

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 078 705**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **18 00201**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 B 15/00 (2018.01), C 08 B 3/14, C 08 J 5/00**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 08.03.18.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 13.09.19 Bulletin 19/37.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : UNIVERSITE DE NANTES Etablissement public à caractère scientifique et culturel — FR et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public — FR.

⑦② Inventeur(s) : FELPIN FRANCOIS XAVIER, BRETTEL GUILLAUME et LE GROGNEC ERWAN.

⑦③ Titulaire(s) : UNIVERSITE DE NANTES Etablissement public à caractère scientifique et culturel, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : GROSSET FOURNIER ET DEMACHY Société à responsabilité limitée.

⑫④ MATERIAU FONCTIONNALISE DERIVE DE LA CELLULOSE.

⑫⑤ La présente invention concerne un matériau fonctionnalisé dérivé de la cellulose, son procédé de préparation et son utilisation pour le marquage covalent hydrophobe.

FR 3 078 705 - A1



## MATERIAU FONCTIONNALISE DERIVE DE LA CELLULOSE

La présente invention concerne un matériau fonctionnalisé dérivé de la cellulose, son procédé de préparation et son utilisation pour le marquage covalent hydrophobe.

5

La cellulose est l'une des matières premières renouvelables issues de la biomasse les plus prometteuses avec une production annuelle de  $10^{11}$  à  $10^{12}$  tonnes. Les fibres naturelles de cellulose possèdent de nombreuses propriétés intéressantes telles qu'une bonne résistance mécanique, un caractère renouvelable, biodégradable et non-toxique. En conséquence, la valeur de la cellulose est largement reconnue pour différents usages, par exemple comme matière première dans le bois ou les fibres textiles ou en tant que polymère utilisé comme additif dans des matériaux, des produits agroalimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques.

Les matériaux à base de cellulose ont une forte tendance à absorber l'humidité en raison de la forte hydrophilie des fibres de cellulose. Même si cette propriété peut être intéressante pour certains usages spécifiques, cela peut représenter un inconvénient majeur lorsque la résistance mécanique et l'intégrité physique du matériau sont dégradées par l'humidité. Ce problème est particulièrement prépondérant pour le papier utilisé comme emballage ou comme support d'impression.

L'hydrophobisation de la cellulose représente donc une opportunité intéressante de combiner les avantages des fibres naturelles avec des propriétés de résistance à l'humidité et de répulence. Les approches traditionnellement utilisées pour l'hydrophobisation de la cellulose reposent sur l'ajout de revêtements de façon covalente ou non, sans aucun contrôle spatial. Le contrôle des zones hydrophobes sur un papier de cellulose est très intéressant car il permet des applications comme l'écriture hydrophobe, les dispositifs microfluidiques ou encore les plateformes de synthèse parallèle.

Les méthodes mises au point pour la création de motifs hydrophobes sur un papier de cellulose reposent sur l'utilisation de cire, poly(diméthylsiloxane), méthylsilesquioxane, traitement plasma, photolithographie ou téflon. Toutes ces méthodes impliquent l'imprégnation des motifs hydrophobes à l'intérieur de la structure poreuse de la cellulose, sans créer de liaisons chimiques avec les unités glucose composant la cellulose.

En revanche, la création de motifs hydrophobes plus solides qui seraient liés de façon covalente à la surface de la cellulose est une approche encore quasiment explorée, probablement car les méthodes de synthèse permettant un contrôle spatial de l'hydrophobisation sont très limitées. Dans ce domaine, les travaux de Barner-Kowollik *et al.* montrent un greffage spatialement contrôlé via une réaction de cycloaddition photocatalysée entre un maléimide et un nitrilimine (Adv. Funct. Mat. 2012, 22, 304).

L'un des buts de l'invention est de fournir un matériau cellulosique comportant des zones hydrophobes et hydrophiles.

5 Un autre but de l'invention est de fournir un matériau cellulosique comportant un agent hydrophobe greffé de façon covalente sur des zones spatialement contrôlées.

Un autre but de l'invention est de fournir un matériau cellulosique comportant des zones hydrophobes entrant dans la fabrication de dispositifs microfluidiques, dispositifs médicaux, emballages protecteurs contre l'humidité ou systèmes fiduciaires.

10 Un autre but de l'invention est de fournir un procédé simple de préparation d'un matériau cellulosique comportant des zones hydrophobes.

