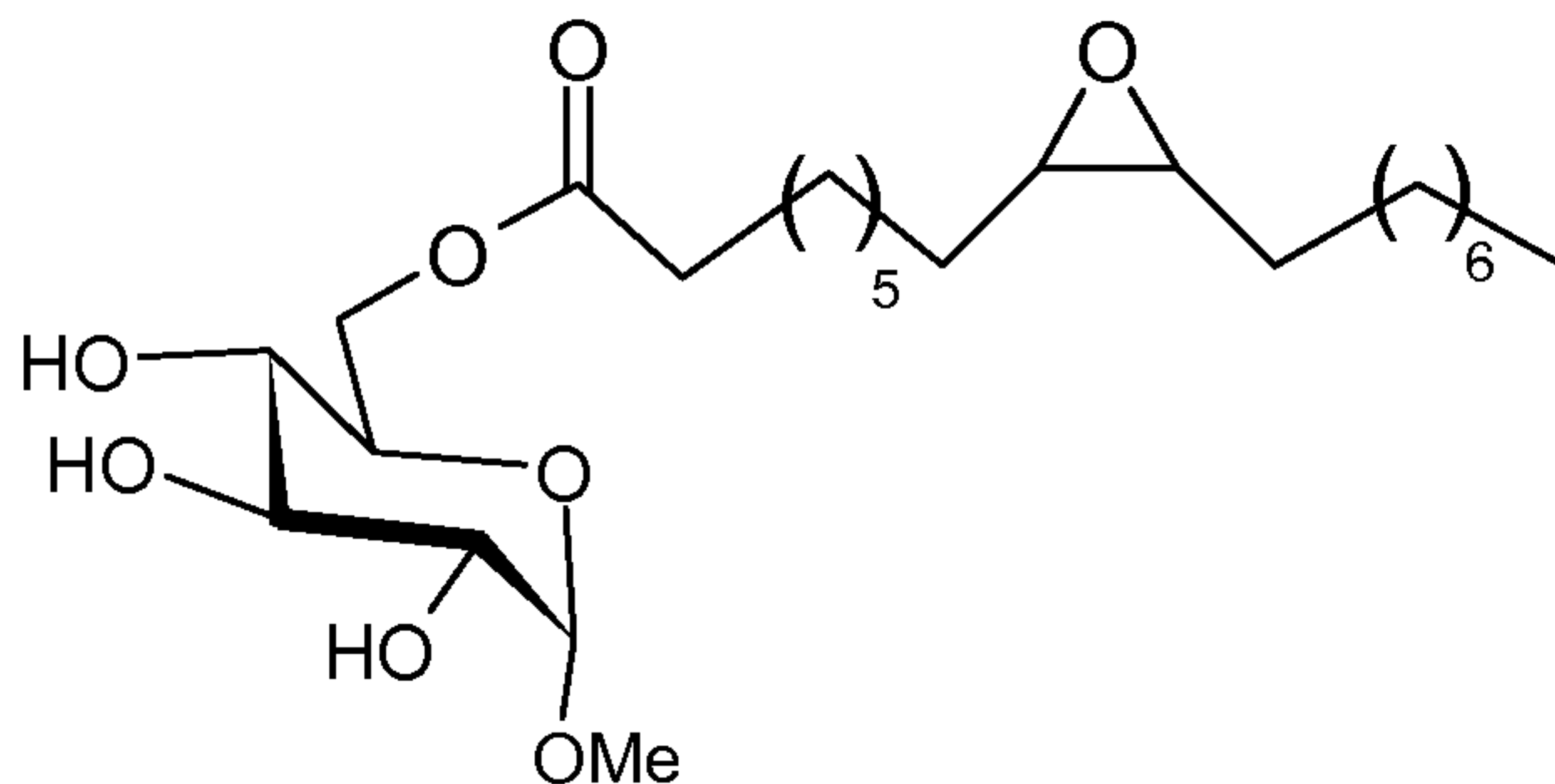
Dans un ballon de 250mL muni d'un barreau aimanté et d'un système de distillation, 10g d'oléate époxydé de méthyle (32mmol) **(B)**, 4éq. de 1-O-méthyl- α -D-glucopyranoside (24g ; 128mmol) et 0,2éq de K₂CO₃ (0,9g ; 6,4mmol) ont été dissous dans 70mL de DMSO, et le milieu réactionnel a été laissé sous pression réduite (14-27mmHg) de 70°C à 90°C. La réaction a été suivie par CCM.

30

Après conversion totale de l'oléate époxydé de méthyle **(B)**, le DMSO a été évaporé sous pression réduite. Le résidu a été solubilisé dans 300mL d'eau distillée et extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 fois 250mL). Les phases organiques ont été lavées par 200mL d'une solution saturée en NaCl. La phase organique a été séchée sur Na₂SO₄, filtrée et l'acétate d'éthyle a été évaporé sous pression réduite. Le brut a été purifié par chromatographie sur silice normale avec un gradient de Pentane/AcOEt allant de 60/40 à 2/98 pour obtenir 11g d'un mélange de monoesters de méthylglucoside **(1)** et **(1')** (73%).

35

Le monoester en C₆ du méthylglucoside (**1**) a pu être isolé par précipitation dans un mélange Pentane/AcOEt : 80/20 à froid. 5,4g de poudre blanche peuvent être obtenus après filtration sur fritté (36% de rendement).



(1)

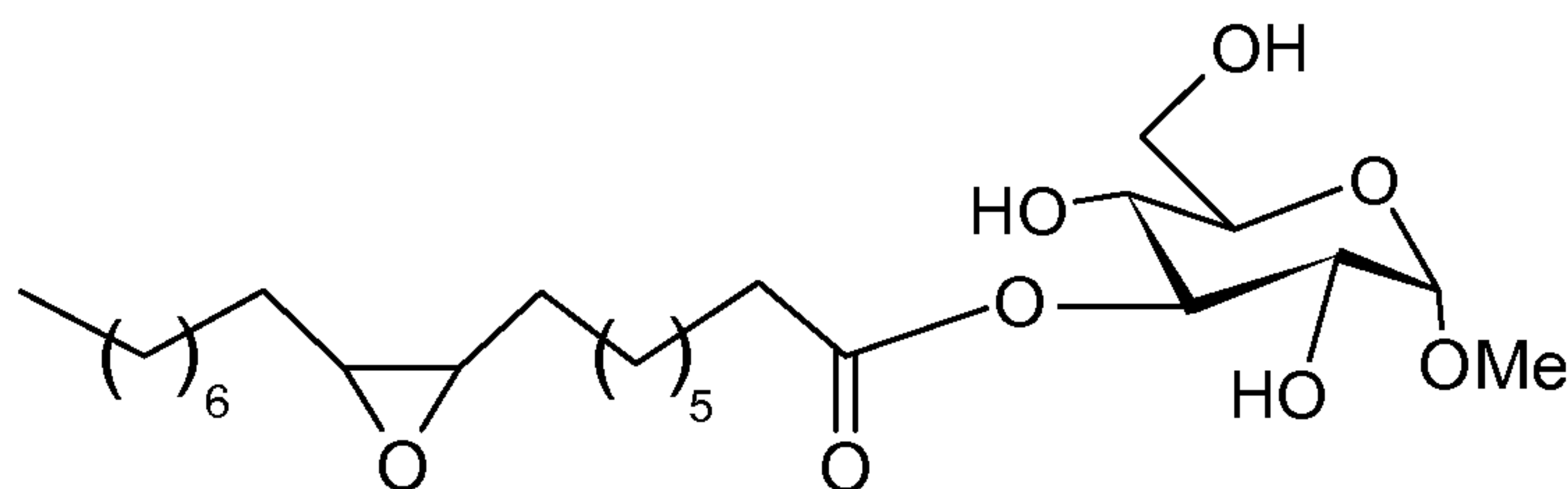
R_f : 0,34 (AcOEt/pentane : 9/1)

RMN ¹H (CDCl₃, 400MHz) : 4,73 (d ; 1H ; J₁₋₂ = 4,4Hz ; H-1) ; 4,34-4,40 (dd ; 1H, J_{5-6a} = 6,7 Hz ; J_{6a-6b} = 15,2 Hz ; H-6a) ; 4,26-4,33 (dd ; 1H ; J_{5-6b} = 6,7 Hz ; J_{6a-6b} = 15,2 Hz ; H-6b) ; 3,67-3,77 (m ; 2H ; H-3 et H-5) ; 3,51 (m ; H ; H-2) ; 3,40 (s ; 3H ; OCH₃ (méthylglucopyranoside)) ; 3,32 (t ; 1H ; J=12,6 Hz ; H-4) ; 2,88 (m ; 2H ; H-9' et H-10') ; 2,35 (t ; 2H ; J = 10,4 Hz ; CH₂ (α OCO)) ; 1,15-1,70 (m ; 26H ; CH₂ (chaîne alkyle)) ; 0,86 (t ; 3H ; J = 8,8 Hz ; CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃, 100MHz) : 175,5 (C=O) ; 99,8 (C-1) ; 74,5 (C-3) ; 72,4 (C-2) ; 70,6 (C-4) ; 70,1 (C-5) ; 63,8 (C-6) ; 57,4 (C-9' et C-10') ; 55,4 (OCH₃ (méthylglucopyranoside)) ; 34,5 (CH₂ (α OCO)) ; 23,1-34,6 (CH₂ (chaîne alkyle)) ; 14,5 (CH₃)

SM : (haute résolution) m/z [M+Na]⁺ masse calculée = 497,3085

masse mesurée = 497,3066



(1')

R_f : 0,55 (AcOEt/pentane : 9/1)

RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz) : 5,05 (t; 1H; $J_{3-4} = J_{2-3} 9,2$ Hz; H-3); 4,70 (d ; 1H ; $J_{1-2} = 3,7$ Hz ; H-1) ; 3,80-3,92 (m ; 2H; H-6a,b) ; 3,55-3,70 (m ; 3H ; H-2; H-4 et H-5) ; 3,40 (s; 3H; OCH_3 (méthylglucopyranoside)) ; 2,90 (m ; 2H ; H-9' et H-10') ; 2,41 (t ; 2H ; $J = 10,4$ Hz; CH_2 (α OCO)) ; 1,20-1,75 (m ; 26H ; CH_2 (chaîne alkyle)) ; 0,87 (t ; 3H ; $J = 8,8$ Hz; CH_3)

5

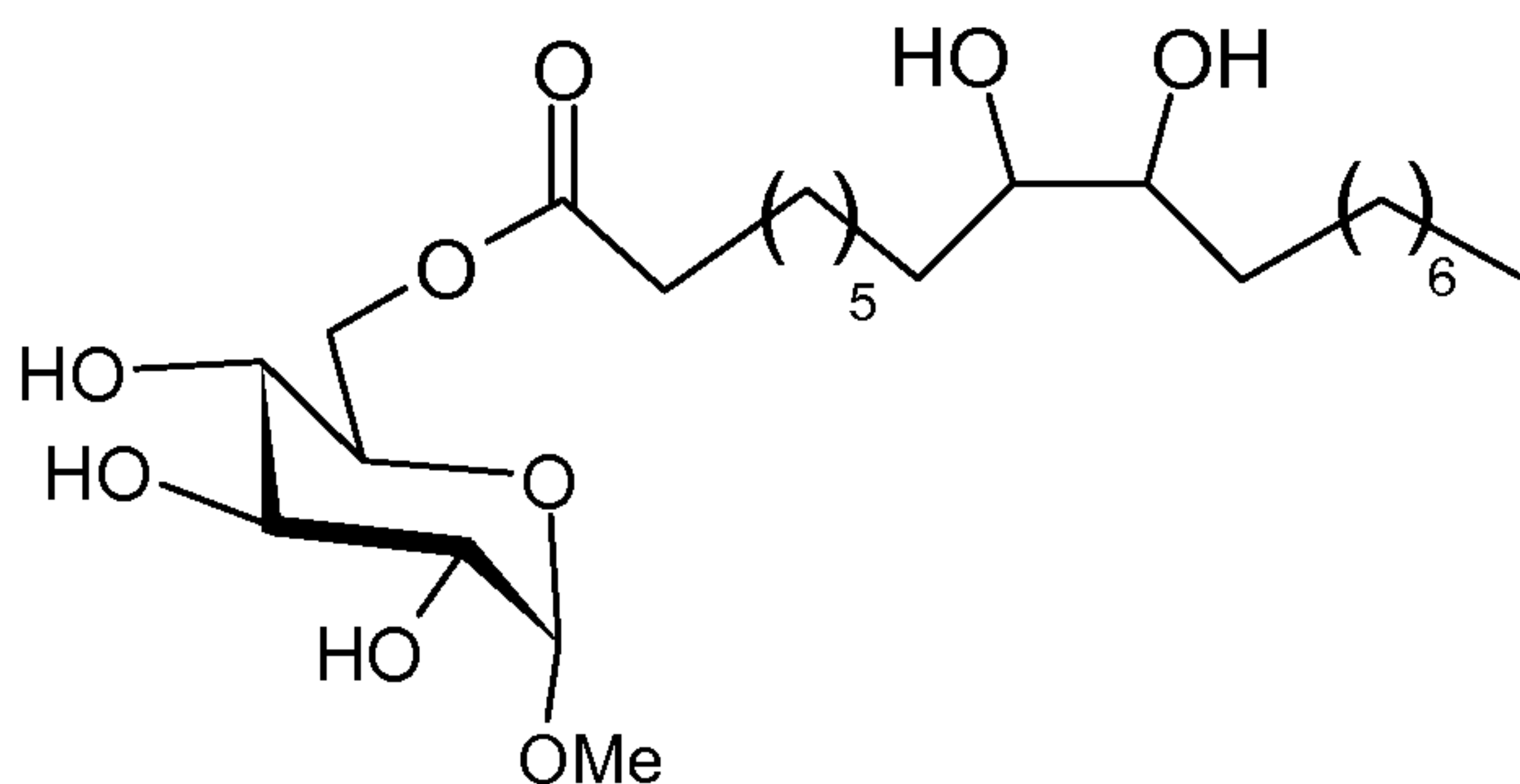
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100MHz) : 176,0 (C=O) ; 99,7 (C-1) ; 77,6 (C-3) ; 71,8 (C-5) ; 71,1 (C-2) ; 69,6 (C-4) ; 62,6 (C-6); 57,7 (C-9' et C-10'); 55,8 (OCH_3 (méthylglucopyranoside)) ; 34,5 (CH_2 (α OCO)) ; 23,06-32,2 (CH_2 (chaîne alkyle)); 14,5 (CH_3).

10 **SM :** (haute résolution) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ masse calculée = 497,3085
masse mesurée = 497,3066

15 3) Synthèse du 9,10-dihydroxy-octadécanoate de 6-O- α -D-méthylglucosyle (2)

Dans un ballon de 50mL muni d'un barreau aimanté, 1g de monoester d'oléate époxydé de méthylglucoside (**1**) (2,1mmol) ont été dissous dans 1,8mL de diméthylisobutylcarbamate (DMI) à 50°C, puis 5,6mL d'une solution de H_3PO_4 (5%massique dans l'eau) ont été rajoutés lentement et le milieu réactionnel a été porté à 80°C. La réaction a été suivie par CCM.

Après 3-4h de réaction, il y a eu conversion de (**1**) (par CCM). Le milieu réactionnel a été extrait avec de l'acétate d'éthyle (2fois 50mL) et les phases organiques ont été lavées avec une solution saturée en NaHCO_3 jusqu'à pH égale à 7 puis avec une solution saturée en NaCl (75mL). Les phases organiques ont été séchées sur Na_2SO_4 , filtrées et l'acétate d'éthyle évaporé sous pression réduite. 15mL d'éther ont été ajoutés au résidu à 0°C. Un solide a précipité, puis il a été filtré pour récupérer le monoester diol oléate de méthylglucoside (**2**) (0,64g ; 62% de rendement).



(2)

30

Rf : 0,41 (DAM : Dichlorométhane/Acétone/Méthanol : 8/1/1)

RMN ^1H (CD_3OD , 400MHz) : 4,73 (d ; 1H ; $J_{1-2} = 4,4\text{Hz}$; H-1) ; 4,34-4,40 (dd ; 1H, $J_{5-6a} = 6,7\text{ Hz}$; $J_{6a-6b} = 15,2\text{ Hz}$; H-6a) ; 4,26-4,33 (dd ; 1H; $J_{5-6b} = 6,7\text{ Hz}$; $J_{6a-6b} = 15,2\text{ Hz}$; H-6b) ; 3,67-3,77 (m ; 2H ; H-3 et H-5) ; 3,64-3,71 (m ; 2H ; H-9' et H-10') ; 3,51 (m ; 2H ; H-2);
 5 3,40 (s; 3H; OCH_3 (méthylglucopyranoside)); 3,32 (t ; 1H ; $J=12,6\text{ Hz}$; H-4) ; 2,35 (t ; 2H ; $J = 10,4\text{ Hz}$; CH_2 (α OCO)) ; 1,15-1,70 (m ; 26H ; CH_2 (chaîne alkyle)) ; 0,86 (t ; 3H ; $J = 8,8\text{ Hz}$; CH_3).

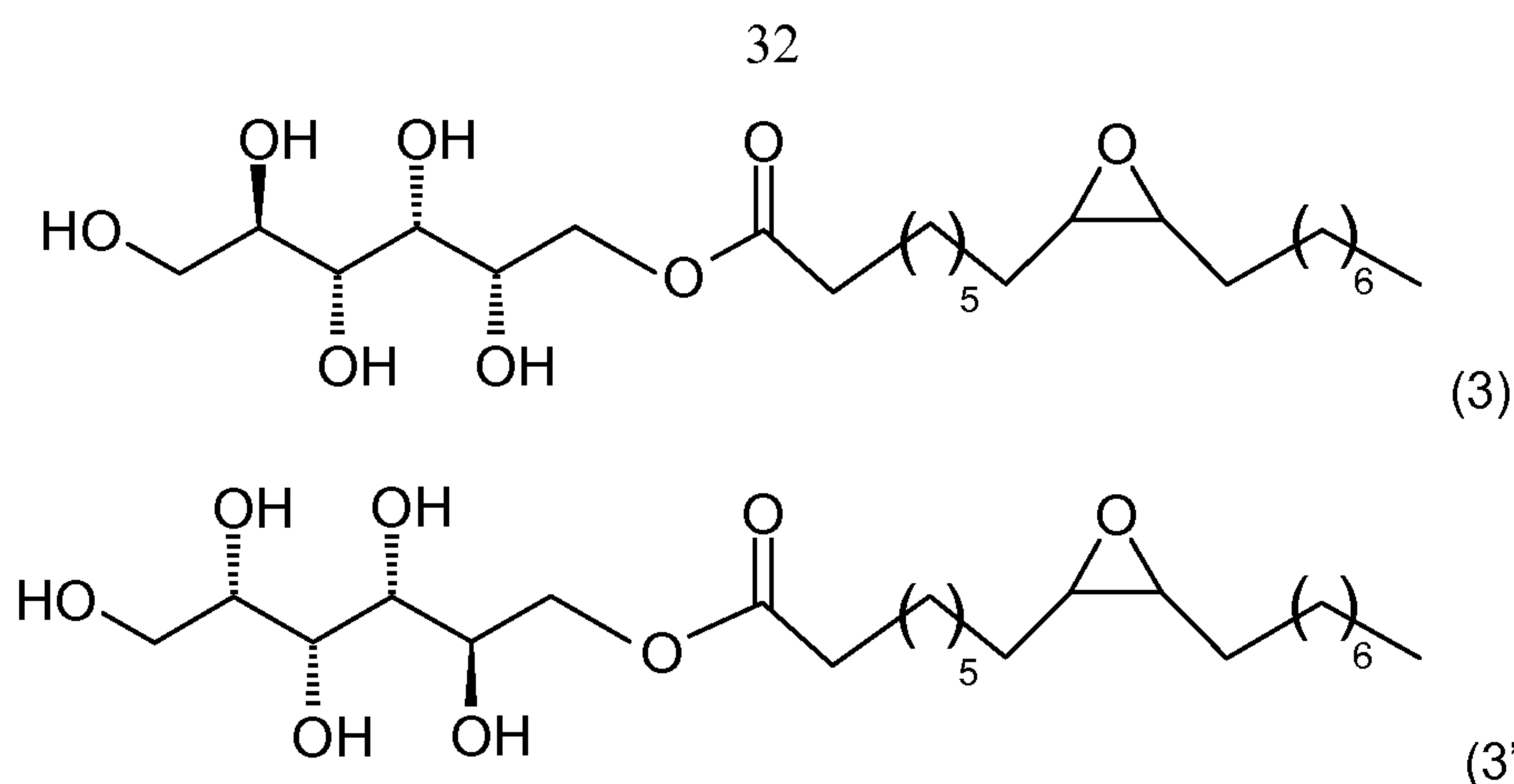
RMN ^{13}C (CD_3OD , 100MHz) : 175,5 (C=O) ; 101,6 (C-1) ; 75,6 (C-9' et C-10') ; 75,4 (C-
 10 3) ; 73,8 (C-2) ; 72,2 (C-4) ; 71,4 (C-5) ; 65,1 (C-6) ; 56,04 (OCH_3 (méthylglucopyranoside) ; 35,5 (CH_2 (α OCO)) ; 24,5-34,4 (CH_2 (chaîne alkyle)); 14,9 (CH_3).

SM : (haute résolution) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ masse calculée = 515,3191
 15 masse mesurée = 515,3181

Exemple 2 : Préparation du 9,10-dihydroxy-octadécanoate de 1-O-D-sorbitol (4) et 9,10-dihydroxy-octadécanoate de 6-O- D sorbitol (4')

20 **1) Synthèse d'esters de sorbitol 9,10-époxy-octadécanoate de 1-O- D-sorbitol (3) et 9,10-époxy-octadécanoate de 6-O- D-sorbitol (3'), par transestérification**

Dans un ballon de 100mL muni d'un barreau aimanté et d'un système de distillation, 5g
 25 d'oléate de méthyle époxydé (**B**) (16 mmol), 4éq. de D-sorbitol (11,7g ; 64 mmol) et 0,2éq. de K_2CO_3 (0,4g ; 3,2 mmol) ont été dissous dans 35mL de DMSO, et le milieu réactionnel a été laissé sous pression réduite (14-27mmHg) de 70°C à 90°C. La réaction a été suivie par CCM. Après conversion totale de l'oléate de méthyle époxydé (**B**), le DMSO a été évaporé sous pression réduite. Le résidu a été solubilisé dans 150mL d'eau distillée et
 30 extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 fois 150mL) et les phases organiques ont été lavées avec 200mL d'une solution saturée en NaCl. Les phases organiques ont été séchées sur Na_2SO_4 , filtrées et l'acétate d'éthyle a été évaporé sous pression réduite. Le brut a été purifié par chromatographie sur silice normale avec un gradient de Pentane/AcOEt allant de 60/40 à 2/98 pour obtenir 7,2g d'un mélange de monoesters de sorbitol (**3**) et (**3'**) sous
 35 l'aspect d'un gel partiellement solide. Les monoesters peuvent être purifiés par précipitation dans le méthanol à froid. 5,2g de solide brun après filtration sur fritté et lavage avec du pentane peuvent être obtenus (70% de rendement).



5 **Rf** 0.37 (AcOEt/MeOH 95/5)

RMN ¹H (CD₃OD, 400MHz) : δ(ppm) 4.37 (dd, 1H, *J* 15.2 Hz. *J* 3.5Hz. COOCH₂ A), 4.24 (dd, 1H, *J* 15.2 Hz, *J* 1.5 Hz, COOCH₂ B), 4.18 (dd, 1H, *J* 15.2 Hz, *J* 6.1 Hz, COOCH₂ B), 4.16 (dd, 1H, *J* 15.2 Hz. *J* 3.5Hz. COOCH₂ A), 4.01-3.85 (m, 4H, CHOH sorbitol), 3.82-3.59 (m, 8H, CH₂OH A et B et CHOH sorbitol), 2.95 (m, 4H, H-9' et H-10'), 2.39 (2t, 4H, *J* = 10.04Hz, CH₂CO), 1.31-1.65 (m, 52H, CH₂), 0.95 (t, 6H, *J* = 8.8Hz, CH₃).

10

RMN ¹³C (CD₃OD, 125MHz) : δ(ppm) 175.8 et 175.5 (2xC=O), 75.1, 73.7, 73.5, 73.3, 73.0, 72.6, 70.9, 70.5(2), 67.4 (COOCH₂ A), 66.7(COOCH₂ B), 64.8 (CH₂OH A or B), 64.1(CH₂OH A or B), 58.7 (2x C-9 et C-10 époxydes), 55.7 (2xOCH₃), 35.0 (2xCH₂CO), 23.7-33.0 (CH₂ chaîne alkyle), 14.4 (2xCH₃).

15

SM : (haute résolution) *m/z* [M+Na]⁺ masse calculée = 485,3085

masse mesurée = 485,3063

20

2) préparation du 9,10-dihydroxy-octadécanoate de 1-O-D-sorbitol (4) et 9,10-dihydroxy-octadécanoate de 6-O- D-sorbitol (4')

a) Utilisation de DMI comme co-solvant

25

Dans un ballon de 100mL muni d'un barreau aimanté. 3,1g du mélange d'oléate époxydé de sorbitol **(3) et (3')** (6,7mmol) ont été dissous dans 4,1mL de diméthylisosorbide à 50°C, puis 11,5mL d'une solution de H₃PO₄ (5%massique dans l'eau) ont été rajoutés lentement. Le milieu réactionnel a été porté à 80-90°C et la réaction a été suivie par CCM.

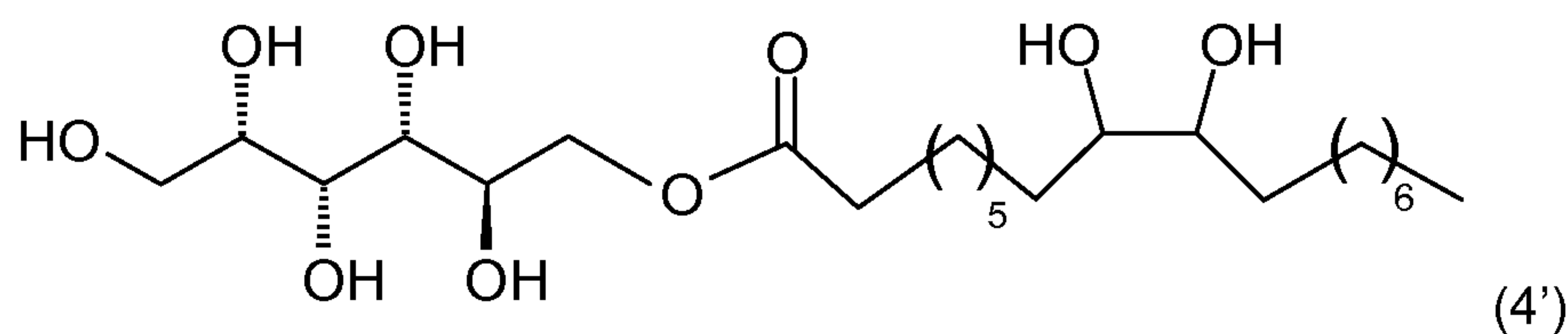
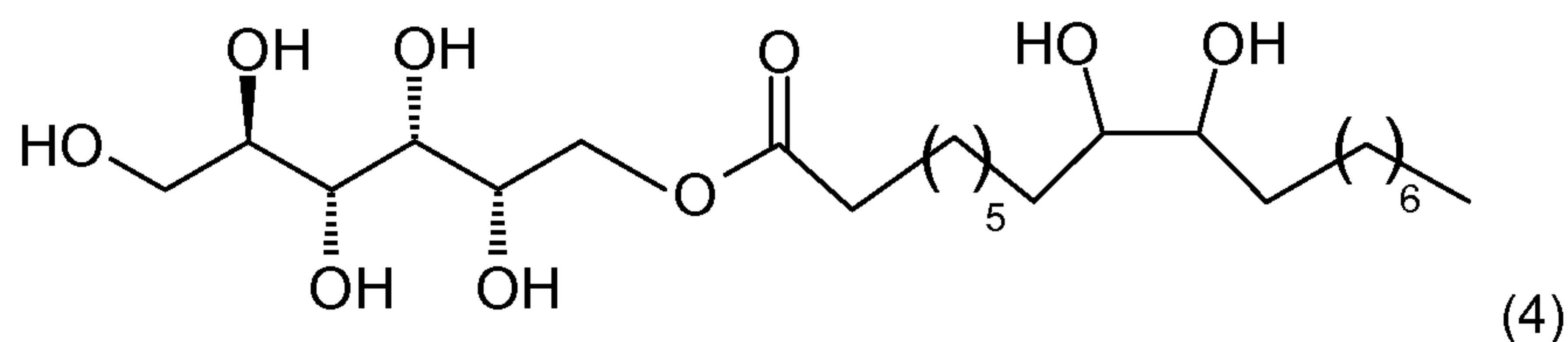
30

Après 5h de réaction, il y a eu conversion des époxydes **(3) et (3')** (par CCM) et le milieu réactionnel a été refroidi à température ambiante. Un gel jaune a précipité, puis été filtré et lavé à l'éther éthylique pour obtenir un solide jaune. Ce solide a été dissous dans 150mL d'acétate d'éthyle puis lavé 4 fois à l'eau distillée et avec une solution saturée de

NaHCO₃, puis avec une solution saturée de NaCl. La phase organique a été séchée sur Na₂SO₄, filtrée et le solvant a été évaporé sous pression réduite. 2,3g de mélange de diol **(4)** et **(4')** (74%) contaminé par du DMI résiduel ont été obtenus.

5 b) Utilisation de DMSO comme co-solvant

Dans un ballon de 100mL muni d'un barreau aimanté, 2g du mélange d'époxydes **(3)** et **(3')** (4,1mmol) ont été dissous dans 4,1mL de DMSO à 50°C, puis 11,5mL d'une solution de H₃PO₄ (5%massique dans l'eau) ont été ajoutés lentement. Le milieu réactionnel a été
 10 porté à 80-90°C et la réaction a été suivie par CCM. Après 5h de réaction, il y a eu disparition de l'époxyde **(3)/(3')** (par CCM) et le milieu réactionnel a été laissé refroidir jusqu'à température ambiante. Un gel blanc a précipité, été filtré, et dissout dans 150mL d'acétate d'éthyle puis a été lavé 4 fois à l'eau distillée et avec une solution saturée de NaHCO₃, puis avec une solution saturée de NaCl. La phase organique a été séchée sur
 15 Na₂SO₄, filtrée et puis concentrée sous pression réduite. Une purification par précipitation à froid dans le diethyl éther a permis d'obtenir 1,8g de mélange de diols **(4)** et **(4')** (82%).



Rf : 0,44 (AcOEt/MeOH : 9/1)

25 **RMN ¹H (CD₃OD, 323K, 400MHz)** δ(ppm) 4.66 (dd, 1H, *J* = 11.6Hz, *J* 2.8Hz, COOCH₂ A), 4.54-4.46(m, 2H, COOCH₂ B), 4.46 (dd, 1H, *J* 11.7Hz, *J* 6.2Hz, COOCH₂ A), 4.28-4.12 (m, 4H, CHOH sorbitol), 4.10-3.89 (m, 8H, CH₂OH A et B et CHOH sorbitol et CHOH sorbitol), 3.67(m, 4H, H-9' et H-10' dihydroxy), 2.66 and 2.65 (2t, 4H, *J* 7.5Hz, 2xCH₂CO), 1.60-1.90 (m, 2x26H, CH₂), 1.19 (t, 6H, *J* 6.3Hz, CH₃).

30 **RMN ¹³C (CD₃OD, 323K, 100MHz)** δ(ppm) 175.8 and 175.6 (2xC=O), 75.4 and 75.3 (CHOH 9,10-dihydroxy), 75.0, 73.8, 73.5, 73.2, 72.6, 71.1, 70.9(2), 67.4(COOCH₂ A),

66.7(COOCH₂ B), 64.9(CH₂OH A or B), 64.3 (CH₂OH A or B), 35.1 and 35.0 (CH₂CO), 34.1-23.6 (aliphatique CH₂), 14.3(CH₃).

SM : (haute résolution) m/z [M+Na]⁺ masse calculée = 503,3191

5

masse mesurée = 503,3188

Exemple 3 : Préparation d'esters de saccharose 9,10-dihydroxy-octadécanoate de 6-O-saccharose (6) et (6')

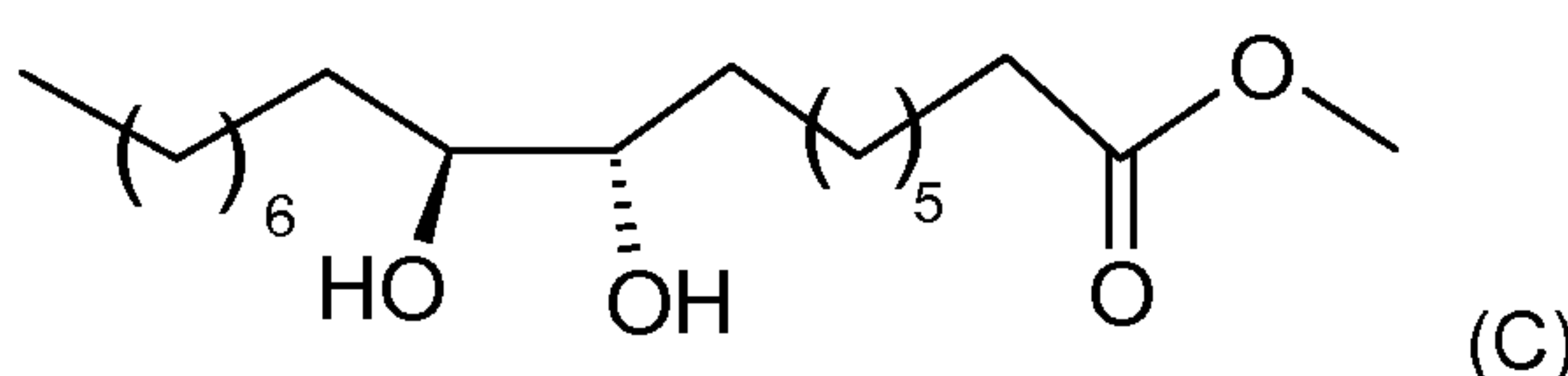
10

1) Synthèse du 9,10-dihydroxy-octadécanoate de méthyle (C)

15

Dans un ballon de 100mL muni d'un barreau aimanté, 1g d'oléate de méthyle époxydé (**B**) (3,1mmol) ont été dissous dans 5,8mL de diméthyl isosorbide (DMI), puis 8mL d'une solution de H₃PO₄ (5% massique dans l'eau) et 0,1g de bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) (0,31mmol ; 0,1éq.) on été ajoutés goutte à goutte. Puis, le milieu réactionnel a été porté à 80-90°C. Après la conversion de l'oléate de méthyle époxydé (par CCM), le mélange est refroidi à température ambiante pour 14h. Un précipité a été filtré sur fritté. Le solide a été solubilisé dans 100mL d'acétate d'éthyle et lavé avec l'eau distillée (6 fois 100mL) et avec une solution saturée en NaHCO₃ jusqu'à pH d'environ 7 puis avec une solution saturée en NaCl (2fois 50mL). La solution a été séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée. Le composé (**C**) a été obtenu avec un rendement de 86% (solide jaunâtre contenant du DMI résiduel).