Un premier objet de la présente invention est un matériau cellulosique **C-G-Hyd** comprenant de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe, caractérisé en ce que :

- a) la cellulose (**C**) est liée de manière covalente à un groupe (**G**) comprenant un atome de soufre,
- 15 b) l'agent hydrophobe (**Hyd**) est lié de manière covalente audit groupe (**G**) comprenant un atome de soufre par une liaison carbone-soufre avec ledit atome de soufre dudit groupe (**G**),

l'atome de soufre n'étant pas en position delta d'une fonction carbonyle.

Les Inventeurs ont mis au point de façon inattendue un matériau cellulosique fonctionnalisé de façon covalente par des groupements hydrophobes, et ce de façon contrôlée.

20 Au sens de la présente invention, on entend par « matériau cellulosique » un matériau contenant de la cellulose, éventuellement en mélange avec d'autres substances. Le matériau cellulosique peut être par exemple du papier, c'est-à-dire un mélange de cellulose et de substances chimiques, du carton, du tissu tel que du coton, ou un matériau composite comprenant de la cellulose tels que les mélanges de cellulose et de polymères synthétiques.

25 Avantageusement, le matériau cellulosique selon la présente invention comprend de 0,0001 à 100 % en poids du poids total du matériau cellulosique de cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe.

Dans la présente invention, la cellulose est fonctionnalisée de façon covalente par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène de la cellulose, par exemple par l'intermédiaire d'une liaison oxygène-carbone.

30 Avantageusement, la cellulose est fonctionnalisée par l'intermédiaire d'une fonction carbonyle,

notamment carbamate, thiocarbamate ou ester ou d'une fonction éther avec l'atome d'oxygène de la cellulose. Le degré de fonctionnalisation de la cellulose peut varier de 1 à 100 %, notamment de 10 à 25 %.

5 Par « degré de fonctionnalisation de la cellulose », on entend au sens de la présente invention le nombre moyen d'alcools primaires de la cellulose ayant réagi avec le groupe (G) et/ou avec l'agent hydrophobe (Hyd). Il s'agit ici du pourcentage d'alcools primaires de la cellulose ayant réagi avec le groupe (G) et/ou avec l'agent hydrophobe (Hyd) par unité glucose.

Au sens de la présente invention, on entend par « agent hydrophobe » un agent permettant d'atteindre des angles de contact d'une goutte de solution aqueuse ( $\theta$ ) supérieurs ou égaux à 120°.

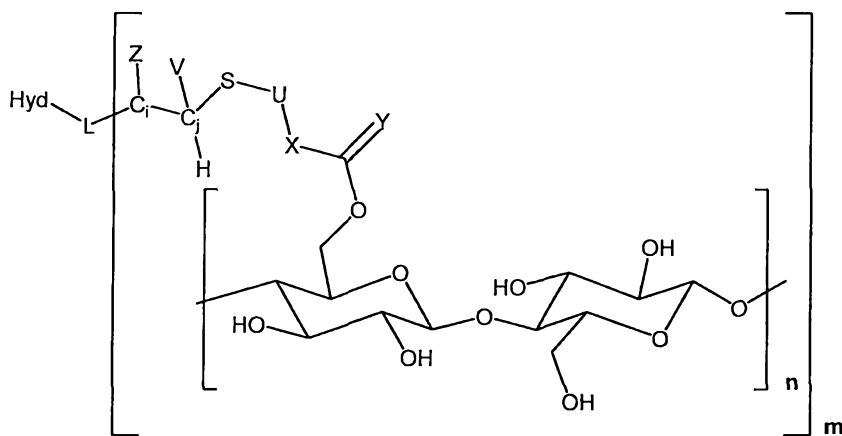
10 Au sens de la présente invention, on entend par « angle de contact d'une goutte d'une solution aqueuse ( $\theta$ ) » l'angle formé par la surface du solide avec la tangente à une goutte d'une solution aqueuse déposée sur ce solide passant par le bord de la goutte (voir **Figure 1**).

L'agent hydrophobe peut en particulier être choisi parmi les composés suivants :

- longues chaînes carbonées linéaires ou ramifiées comportant plus de 8 atomes de carbones
- 15 - dérivés des stéroïdes (ex. : cholestérol)
- dérivés de terpènes (ex. : limonène, myrcène, pinène, ocimène...)
- dérivés de type silicone.

20 Au sens de la présente invention, on entend par « l'atome de soufre n'étant pas en position delta d'une fonction carbonyle » le fait que les composés ne comportent pas un atome de soufre lié à une fonction carbonyle par une chaîne alkyle en C3. Au sens de la présente invention, on entend par « alkyle en C<sub>3</sub> » une chaîne carbonée acyclique, saturée, linéaire ou ramifiée, comprenant 3 atomes de carbone.

La présente invention concerne également un matériau cellulosique C-G-Hyd selon l'invention, répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

m vaut 1, 2 ou 3,

n vaut 15 à 15 000,

5 i vaut 0 ou 1,

j vaut 0 ou 1,

L représente une liaison simple ou un espaceur,

Y représente  $\text{NR}^a$ , O ou S, où

$\text{R}^a$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, hétéroaryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

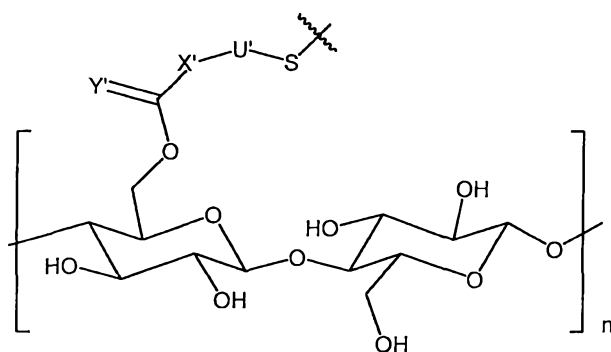
10 X représente une liaison simple, O ou  $\text{NR}^c$ , où

$\text{R}^c$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

ou  $\text{C}=\text{Y}$  représente  $\text{CH}_2$  et X représente une liaison simple,

U représente alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryl-(alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ ),

Z représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle ou un motif :

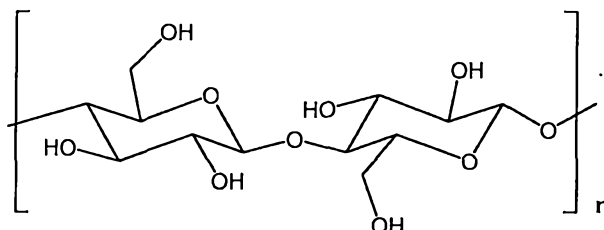


dans laquelle Y', X' et U', identiques ou différents respectivement de Y, X et U, ont la définition donnée pour Y, X et U,

V représente H, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryle ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle,

Hyd représente un agent hydrophobe tel que défini selon l'invention.

5 Au sens de la présente invention, on représente la cellulose de la manière suivante :

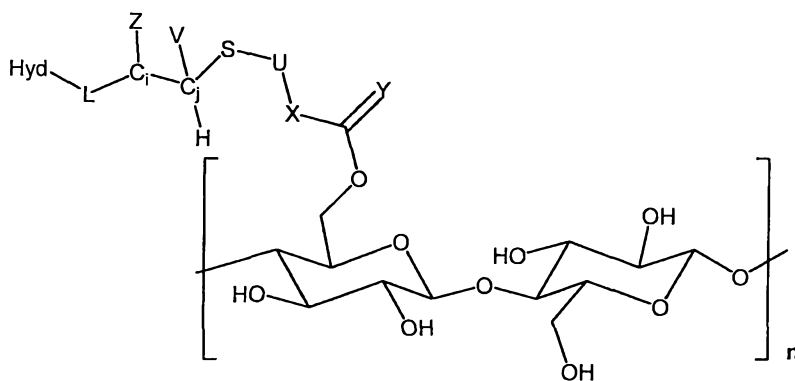


Le nombre n d'unités de glucose de la cellulose dépend essentiellement du type de cellulose employée et/ou du matériau cellulosique. La valeur de n dépendra donc du matériau cellulosique employé. Typiquement, n vaut de 15 à 15 000.

10 Dans les matériaux cellulosiques, l'agent hydrophobe **Hyd** peut être lié à la cellulose par une, deux ou trois liaisons carbone-soufre.

Avantageusement, m vaut 1 ou 2.