20



25

R_f : 0,27 (Acétate d'éthyle/pentane : 2/8)

30

RMN ¹H (CDCl₃, 300MHz) : 3,62 (s ; 3H ; OCH₃) ; 3,36-3,40(m; 2H ; H-9 et H-10); 2,26 (t ; 2H ; J = 7,5 ; CH₂ (α OCO)) ; 1,23-1,61 (m ; 26H ; CH₂ (chaîne alkyle)) ; 0,84 (t ; 3H ; J = 6,9 ; CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75MHz) : 174,2 (C=O) ; 75,3 (C-9; C-10) ; 51,7 (C-OCH₃) ; 34,1 (CH₂ (α OCO)) ; 22,7-31,9 (CH₂ (chaîne alkyle)); 14,1 (CH₃).

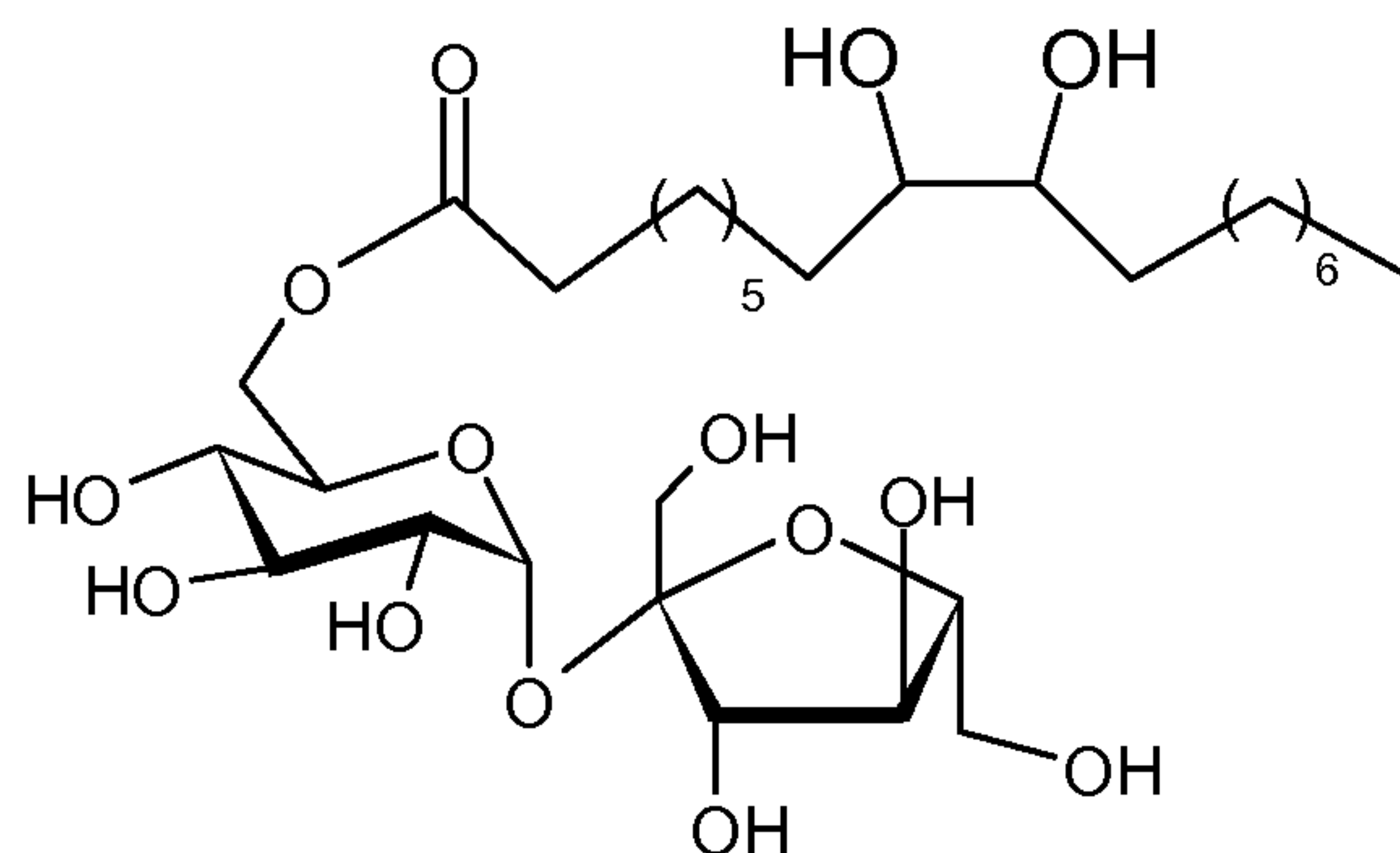
35

SM : (haute résolution) m/z $[M+Na]^+$ masse calculée =353,2662

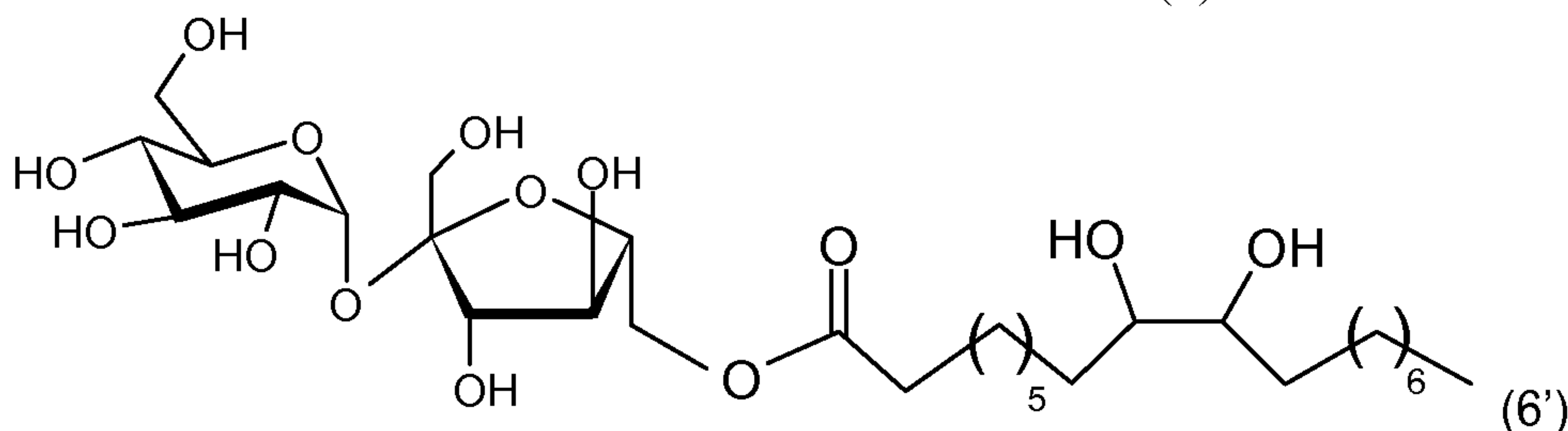
masse mesurée =353,2657

2) Synthèse de 9,10-dihydroxy-octadécanoate de 6 ou 6'-O-saccharose (**6**) et (**6'**) par transestérification

Dans un ballon de 500mL muni d'un barreau aimanté et d'un système de distillation, 18g de dihydroxy-oléate de méthyle (**C**) (83% en poids; 43,5mmol), 4éq. de saccharose (50,6g ; 147mmol) et 0,2éq de K_2CO_3 (1,02g ; 7,4mmol) ont été dissous dans 130mL de DMSO, et le milieu réactionnel a été agité sous pression réduite (14-27mmHg) de 70°C à 90°C. Après conversion totale du diol (**C**) (CCM), le DMSO a été évaporé sous pression réduite. Le résidu a été solubilisé dans 250mL d'eau distillée et extrait d'abord avec de l'acétate d'éthyle (100mL) puis avec du butanol (3 fois 150mL) et les phases organiques ont été lavées avec 200mL de solution saturée en NaCl. Les phases organiques ont été séchées sur Na_2SO_4 , filtrées et le butanol a été évaporé sous pression réduite (co-évaporé avec du méthanol pour enlever les traces de butanol). 6,3g de brut du mélange (**6**) et (**6'**) ont été purifiés par chromatographie sur colonne avec un gradient d'élution de DAME-A à DAME-C pour obtenir 3,4g de monoesters de saccharose dont (**6**) et (**6'**).



(6)



(6')

Rf : 0,30 (DAME-C)

L'analyse RMN du mélange après chromatographie est la suivante :

RMN ^1H (CD_3OD ; 400MHz) (signaux principaux) : 5.36 (m, 2H, H-1sucrose), 4.43-4.40 (m, 3H, $\underline{\text{CH}_2\text{OCO}}$), 4.11-3.33 (m, H sucrose and 4H dihydroxy), 2.39 (t, 4H, J 10Hz, CH_2CO), 1.75-1.25 (m, 2x26H, CH_2), 0.92 (t, 6H, J 8.8Hz, CH_3).

5

RMN ^{13}C (CD_3OD , 100MHz) (signaux principaux) : 175.5 (C=O), 105.5, 105.2, 104.0 (C-2'sucrose), 93.5 and 93.4 (C-1 sucrose), 83.9-71.5 (CHOH sucrose and CHOH dihydroxy), 66.9 and 64.7 (2x $\underline{\text{CH}_2\text{OCO}}$), 64.1, 63.9, 63.8, 63.2, 62.5 (4xOCH₂), 35.1 and 34.9 (2x $\underline{\text{CH}_2\text{CO}}$), 35.1-23.7 (CH_2 aliphatique), 14.4 (CH_3).

10

SM : (haute résolution) m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+$ masse calculée = 663,3562
masse mesurée = 663,3560

Exemple 4 : Préparation d'esters d'isomalt (8) et (8')

15

1) Synthèse du 9,10-époxy-octadécanoate de 6-O-isomalt (7) et 9,10-époxy-octadécanoate de 6'-O-isomalt (7') par transestérification

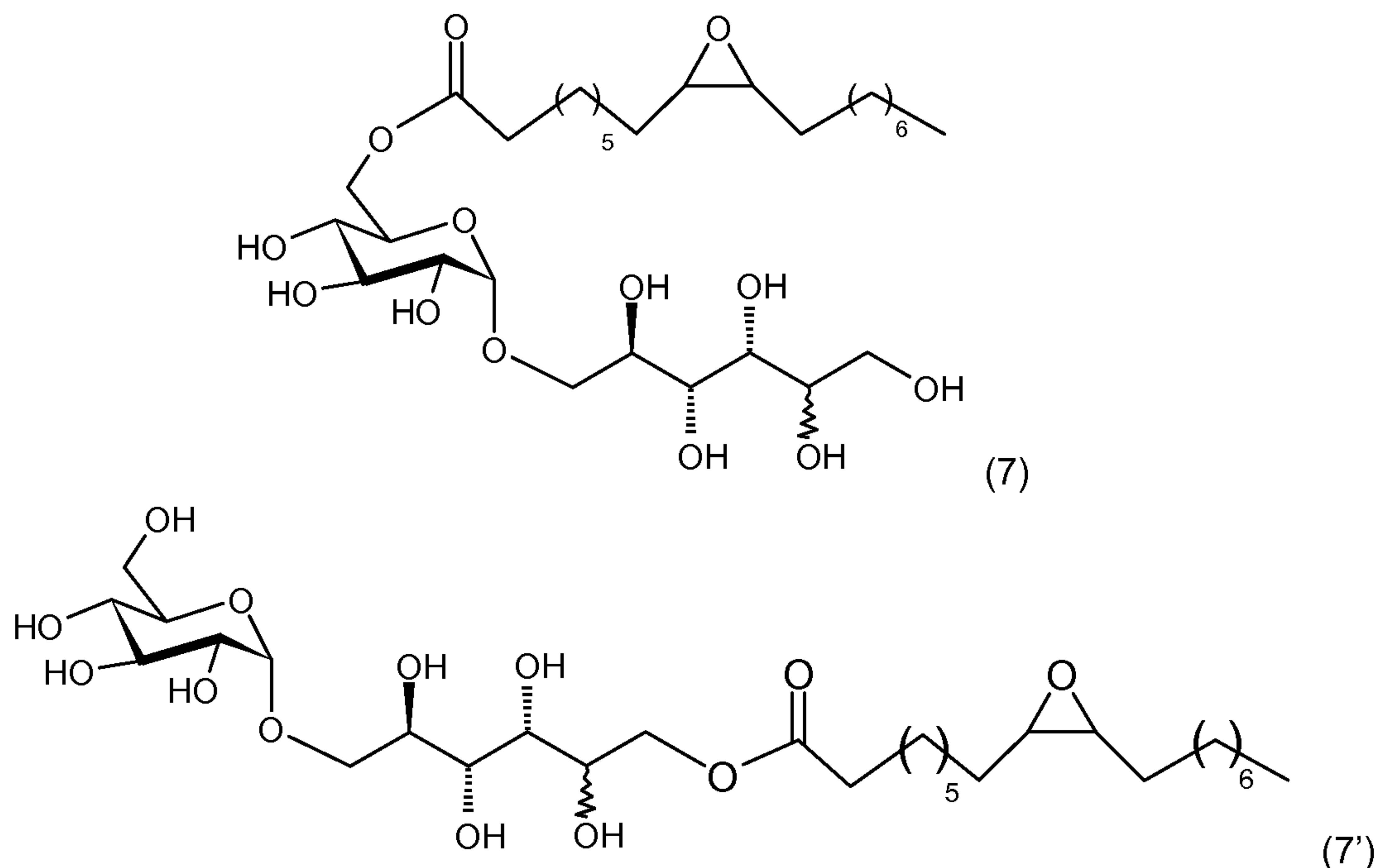
20

Dans un ballon de 500mL muni d'un barreau aimanté et d'un système de distillation, 10g d'oléate époxydé de méthyle (**B**) (30,6mmol), 4éq. d'isomalt (44g ; 128mmol) et 0,2éq de K_2CO_3 (0,8g ; 6,4mmol) ont été dissous dans 110mL de DMSO. Le milieu réactionnel a été agité sous pression réduite (14-27mmHg) de 70°C à 90°C. La réaction a été suivie par CCM. Après conversion totale d'oléate époxydé de méthyle (**B**), le DMSO a été évaporé sous pression réduite. Le résidu a été solubilisé dans 250mL d'eau distillée et extrait avec du butanol (3 fois 150mL) et les phases organiques ont été lavées avec 200mL de solution saturée en NaCl. Les phases organiques ont été séchées sur Na_2SO_4 , filtrées, et le butanol a été évaporé sous pression réduite. 9g de brut ont été purifiés par chromatographie sur colonne avec un gradient d'élution de Dichlorométhane/Acetone/Methanol/Eau: 78/10/10/2 to 56/20/20/4 pour obtenir 5,2g de mélange contenant les monoesters d'isomalt (**7**) et (**7'**).

25

30

37



5 **Rf** : 0.28 (Dichlorométhane/Acetone/Methanol/Eau: 56/20/20/4)

L'analyse RMN ne permet d'identifier clairement les produits obtenus.