Les composés selon la présente invention ont la formule suivante lorsque m = 1 :



15 Au sens de la présente invention, on entend par « espaceur » un groupement permettant de lier l'agent hydrophobe au reste de la molécule. L'espaceur peut en particulier être nécessaire pour des raisons synthétiques, par exemple pour introduire la double liaison ou la triple liaison utile pour la réaction de photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne. La nature de l'espaceur n'est pas essentielle dans la présente invention mais il doit être choisi de manière à ne pas altérer les propriétés de l'agent hydrophobe et/ou

20 la stabilité du matériau cellulosique **C-G-Hyd**, notamment de formule (I).

Lorsque L est un espaceur, il est par exemple choisi dans le groupe constitué de :

- (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-C et m vaut 3 ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-CH et m vaut 2 ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-CH<sub>2</sub>- et m vaut 1,
- (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-O ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-OCH<sub>2</sub>- et m vaut 1,
- 5 • (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-NH(CH<sub>2</sub>)- et m vaut 1,
- (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- et m vaut 2,
- (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-COOCH<sub>2</sub>- et m vaut 1, ou
- (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-CON(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- et m vaut 2,
- (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-NHCO-(alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)- et m vaut 1,
- 10 • (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-NHCO-(alkyleène en C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>)- et m vaut 1,
- (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-NHCOO- et m vaut 1,
- (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-NHCOOCH<sub>2</sub>- et m vaut 1,
- (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-NHCO-(alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-COO- et m vaut 1.
- (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-NHCO-(alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-COOCH<sub>2</sub>- et m vaut 1.

15 Au sens de la présente invention, « L représente une liaison simple » signifie que l'agent hydrophobe est directement lié au carbone portant le groupement Z.

Au sens de la présente invention, « X représente une liaison simple » signifie que le groupement C=Y est lié directement au groupe U.

20 Au sens de la présente invention, on entend par « alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> » une chaîne carbonée acyclique, saturée, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 6 atomes de carbone. Il s'agit des groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle. La définition de propyle, butyle, pentyle, hexyle inclut tous les isomères possibles. Par exemple, le terme butyle comprend *n*-butyle, *iso*-butyle, *sec*-butyle et *tert*-butyle.

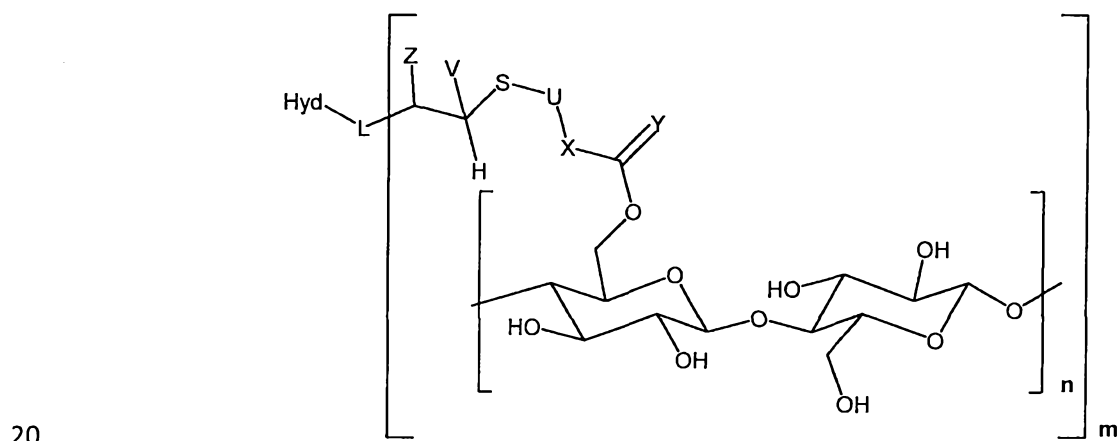
25 Au sens de la présente invention, on entend par « alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> » une chaîne carbonée acyclique, saturée, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 10 atomes de carbone. Il s'agit des groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle et décyle. La définition de propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle et décyle inclut tous les isomères possibles. Par exemple, le terme butyle comprend *n*-butyle, *iso*-butyle, *sec*-butyle et *tert*-butyle.