SM : (haute résolution) m/z [M+Na]⁺ masse calculée = 647,3613

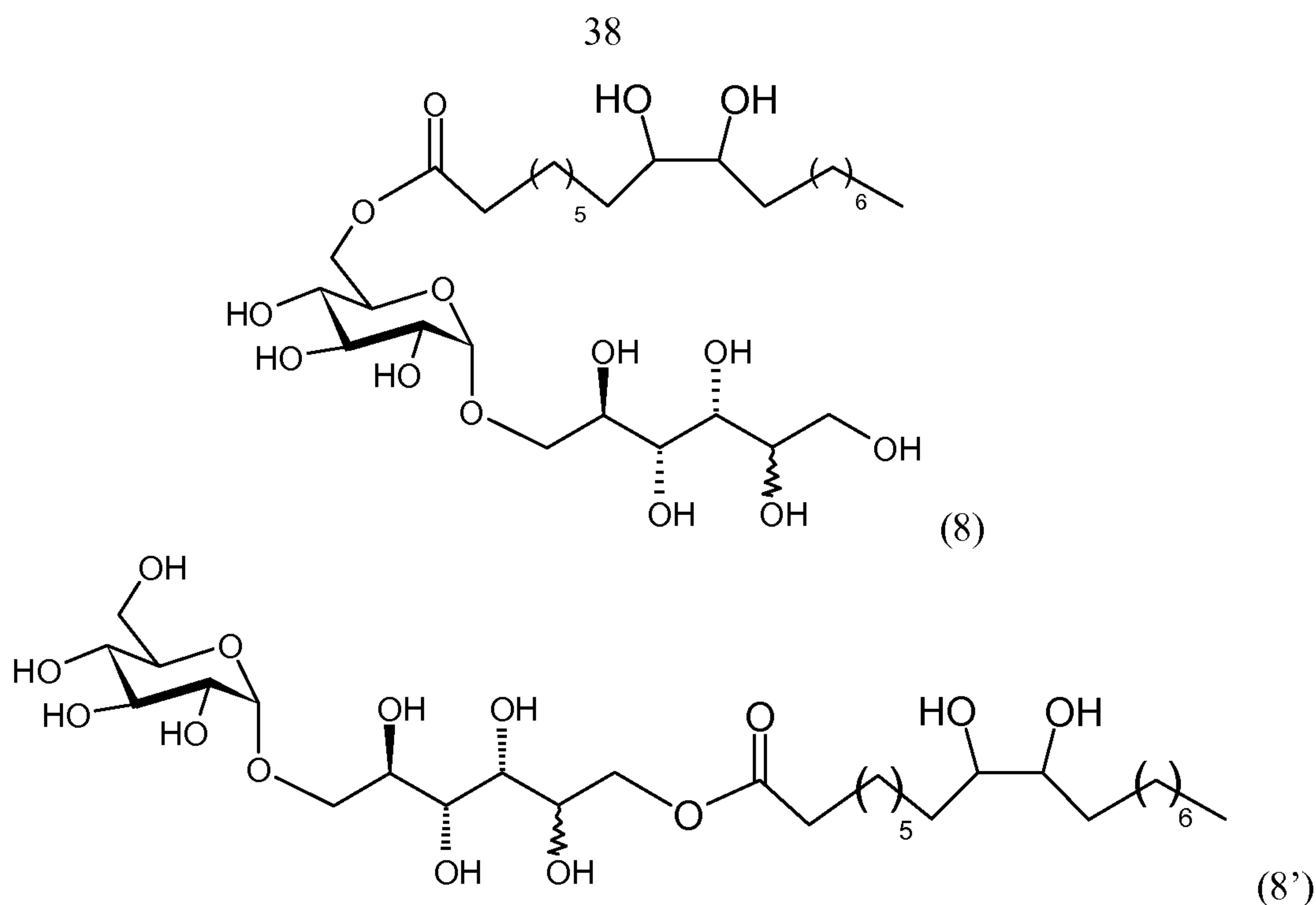
masse mesurée = 647,3612

10

2) Synthèse de 9,10-dihydroxy-octadécanoate de 6-O-isomalt (8) et 9,10-dihydroxy-octadécanoate de 6'-O-isomalt (8') par hydrolyse

Dans un ballon de 50mL muni d'un barreau aimanté, 1g du mélange d'oléate époxydé
 15 d'isomalt (7) et (7') (1,6mmol) a été dissous dans 3mL d'une solution de H₃PO₄
 (5%massique dans l'eau) à 50°C. Ensuite, le milieu réactionnel a été porté à 80-90°C. La
 réaction a été suivie par CCM. Après 3-4h de réaction, il ya disparition de l'époxyde
 d'ester d'isomalt (7) (par CCM). Après avoir laissé le milieu revenir à température
 ambiante, un gel a précipité. Celui-ci a été récupéré par filtration. Le gel a été solubilisé
 20 dans 50mL de butanol, puis lavé avec une solution saturée en NaHCO₃ jusqu'à pH 7 puis
 avec une solution saturée en NaCl (2 fois 30mL). Les phases organiques ont été séchées
 sur Na₂SO₄, filtrées et le butanol a été évaporé sous pression réduite (co-évaporer avec
 du méthanol pour enlever les traces de butanol), pour obtenir 0,9g d'un mélange
 contenant les monoesters diol oléate d'isomalt (8) et (8') sous l'aspect d'un solide beige.

25



5 **Rf** : 0,17 (DAME-C: Dichlorométhane/Acetone/Methanol/Eau: 56/20/20/4)

L'analyse RMN ne permet pas d'identifier clairement les produits obtenus.

SM : (haute résolution) m/z [M+Na]⁺ masse calculée = 665,3719

10

masse mesurée = 665,3697

B. SYNTHÈSE DE POLYURETHANES LINEAIRES A PARTIR DES MONOMERES

15 Le protocole appliqué décrit ci-après peut être appliqué à tout polyol glycosylé et tout isocyanate.

Exemple 5 : Synthèse d'homopolymère à partir du 6-O methyl α -D-glucopyranosyl-9,10-dihydroxy octadecanoate (également appelé le 9,10-dihydroxystéarate de methyl α -D-glucopyranoside) (**D**) ou (**AOG**)

20

1) Synthèse

Le composé (**D**) a été testé comme polyol dans la synthèse de nouveaux polyuréthanes, en présence d'IPDI.

25

Le Tableau 1 suivant rassemble les résultats des polymérisations réalisées dans le THF, pour différents rapports molaires fonctions isocyanate / fonctions alcool.

15 **Tableau 1 : Résultats expérimentaux des polymérisations réalisées à partir de du composé (D) et de l'IPDI dans le THF.**

	Rapport molaire $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$	Durée réaction ^a	Conversion NCO	Solubilité polymère dans THF ^b	M _w (g/mol)/IP ^c	Tg (°C) ^d
1	1	20h	Incomplète	Insoluble	-	-
2	0,7	20h	Incomplète	Insoluble	-	-
3	0,5	20h	Incomplète	Insoluble	-	-
4	0,38	20h	Totale	Soluble	13 500 / 1,7	39
5	0,2	20h	Totale	Soluble	8 500 / 1,5	38

^aDéterminée lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate à 2250 cm⁻¹ n'évolue plus.

^b Solubilité du polymère dans le solvant lorsque la réaction n'évolue plus.

20 ^cDéterminée par chromatographie SEC, solvant DMF, étalonnage PS,
IP=dispersité= M_w/M_n .

^d DSC, rampe de -100°C à 150°C, à 10°C/min.

Pour des rapports molaires (fonctions isocyanates/fonctions alcools) compris entre 0,5 et 1 (entrées **1, 2 et 3**), la conversion des fonctions isocyanate reste incomplète, ce qui se traduit par une absence de réactivité de certaines fonctions alcool.

- 5 Pour des rapports molaires inférieurs ou égaux à 0,38, la conversion des fonctions isocyanate est complète au bout de 20h. De façon remarquable, les polyuréthanes ainsi obtenus sont solubles dans le THF (entrées **4 et 5**). Ces résultats ont montré que cette valeur seuil de 0,38 correspond à ne considérer que la seule contribution de seulement deux fonctions alcool sur les cinq que comporte le polyol (**D**).

10

L'analyse du spectre RMN ^1H du polyuréthane obtenu révèle la disparition du signal à 4,40 ppm des deux protons des carbones porteurs des fonctions alcool de la chaîne C18. A l'inverse, les signaux localisés à 4,25 ppm, 4,50 ppm et 4,75 ppm relatifs aux protons des carbones porteurs des fonctions alcool du groupement glycoside n'ont pas disparu, ce qui indique que ces fonctions alcool n'ont pas réagi lors de la polymérisation.

15

La comparaison avec le spectre RMN ^{13}C du composé (D) montre que les fonctions alcool de la chaîne C18 ont été consommées alors que celles du groupement glycoside ont été conservées. En effet, le signal à 73,17 ppm relatif aux deux carbones porteurs des alcools de la chaîne C18 disparaît à la fin de la polymérisation, alors que les pics à 73,08 ppm, 20 71,77 ppm et 69,55 ppm correspondants aux carbones du groupement glycoside sont encore présents.

20

Le fait que les deux fonctions alcool de la chaîne C18 aient réagis prioritairement dans le THF s'explique par le fait que le glucose n'est pas soluble dans le THF, contrairement aux dérivés d'acide gras. La sélectivité de ces deux types de fonction alcool dans ce solvant permet donc d'obtenir des polyuréthanes linéaires pour un rapport molaire proche de 0,4.

25

Lors de l'utilisation d'un ratio fonctions isocyanates sur fonctions alcools de 0,2, on remarque qu'un polyuréthane linéaire a également été obtenu après une conversion totale. En revanche, la masse moléculaire obtenue est plus faible. Ceci s'explique par le fait que la totalité des fonctions hydroxyles de la partie chaîne grasse du polyol (D) n'ont pas réagi.

30

En revanche, lors de l'augmentation du ratio de 0,4 à 0,5, il en résulte que toutes les fonctions de la chaîne grasse ont réagi et que certaines fonctions hydroxyles de la partie sucre peuvent réagir. Il en résulte la formation de ramifications et donc l'obtention d'un polymère ramifié. Plus le ratio augmente et plus on va tendre vers un polymère réseau.

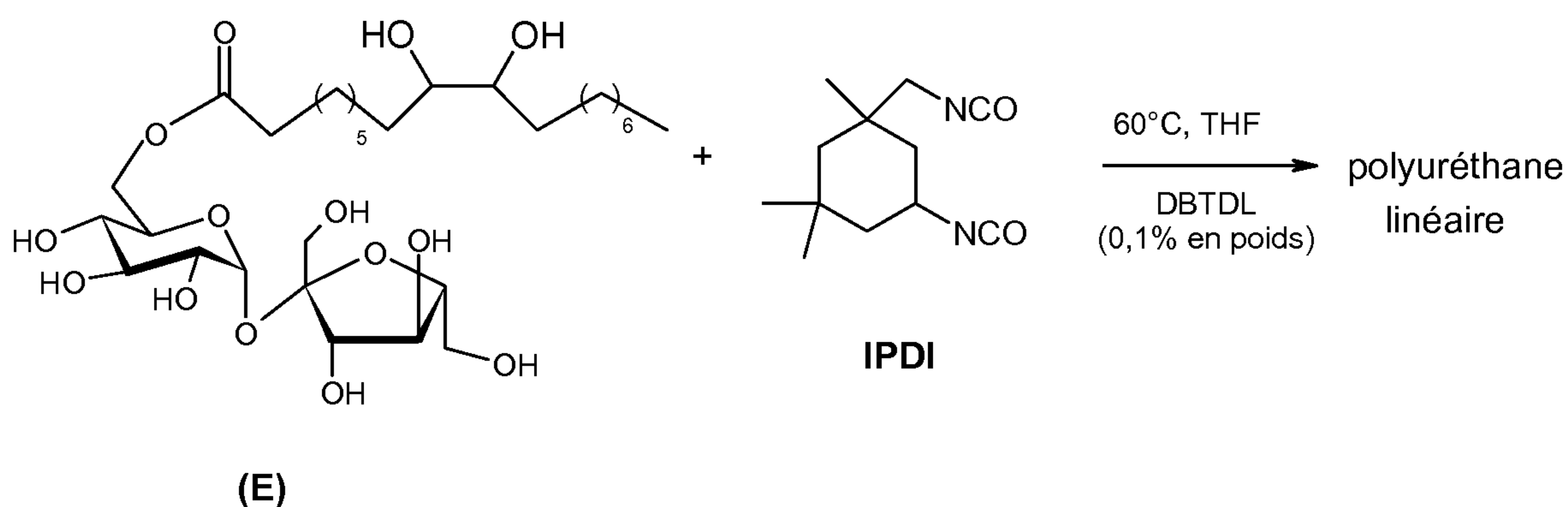
35

2) Propriétés thermomécaniques des polyuréthanes

La caractérisation des polyuréthanes par analyse enthalpique différentielle révèle des
5 températures de transition vitreuse (T_g) proche de 38°C pour les polyuréthanes linéaires.

Exemple 6 : Synthèse d'homopolymère à partir de l'oléate dérivé du saccharose

10 L'ester de saccharose (**E**) a été testé comme polyol dans la synthèse de nouveaux polyuréthanes, en présence d'IPDI.



15 La polymérisation a été effectuée selon le protocole décrit dans l'exemple 5. Le Tableau 2 suivant rassemble les résultats des polymérisations réalisées dans le THF, pour différents rapports molaires fonctions isocyanate / fonctions alcool (durée totale : 22h).

20 **Tableau 2 : Résultats expérimentaux des polymérisations réalisées à partir du saccharose et de l'IPDI dans le THF.**

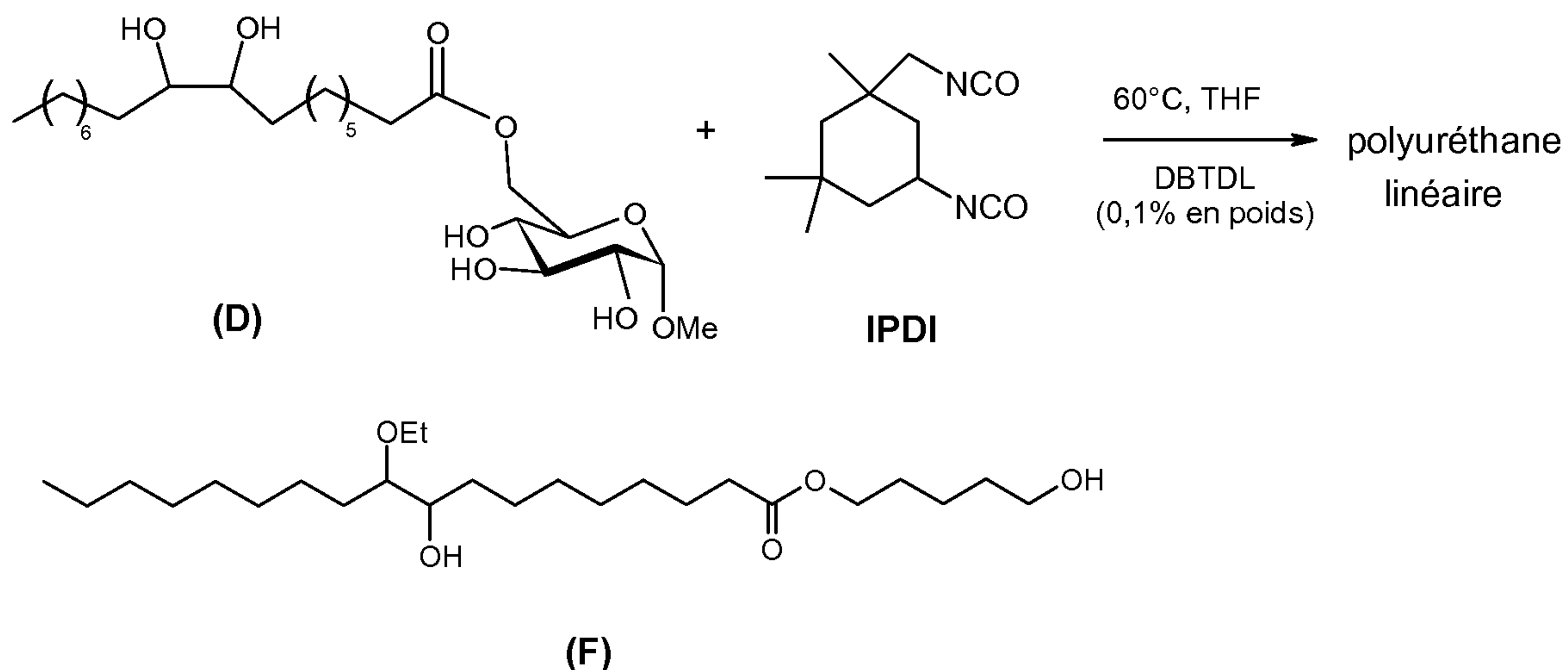
	(D) (10 ⁻⁴ moles)	IPDI (10 ⁻⁴ moles)	Rapport molaire $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$	DBTDL (en μL)	Conversion NCO	M_n (g/mol)/IP	T_g (en °C)
1	7,5	7,5	1	0,66	Totale	21000-31200 /2-2,25	32,6 et 110,9
2	7,5	3	0,4	0,56	Totale	9900/1,2 3600/1	18,8 et 69,8

Le polyuréthane est obtenu sous forme d'une poudre dans tous les cas.

Exemple 7 : Synthèse de copolymères composé (D)/OPH (Oléate de Pentanol Hydroxylé)

5 1) Synthèse

Une série de copolymères ont été synthétisés à partir de l'oléate de pentanol hydroxylé (F), de composé (D) et en présence d'IPDI.



10

Les réactions de polymérisation ont été effectuées dans le THF. Seules les deux fonctions alcool de la chaîne C18 du composé (D) et les deux fonctions alcool de l'OPH ont été prises en compte pour calculer la quantité d'IPDI à ajouter. Le composé (D) a été incorporé à différentes fractions molaires variant de 0 à 100%. Les conversions totales ont

15 été atteintes lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate a complètement disparu en infrarouge.

15

En considérant que la fraction molaire en AOG (composé (D)), incorporé dans le mélange de monomères AOG/OPH est x_{AOG} et que la masse totale de diol est de 5g, alors la

20 masse d'IPDI à introduire a été calculée de la manière suivante :

20

$$n_{IPDI} = x_{AOG} \cdot n_{AOG} + [(1 - x)_{AOG}] \cdot n_{OPH} \quad (1)$$

$$m_{AOG} + m_{OPH} = 5 \quad (2)$$

$$(1) + (2) \rightarrow m_{IPDI} = \left[M_{IPDI} [x]_{AOG} \cdot \frac{m_{AOG}}{M_{AOG}} + [(1 - x)_{AOG}] \cdot \frac{(5 - m_{AOG})}{M_{OPH}} \right]$$

25

Dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'un barreau aimanté ont été incorporés 5g d'un mélange AOG /OPH (avec une fraction molaire x_{AOG} en AOG) dissous dans 50 mL de THF, ainsi que l'IPDI dont la masse m_{IPDI} a été calculée selon l'expression ci-dessus, et enfin le catalyseur DBTDL (0,1 % en masse par rapport à la masse totale des réactifs). Le ballon a été immergé dans un bain d'huile chauffé à 60°C de 1 à 10 heures. La conversion de l'IPDI a été suivie par spectroscopie Infrarouge, grâce à la disparition de la bande de vibration des NCO localisée à 2250 cm^{-1} .

Le tableau 5 rassemble les valeurs des masses molaires et des T_g des polyuréthanes linéaires obtenus.

Tableau 5 : Masses molaires et T_g des polyuréthanes linéaires AOH/OPH en fonction de la fraction molaire en AOG (composé D)

	Fraction molaire en AOG	M_w (g/mol) ^a	M_w/M_n	T_g (°C) ^b
1	100%	15 600	1,8	39
2	80%	14 500	1,8	32
3	60%	13 100	1,7	24
4	40%	12 900	1,6	11
5	0%	13 500	1,7	-36

^a SEC, solvant DMF, étalonnage PS.

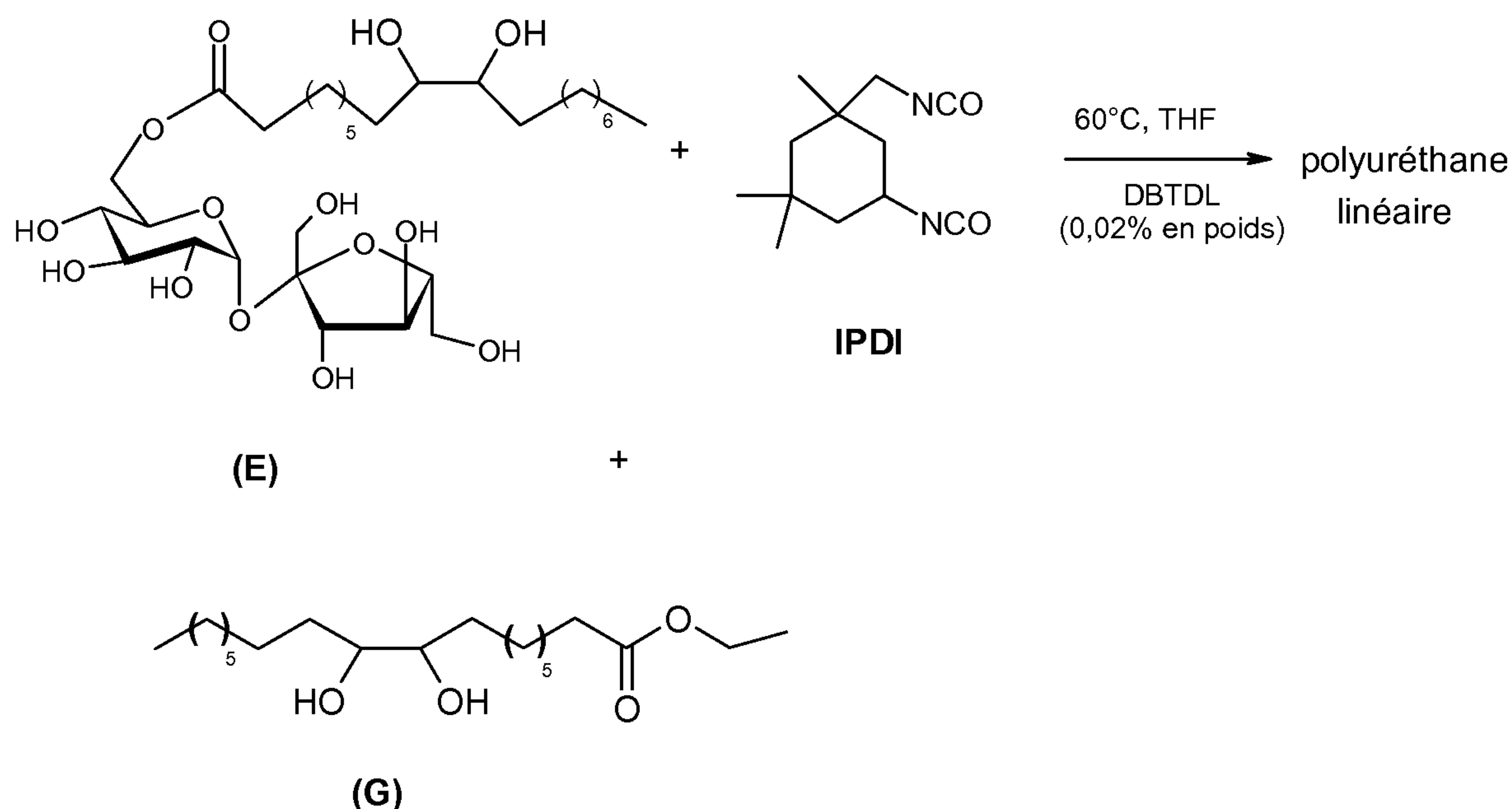
^b DSC, rampe de -50°C à 100°C, 10°C/min.

Les valeurs des masses molaires des copolymères AOG /OPH varient légèrement en fonction de la proportion en AOG (composé **(D)**), la plus grande (15 600 g/mol) étant obtenue pour l'homopolymère préparé à partir de l'OPH. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce dernier possède une fonction alcool terminal plus réactive.

Les thermogrammes obtenus par DSC révèlent des T_g comprises de -36 à 39°C. L'évolution de la T_g des polyuréthanes linéaires en fonction de la proportion en composé **(D)** semble suivre une tendance polynomiale.

Exemple 8 : Synthèse de copolymères à partir du monomère (E) et du diol (G)

Une série de copolymères ont été synthétisés à partir du diol (G) et du monomère (E)
 5 synthétisé précédemment, et en présence d'IPDI.



Différentes réactions de polymérisation ont été effectuées dans les conditions de
 10 l'exemple 7.

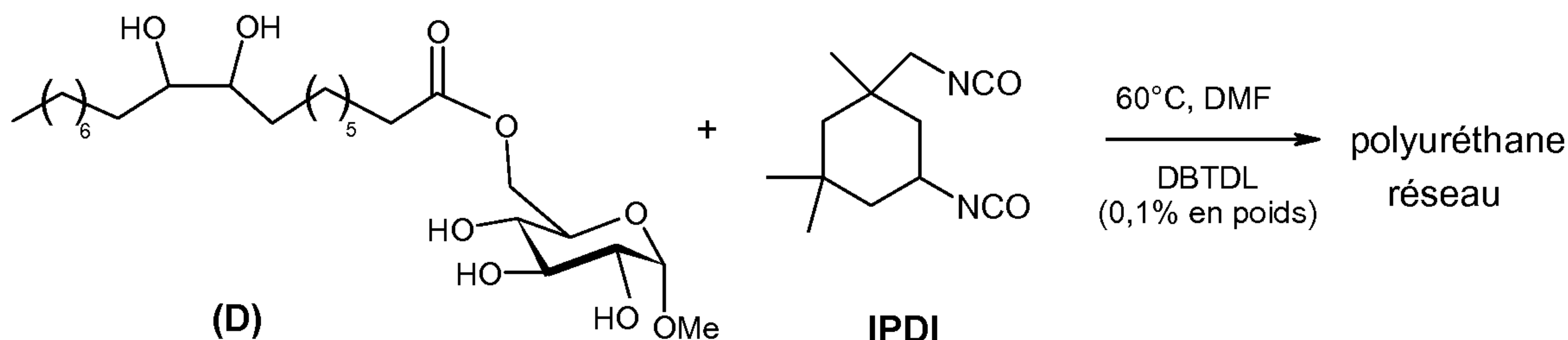
Le Tableau 6 suivant rassemble les résultats des polymérisations réalisées dans le THF, pour différents rapports massiques (durée totale : 22h).

15 **Tableau 6 : Résultats expérimentaux des polymérisations réalisées à partir du saccharose et de l'IPDI dans le THF.**

	(E) (10 ⁻⁴ moles)	IPDI (10 ⁻³ moles)	(G) (10 ⁻⁴ moles)	Rapport molaire n _{NCO} /n _{OH}	DBTDL (en µL)	Composition en masse	Mn/IP
1	2,8	1,97	16,9	1	0,2	25/75	2600/1,6
2	5,6	1,68	11,28	1	0,2	50/50	26800/ -

C. SYNTHÈSE DE RESEAUX DE POLYURETHANES A PARTIR DES MONOMERES**Exemple 9 : Synthèse d'homopolymère à partir du composé (D)****1) Synthèse**

Le composé **(D)** a été testé comme polyol dans la synthèse de nouveaux polyuréthanes réseaux, en présence d'IPDI.



Dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'un barreau aimanté a été mélangés le composé **(D)** (5g ; 10,1 mmol) préalablement dissout dans 50 mL de DMF, l'IPDI (5,61 g ; 25,3 mmol) et le catalyseur DBTDL (28 mg, 0,1% en masse par rapport à la masse totale des réactifs). Le ballon a ensuite été immergé dans un bain d'huile chauffé à 60°C. Au bout de 15h, le polyuréthane a été obtenu par évaporation du solvant.

Plusieurs essais de polymérisation ont été réalisés dans le DMF, qui s'avère être un bon solvant du composé **(D)**. Le Tableau 7 suivant rassemble les résultats obtenus lors des polymérisations effectuées dans ce solvant, pour différents rapports fonctions isocyanate / fonctions alcool.

Tableau 7 : Résultats expérimentaux des polymérisations réalisées à partir du composé (D) et de l'IPDI dans le DMF.

	Rapport molaire $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$	Durée réaction ^a	Conversion NCO	Solubilité polymère dans DMF ^b	Tg (°C) ^c
1	1	15h	Totale	Insoluble	149
2	0,7	15h	Totale	Insoluble	99
3	0,5	15h	Totale	Insoluble	69
4	0,2	15h	Totale	Insoluble	35

^aDéterminée lorsque la bande de vibration des fonctions isocyanate à 2250 cm^{-1} n'évolue plus.

^b Solubilité du polymère dans le solvant lorsque la réaction n'évolue plus.

^c DSC, rampe de -100°C à 200°C, 10°C/min.

Toutes les polymérisations menées pour des rapports molaires variant de 0,2 à 1 conduisent à une conversion totale des fonctions isocyanate et à l'obtention de polymères insolubles dans le DMF. Ce résultat s'explique logiquement par l'entière réactivité des cinq fonctions alcool dans ce solvant.

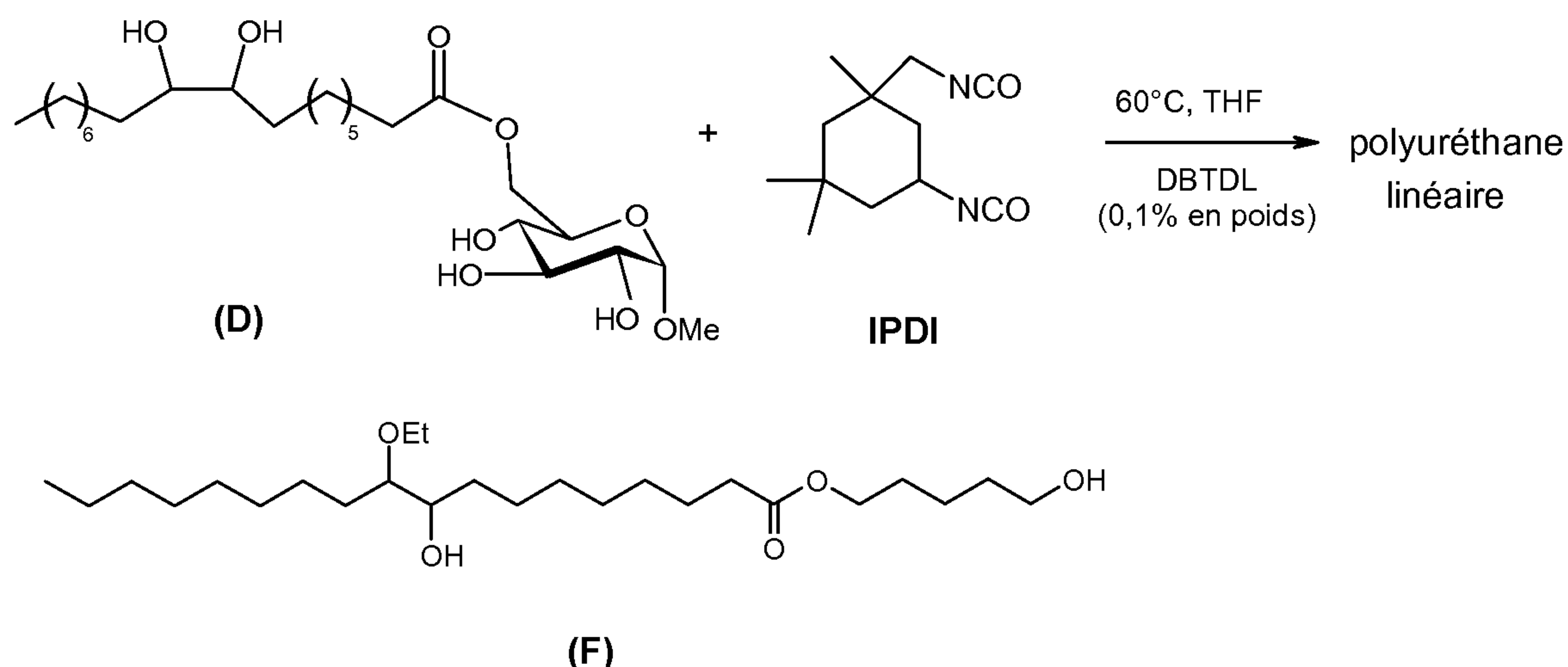
2) Propriétés thermomécaniques des polyuréthanes

La caractérisation des polyuréthanes réseaux par analyse enthalpique différentielle révèle des températures de transition vitreuse T_g allant de 35 à 149°C pour les réseaux 3D. Les propriétés thermiques des réseaux peuvent en effet être modulées selon la valeur du rapport molaire NCO/OH qui influe directement sur la densité du réseau. Les températures de transition vitreuse varient alors de 35°C pour un rapport molaire de 0,2 à 149°C pour un rapport molaire de 1 (tableau 7).

Exemple 10 : Synthèse de copolymères réseaux AOG/OPH (Oléate de Pentanol Hydroxylé)

1) Synthèse

Une série de copolymères ont été synthétisés à partir de l'oléate de pentanol hydroxylé (**F**), du composé (**D**) (AOG) et en présence d'IPDI.



Les réactions de polymérisation ont été effectuées dans le DMF et l'IPDI a été introduit en proportion stoechiométrique par rapport au nombre totale de fonctions alcool. Les

copolymères réseaux AOG/OPH ont été préparés à partir de différentes fractions molaires en AOG (composé **(D)**).

En considérant que la fraction molaire en AOG incorporé dans le mélange de monomères AOG/OPH est x_{AOG} et que la masse totale de diol est de 5g, alors la masse d'IPDI à introduire a été calculée de la manière suivante :

$$n_{IPDI} = \frac{5}{2[x_{AOG} \cdot n_{AOG} + [(1 - x)_{AOG}] \cdot n_{OPH}} \quad (1)$$

$$m_{AOG} + m_{OPH} = 5 \quad (2)$$

$$(1) + (2) \rightarrow m_{IPDI} = \left[\frac{5 \cdot M_{IPDI}}{2[x]_{AOG}} \cdot \frac{m_{AOG}}{M_{AOG}} + [(1 - x)_{AOG}] \cdot \frac{(5 - m_{AOG})}{M_{OPH}} \right]$$

10

Dans un ballon de 250 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'un barreau aimanté a été incorporés 5g d'un mélange AOG/OPH (avec une fraction molaire x_{AOG} en AOG) dissous dans 50 mL de DMF, ainsi que l'IPDI et le catalyseur DBTDL (0,1 % en masse par rapport à la masse totale des réactifs). Le ballon a été immergé dans un bain d'huile chauffé à 60°C.

15

2) Propriétés thermomécaniques des polyuréthanes réseaux

Le Tableau 5 suivant rassemble les valeurs des T_g des polyuréthanes obtenus.

20 **Tableau 5 : T_g des polyuréthanes linéaires AOH/OPH en fonction de la fraction molaire en AOG (composé D).**

	Fraction molaire en AOG	T_g (°C) ^a
1	100%	149
2	80%	119
3	60%	91
4	40%	28
5	20%	-8
6	0%	-36

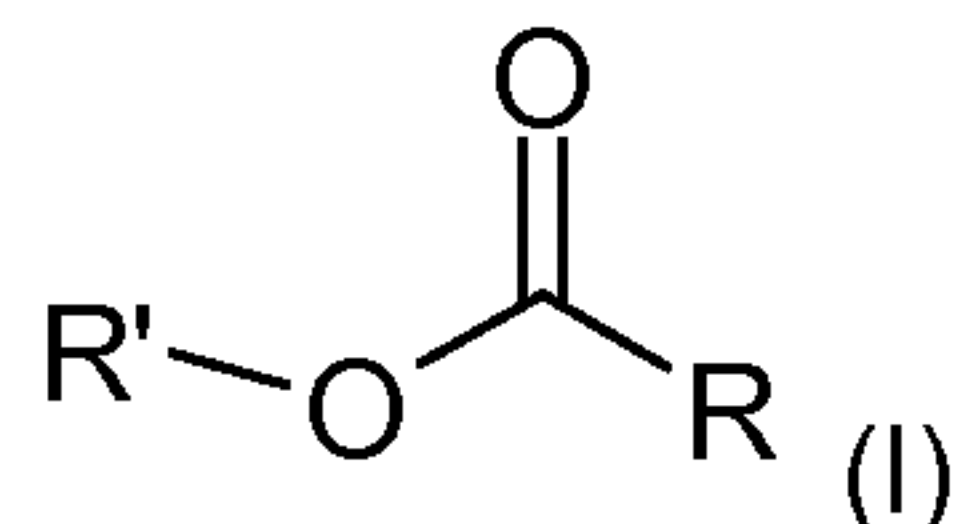
^a DSC, rampe de -50°C à 100°C, 10°C/min.

L'analyse par AED des polyuréthanes résultants révèle clairement l'influence du composé **(D)** sur la T_g du matériau, celle-ci augmentant linéairement avec la fraction molaire en composé **(D)**. Elle varie de -36°C pour un taux en composé **(D)** de 0% à 149°C pour
5 100% de composé **(D)** incorporé.

Ce résultat est très intéressant car il permet l'accès à des réseaux de polyuréthanes biosourcés présentant des propriétés thermomécaniques modulables.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'un composé de formule (I) :

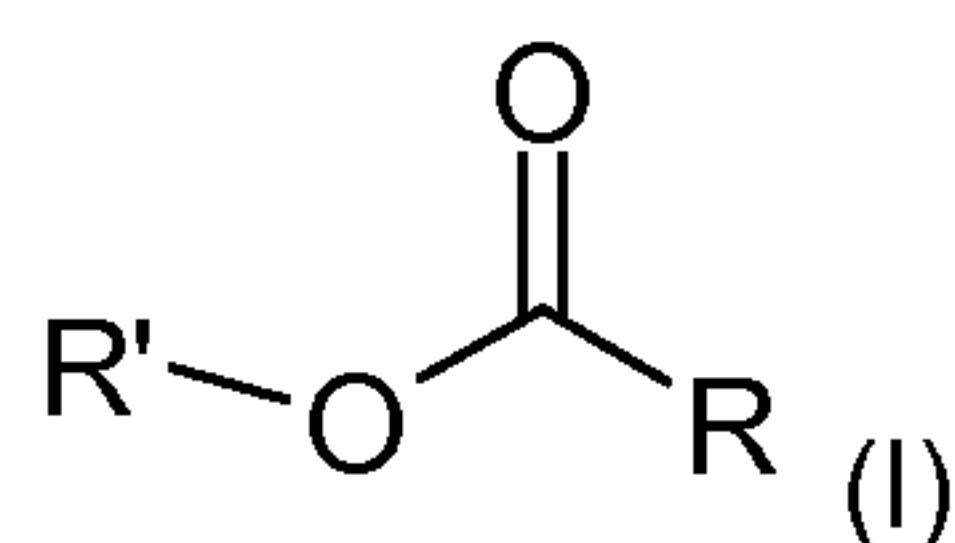


dans laquelle :

- R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 3 à 27 atomes de carbone, de préférence de 8 à 27 atomes de carbone, ledit groupe alkyle étant substitué par au moins deux groupes hydroxyle, et pouvant éventuellement contenir une ou plusieurs insaturations ; et
- R' est choisi parmi les sucres ou les sucre-alcools ;

pour la préparation de polymères choisis parmi les polyuréthanes et les polyesters.

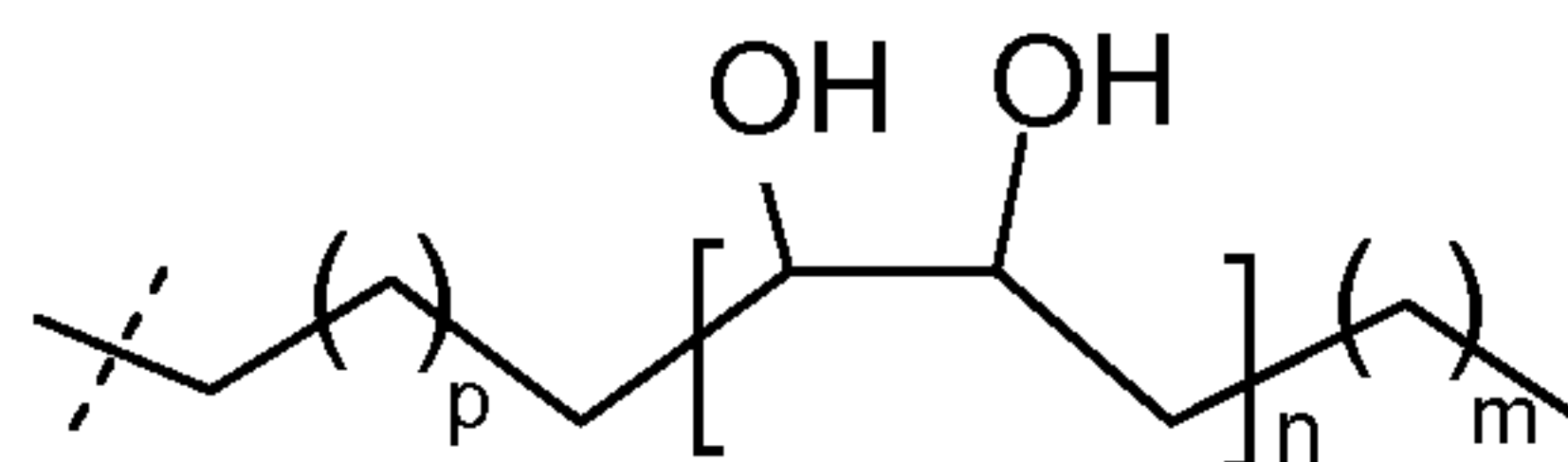
2. Composé de formule (I) :



dans laquelle :

- R représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 27 atomes de carbone, ledit groupe alkyle étant substitué par au moins deux groupes hydroxyle, et pouvant éventuellement contenir une insaturation ; et
- R' est choisi parmi les sucres ou les sucre-alcools, notamment parmi le groupe constitué du thréose, de l'érythrose, du désoxyribose, du ribose, du xylose, du ribulose, du lyxose, du glucose, du méthyl glucoside, du mannose, du fructose, de l'idose, du sorbose, du galactose, de l'allose, du maltose, du lactose, de l'isomaltose, de l'isomaltulose, du cellobiose, du saccharose, du raffinose, du mélézitose, du sorbitol, de l'isomalt, du xylitol, du mannitol et de l'arabinitol.

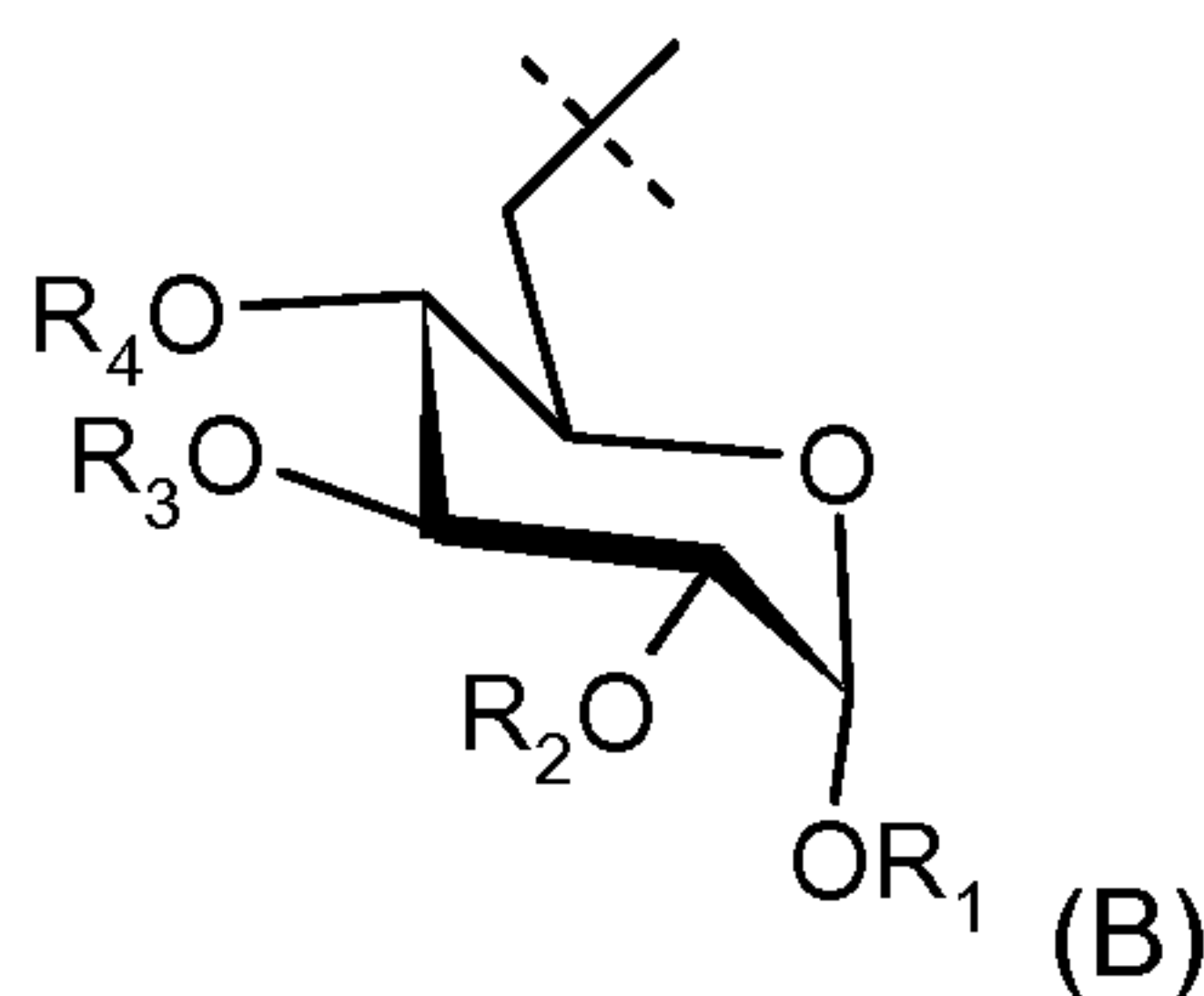
3. Composé selon la revendication 2, dans lequel R répond à la formule (A) :



dans laquelle :

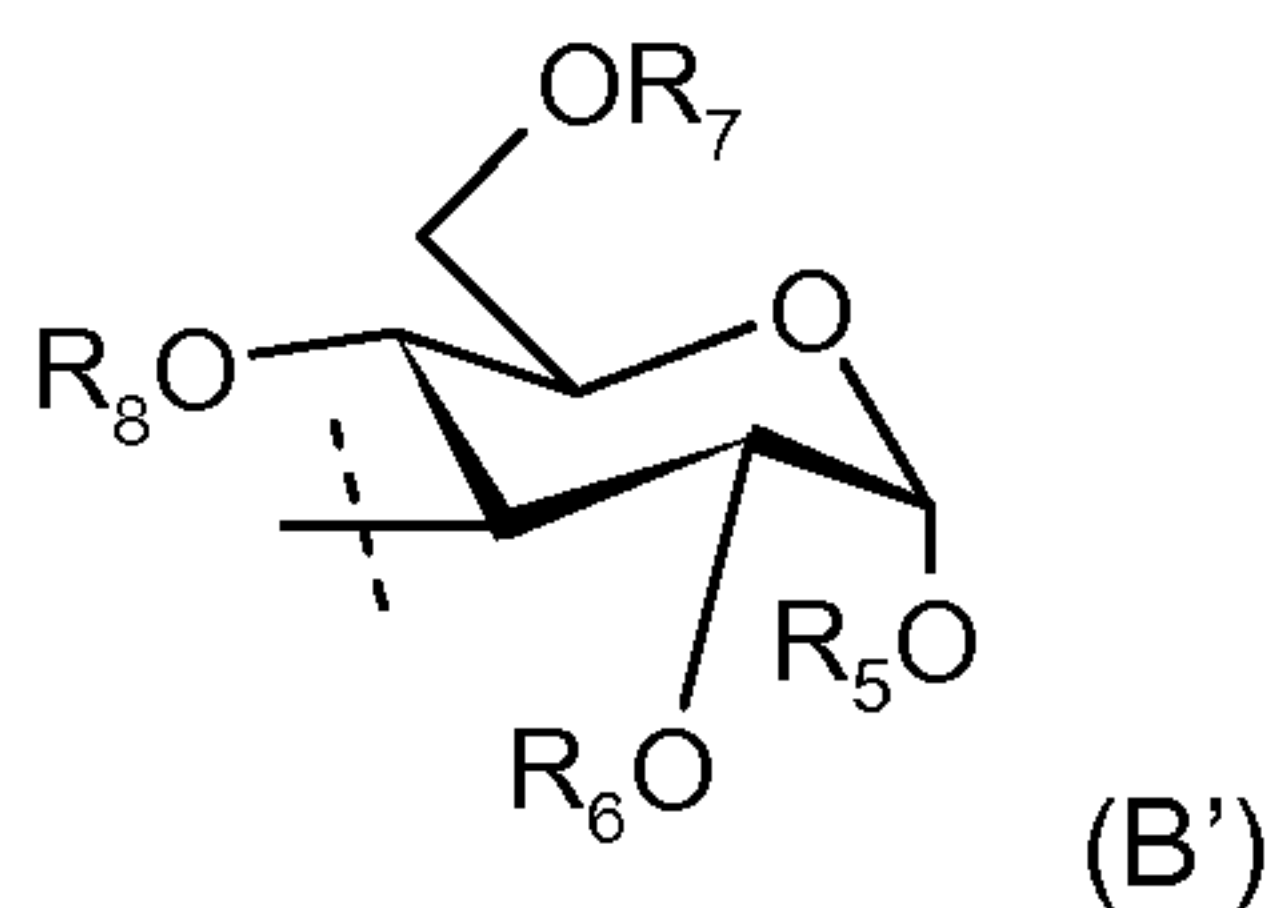
- n est compris de 1 à 3 ;
- m est compris de 1 à 6 ;
- p est compris de 1 à 9.

4. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que R' répond à l'une des formules suivantes :



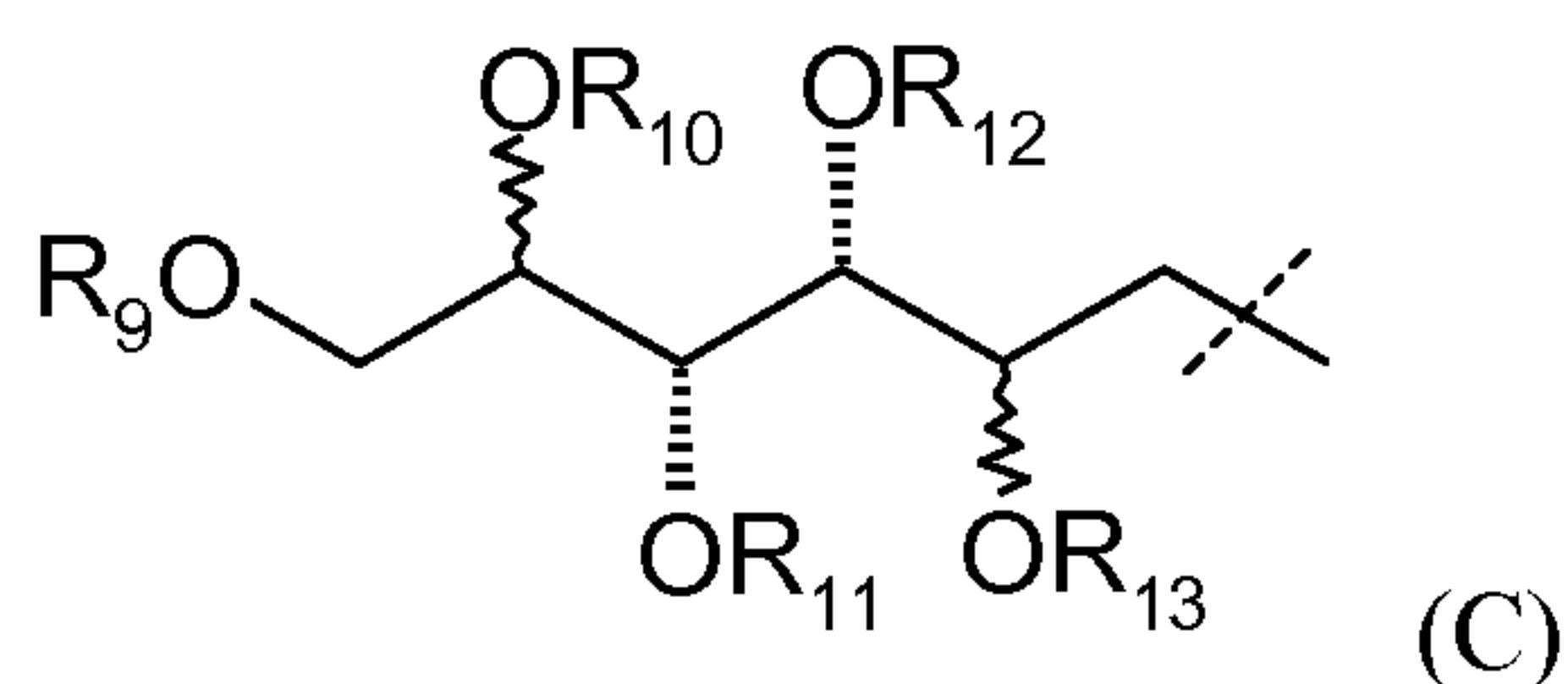
dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe $\text{CH}_3\text{C(O)-}$; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe $((\text{C1-C6})\text{alkyle})_3\text{-Si-}$ ou R_1 et R_2 , R_2 et R_3 , ou R_3 et R_4 , forment ensemble un groupe isopropylidène ;

ou



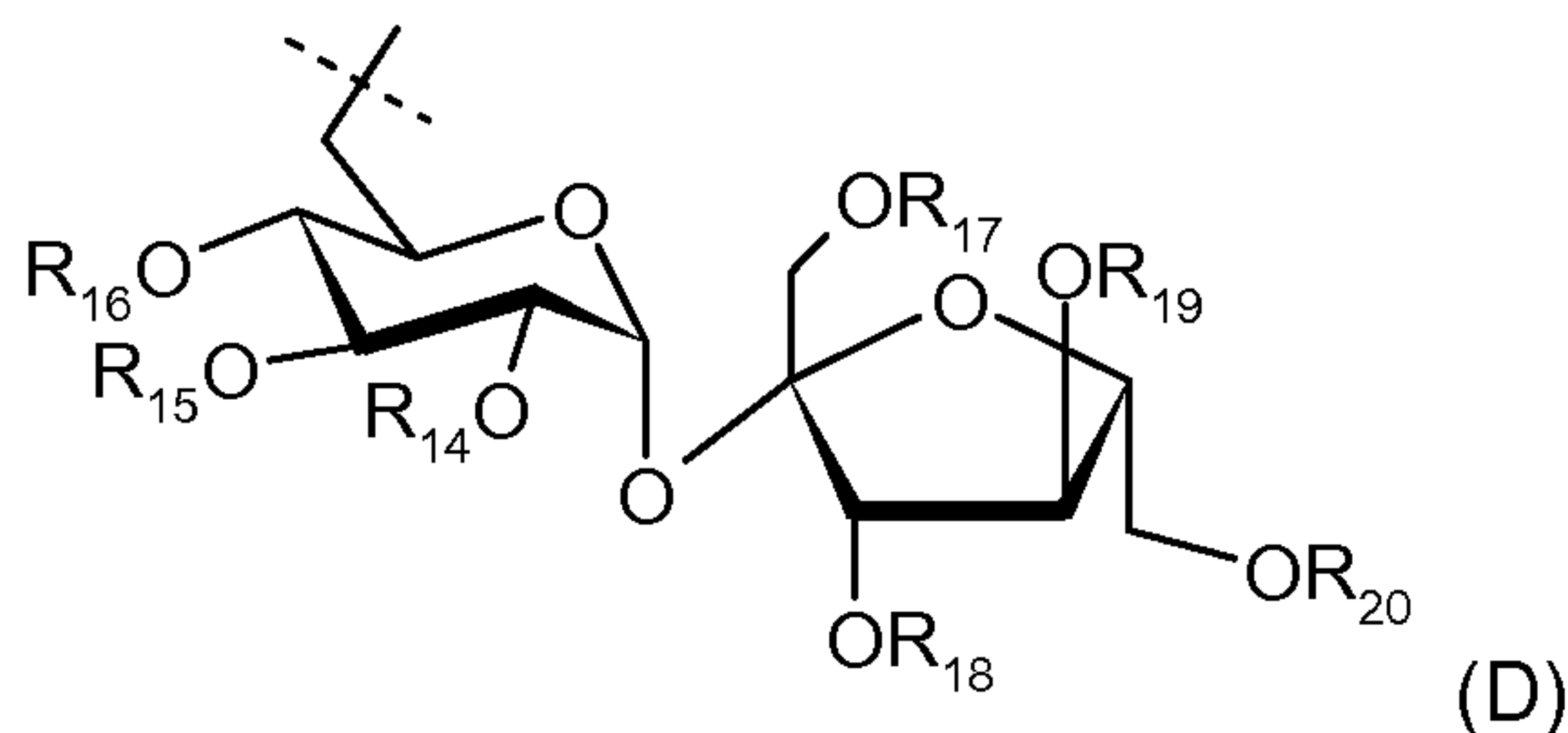
dans laquelle R_5 , R_6 , R_7 et R_8 représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe $\text{CH}_3\text{C(O)-}$; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe $((\text{C1-C6})\text{alkyle})_3\text{-Si-}$ ou R_5 et R_6 ou R_7 et R_8 , forment ensemble un groupe isopropylidène.

5. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que R' répond à la formule (C) :



dans laquelle R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe CH₃C(O)- ; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe ((C1-C6)alkyle)₃-Si- ou R₉ et R₁₀, ou R₁₀ et R₁₁, ou R₁₁ et R₁₂, ou R₁₂ et R₁₃, forment ensemble un groupe isopropylidène.

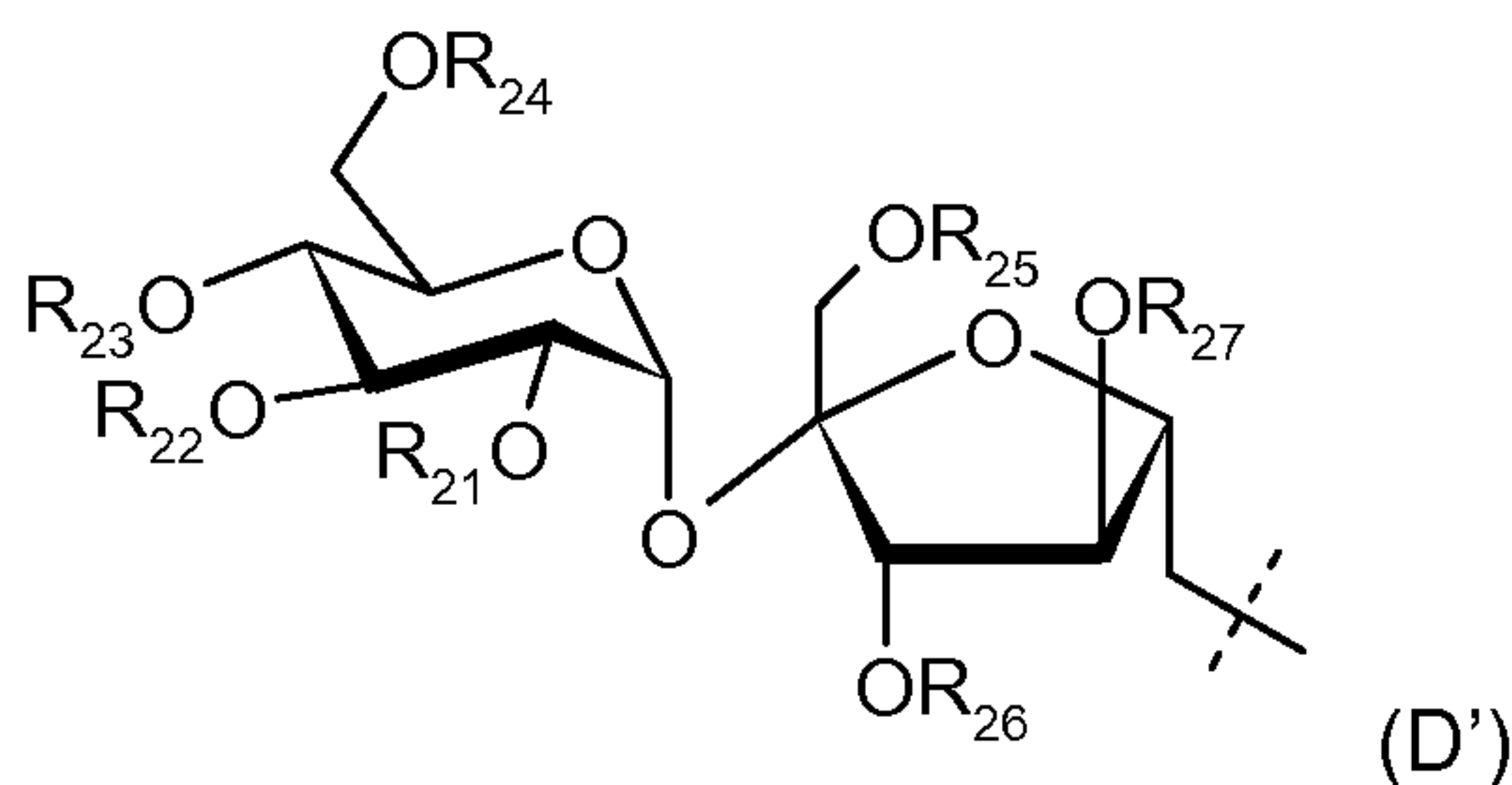
6. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que R' répond à l'une des formules suivantes :



dans laquelle R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉ et R₂₀ représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe CH₃C(O)- ; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe ((C1-C6)alkyle)₃-Si- ou R₁₄ et R₁₇ ou R₁₉ et R₂₀ forment ensemble un groupe isopropylidène ;

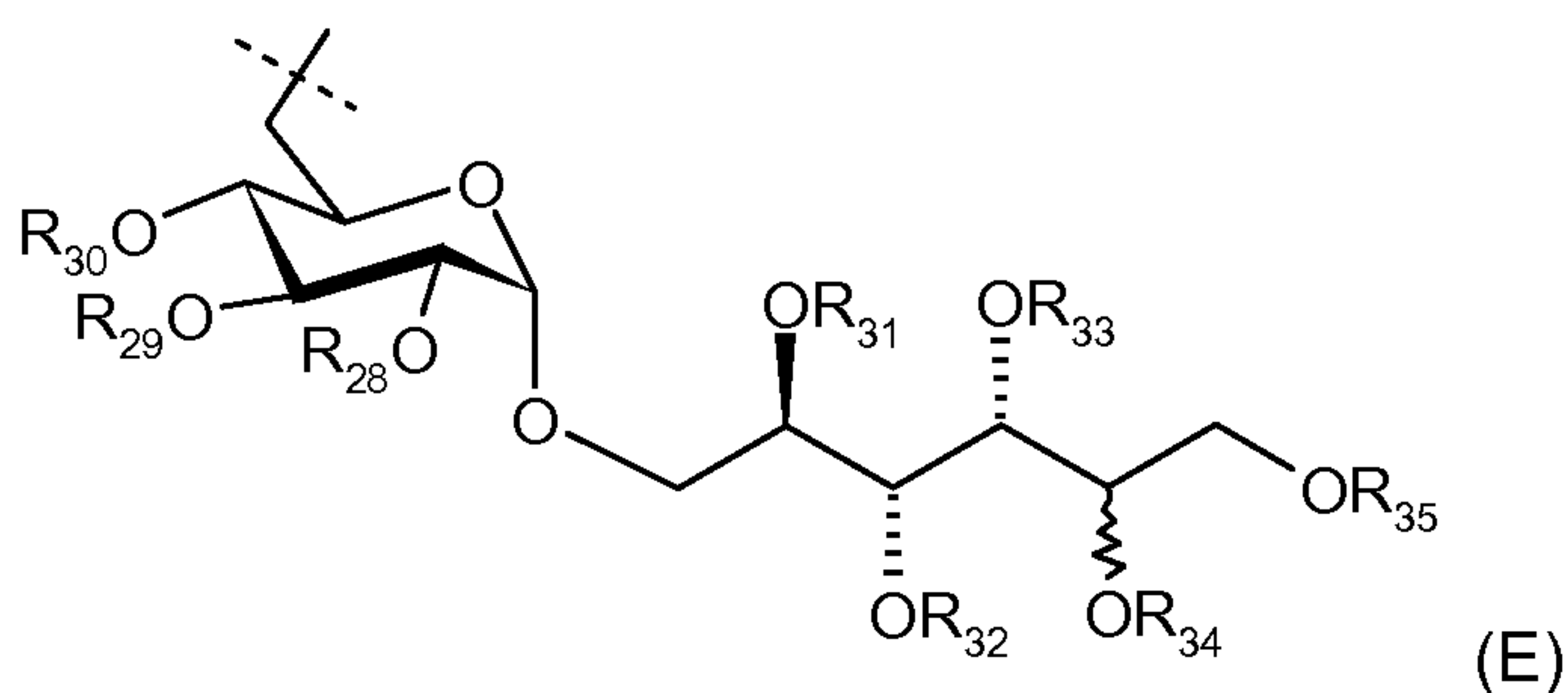
ou

52



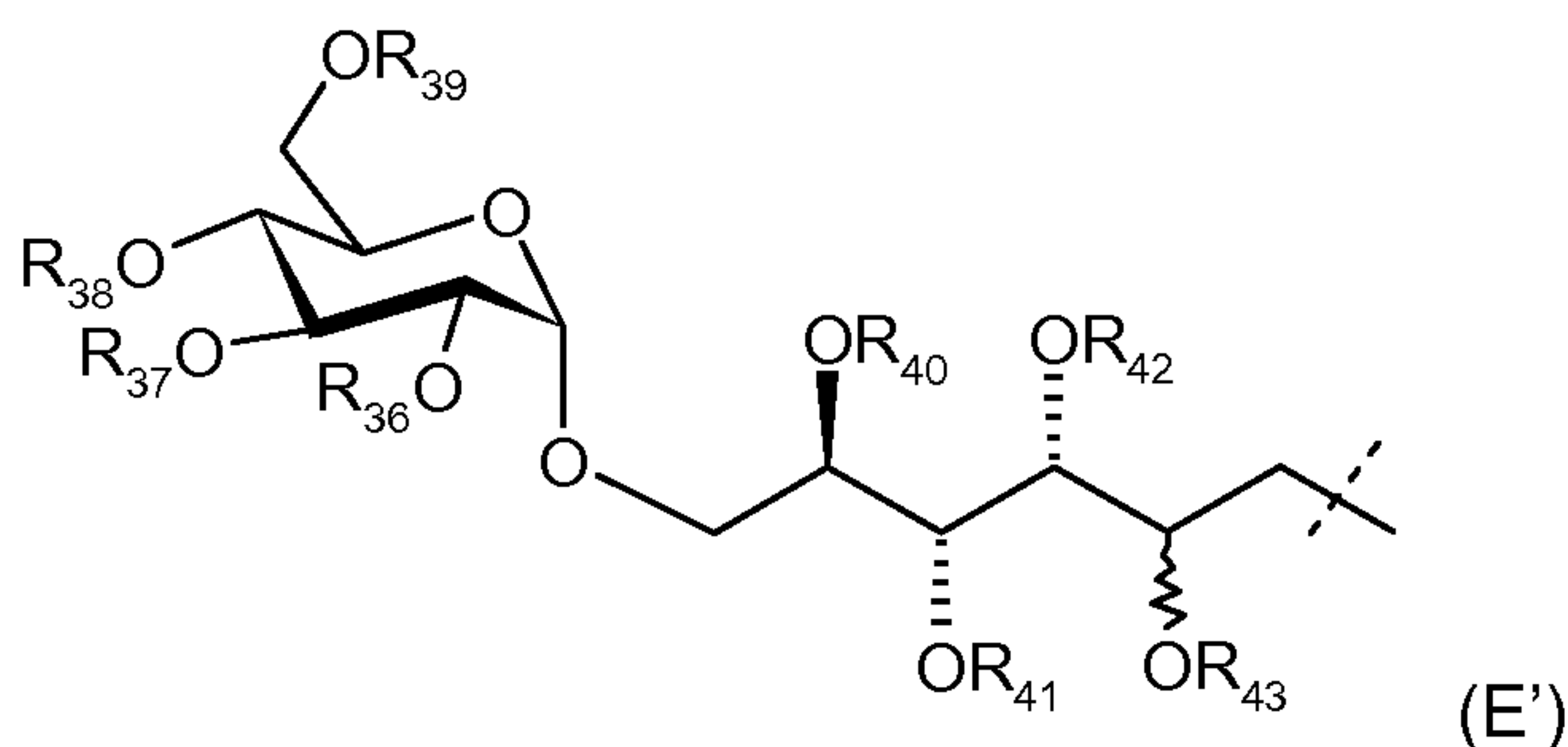
dans laquelle R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} et R_{27} représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe $((\text{C1-C6})\text{alkyle})_3\text{-Si-}$ ou R_{23} et R_{24} ou R_{21} et R_{25} ou R_{26} et R_{27} forment ensemble un groupe isopropylidène.

7. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que R' répond à l'une des formules suivantes :



dans laquelle R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{31} , R_{32} , R_{33} , R_{34} et R_{35} représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe $((\text{C1-C6})\text{alkyle})_3\text{-Si-}$ ou R_{29} et R_{30} ou R_{31} et R_{32} ou R_{32} et R_{33} ou R_{33} et R_{34} forment ensemble un groupe isopropylidène ;

ou



dans laquelle R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} et R_{43} représentent, indépendamment les uns des autres : H ; un groupe alkyle comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; un groupe $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$; un groupe arylalkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbones ; un groupe $((\text{C1-C6})\text{alkyle})_3\text{-Si-}$ ou R_{37} et R_{38} ou R_{38} et R_{39} ou R_{40} et R_{41} ou R_{41} et R_{42} , ou R_{42} et R_{43} forment ensemble un groupe isopropylidène.

8. Polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'un composé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 2 à 7 et d'un (poly)isocyanate, notamment d'un diisocyanate répondant à la formule $(\text{O})\text{CN-A}_3\text{-NC}(\text{O})$, dans laquelle A_3 représente :

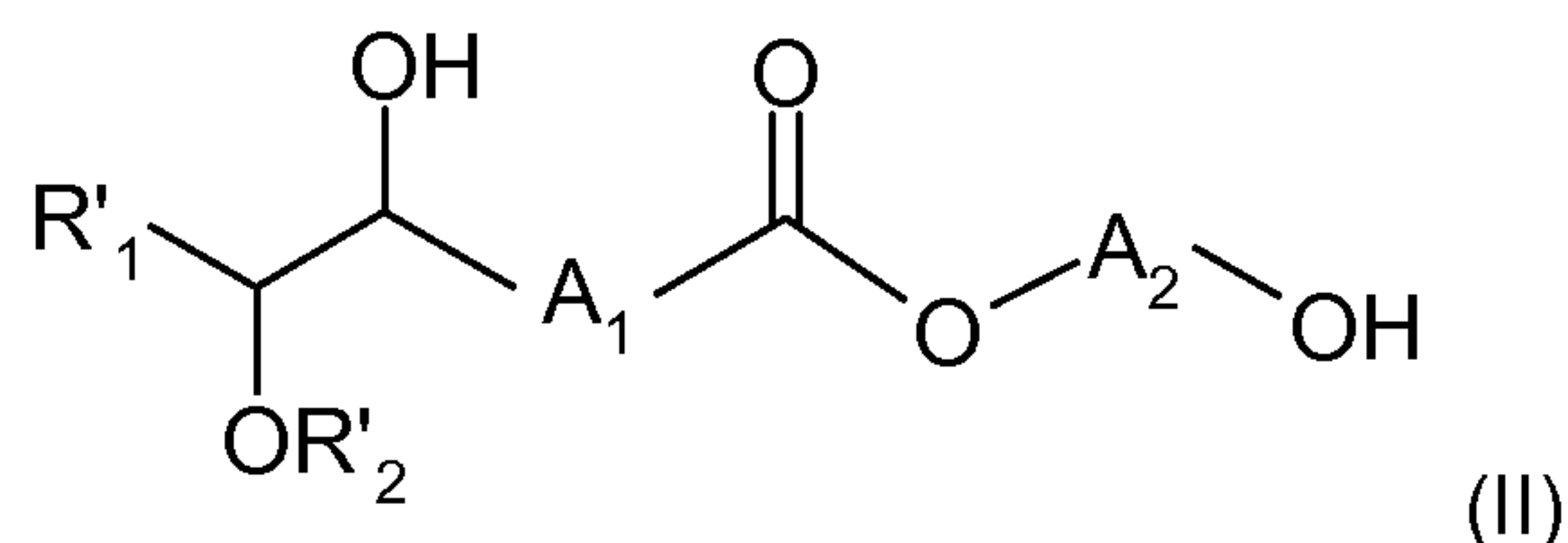
- un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone ; ou
- un groupe cycloalkylène-alkylène-cycloalkylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ; ou
- un groupe arylène-alkylène-arylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ; ou
- un groupe cycloalkylène, comprenant de 3 à 10 atomes de carbone ;
- un groupe alkylène-cycloalkylène, comprenant de 3 à 15 atomes de carbone ; ou
- un groupe arylène comprenant de 6 à 10 atomes de carbone.

9. Polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'un composé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, d'un diol et d'un (poly)isocyanate, notamment d'un diisocyanate répondant à la formule $(\text{O})\text{CN-A}_3\text{-NC}(\text{O})$, dans laquelle A_3 représente :

- un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone ; ou
- un groupe cycloalkylène-alkylène-cycloalkylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ; ou
- un groupe arylène-alkylène-arylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ; ou
- un groupe cycloalkylène, comprenant de 3 à 10 atomes de carbone ;
- un groupe alkylène-cycloalkylène, comprenant de 3 à 15 atomes de carbone ; ou

- un groupe arylène comprenant de 6 à 10 atomes de carbone.

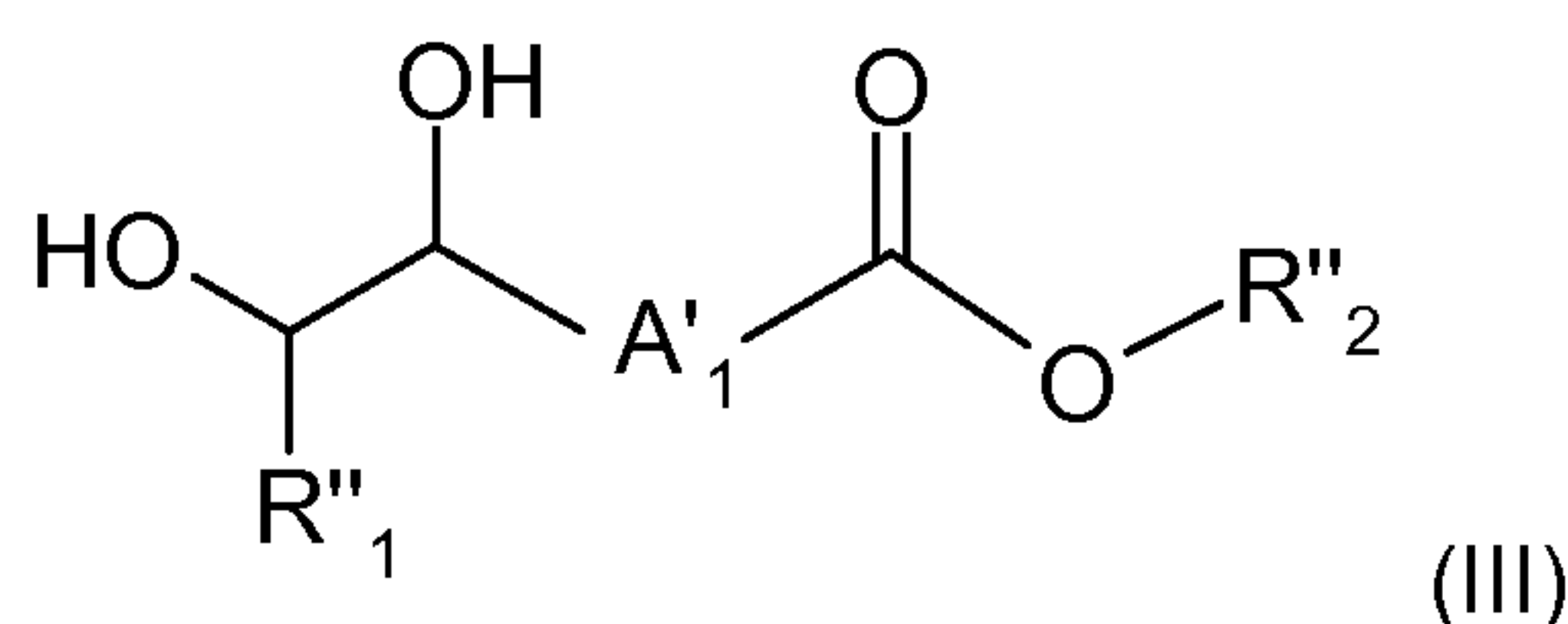
10. Polymère selon la revendication 9, caractérisé en ce que le diol est choisi parmi les alcane-diols, les polyalkylène-diols, les polyether-diols, les polyester-diols et les diols de formules suivantes :



dans laquelle :

- R'₁ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone ;
- R'₂ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;
- A₁ représente un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone ;
- A₂ représente un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone ;

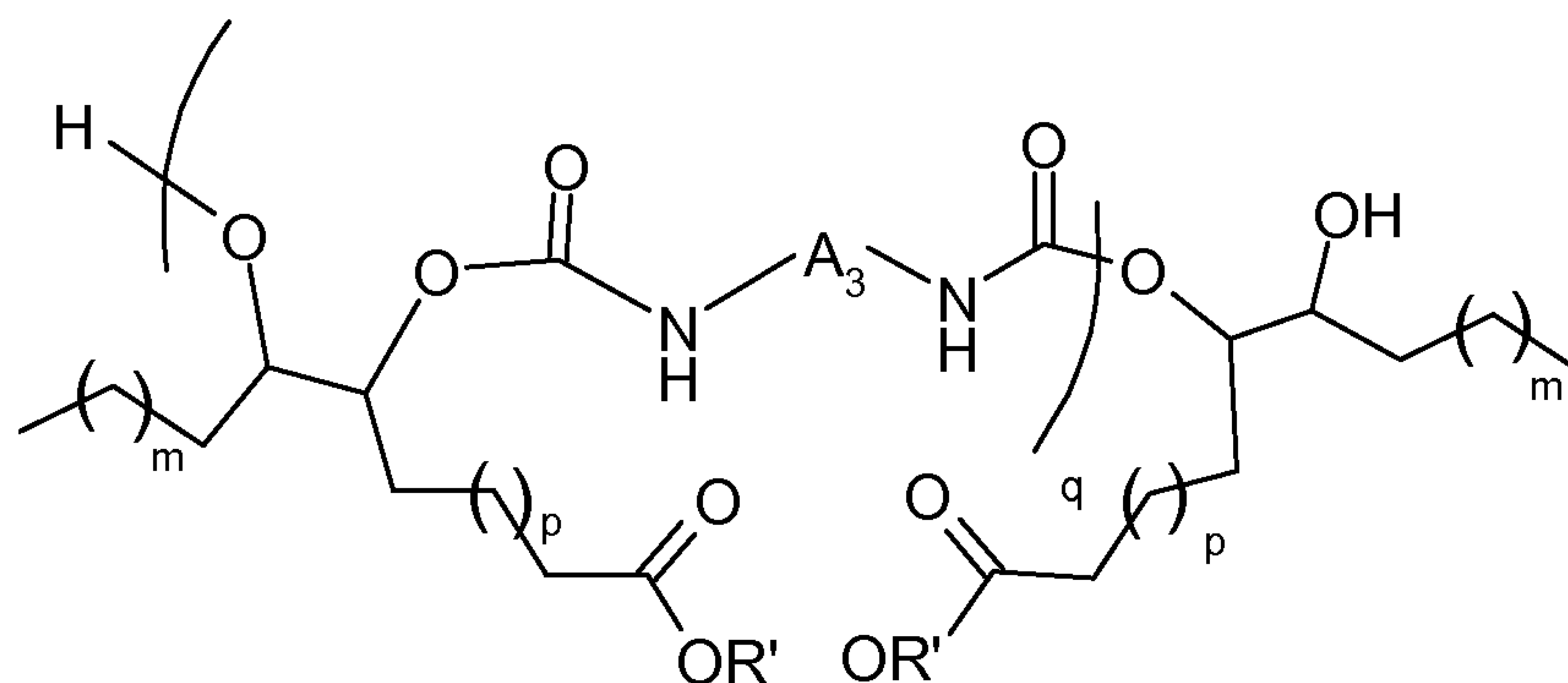
et



dans laquelle :

- R''₁ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone ;
- R''₂ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;
- A'₁ représente un radical alkylène divalent, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone.

11. Polymère selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polymère répond à la formule suivante :



dans laquelle :

- n est 1 ;
- m est compris de 1 à 6 ;
- p est compris de 1 à 9 ;
- R' est choisi parmi les sucres ou les sucre-alcools ;
- A₃ est choisi parmi le groupe constitué de :
 - un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone ;
 - un groupe cycloalkylène-alkylène-cycloalkylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ;
 - un groupe arylène-alkylène-arylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ;
 - un groupe cycloalkylène, comprenant de 3 à 10 atomes de carbone ;
 - un groupe alkylène-cycloalkylène, comprenant de 3 à 15 atomes de carbone ; et
 - un groupe arylène comprenant de 6 à 10 atomes de carbone ;
- q représente un nombre entier compris entre 2 à 500 000, et de préférence de 2 à 50000, notamment de 2 à 5000, et encore de préférence de 2 à 50.

12. Procédé de préparation de polyuréthane, comprenant l'étape de réaction d'un composé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7 avec un diisocyanate de formule (O)CN-A₃-NC(O), selon la revendication 9, à une température comprise de 40°C à 100°C, de préférence à 60°C, dans un solvant.

13. Procédé de préparation de polyuréthane, comprenant l'étape de réaction d'un composé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, avec :

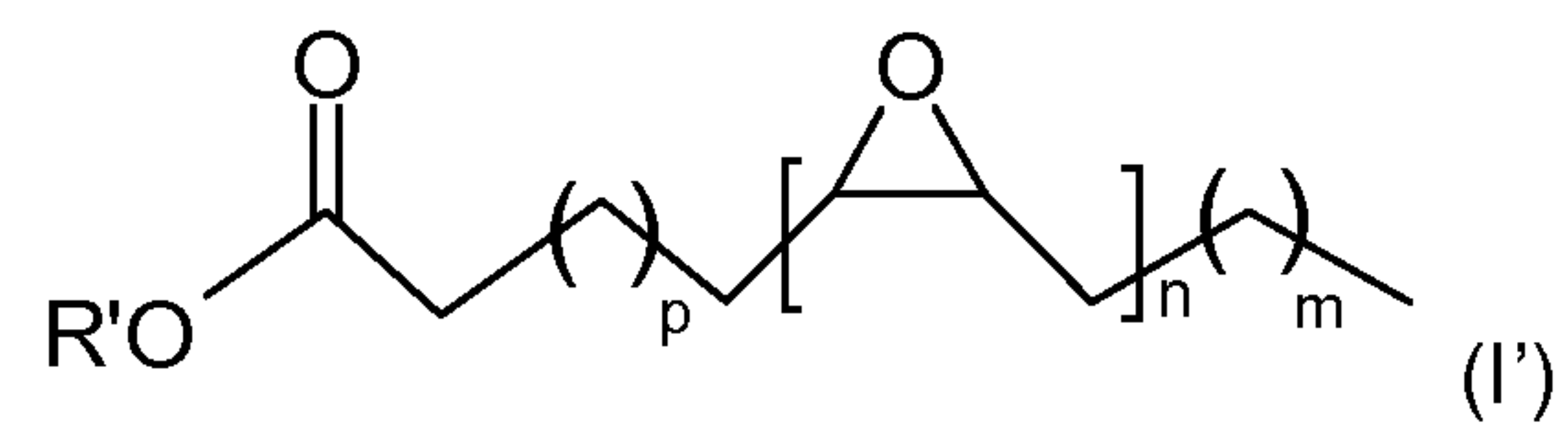
- un diol ;
- un diisocyanate de formule $(O)CN-A_3-NC(O)$ dans laquelle A_3 est choisi parmi le groupe constitué de :

- 5 - un groupe alkylène, linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone ;
- un groupe cycloalkylène-alkylène-cycloalkylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- 10 - un groupe arylène-alkylène-arylène, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- un groupe cycloalkylène, comprenant de 3 à 10 atomes de carbone ;
- un groupe alkylène-cycloalkylène, comprenant de 3 à 15 atomes de carbone ; et
- 15 - un groupe arylène comprenant de 6 à 10 atomes de carbone ;

à une température comprise de 40°C à 100°C, de préférence à 60°C, dans un solvant.

- 20 14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le solvant est
choisi parmi les solvants permettant la solvation du composé selon l'une
quelconque des revendications 2 à 7, notamment le DMF ou le DMSO, pour
obtenir un polyuréthane réseau.
- 25 15. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le solvant est
choisi parmi les solvants ne permettant pas la solvation du composé selon l'une
quelconque des revendications 2 à 7, notamment le THF, pour obtenir un
polyuréthane linéaire.
- 30 16. Utilisation des polymères selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, pour
la vectorisation, l'encapsulation ou la reconnaissance moléculaire, notamment
dans le domaine médical, pharmaceutique ou cosmétique ; la séparation
chromatographique notamment dans le domaine de l'analyse ; ou pour la
préparation d'adhésifs, de co-tensioactifs ou de revêtements.

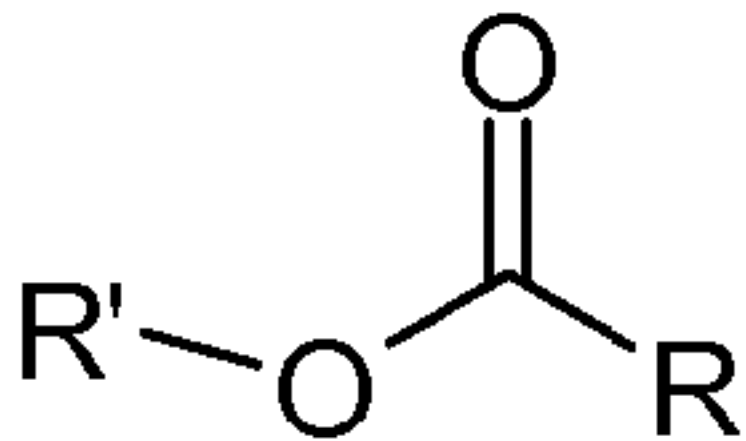
17. Composé intermédiaire répondant à la formule suivante (I') :



5

dans laquelle :

- R' est choisi parmi les sucres ou les sucre-alcools ;
- n est compris de 1 à 3 ;
- m est compris de 1 à 6 ; et
- p est compris de 1 à 9.



(I)