Au sens de la présente invention, on entend par « aryle » un monocycle aromatique comprenant de 5 à 6 atomes de carbone, pouvant être lui-même fusionné avec un second cycle saturé, insaturé ou aromatique. Le terme aryle inclut, sans restriction, le phényle et ses dérivés dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par un groupe indépendamment choisi parmi les groupes alkyle, halogène, alkyle-halogène, hydroxyle, alkoxy, amino, amido, nitro, cyano, trifluorométhyle, acide carboxylique ou ester carboxylique et le naphthyle. Des exemples d'aryles substitués incluent, sans restriction, le 2-, 3- ou 4-(N,N-diméthylamino)-phényle, 2-, 3- ou 4-cyanophényle, le 2-, 3- ou 4-nitrophényle, le 2-, 3- ou 4-fluoro-, chloro-, bromo- ou iodo-phényle, le 2-, 3- ou 4-méthoxyphényle.

10 Au sens de la présente invention, on entend par « (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle », un groupement comprenant une chaîne carbonée acyclique, saturée, linéaire ou ramifiée, comprenant 1 à 6 atomes de carbone telle que définie ci-dessus liée à un aryle. Un exemple d'(alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle est notamment le groupement benzyle.

15 Au sens de la présente invention, on entend par « hétéroaryle » un cycle insaturé, mono ou polycyclique aromatique de 5 à 10 chaînons dans lequel un ou plusieurs des groupements CH ont été remplacés par un ou plusieurs hétéroatomes. Parmi les hétéroaryles, on peut notamment citer les groupements pyridyle, pyrrolyle, furyle, pyrimidinyle, thiényle, imidazolyle et pyrrolyle.

Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne également un matériau cellulosique **C-G-Hyd** selon l'invention, répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

m vaut 1, 2 ou 3,

n vaut 15 à 15 000,

L représente une liaison simple ou un espaceur,

Y représente  $\text{NR}^a$ , O ou S, où

$\text{R}^a$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, hétéroaryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

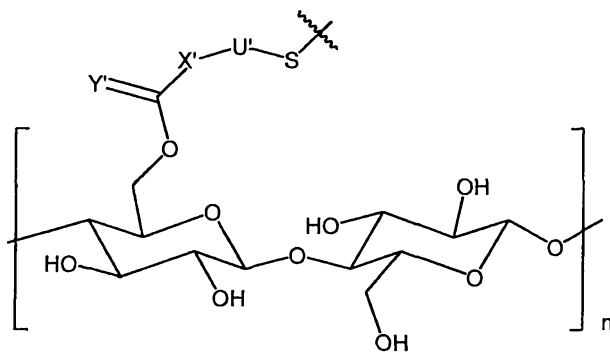
X représente une liaison simple, O ou  $\text{NR}^c$ , où

$\text{R}^c$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

5 où  $\text{C}=\text{Y}$  représente  $\text{CH}_2$  et X représente une liaison simple,

U représente alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryl-(alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ ),

Z représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle ou un motif :

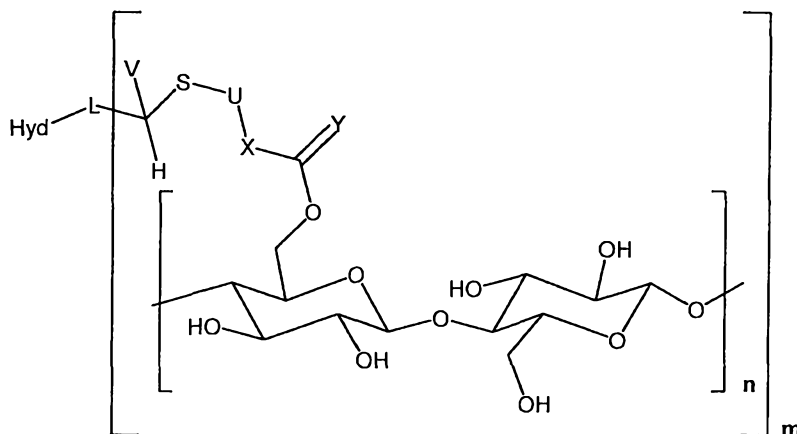


10 dans laquelle  $\text{Y}'$ ,  $\text{X}'$  et  $\text{U}'$ , identiques ou différents respectivement de Y, X et U, ont la définition donnée pour Y, X et U,

V représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

Hyd représente un agent hydrophobe tel que défini selon l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne également un matériau cellulosique C-G-Hyd selon l'invention, répondant à la formule suivante :



15

dans laquelle :

m vaut 1, 2 ou 3,

n vaut 15 à 15 000,

L représente une liaison simple ou un espaceur,

Y représente  $\text{NR}^a$ , O ou S, où

5  $\text{R}^a$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, hétéroaryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

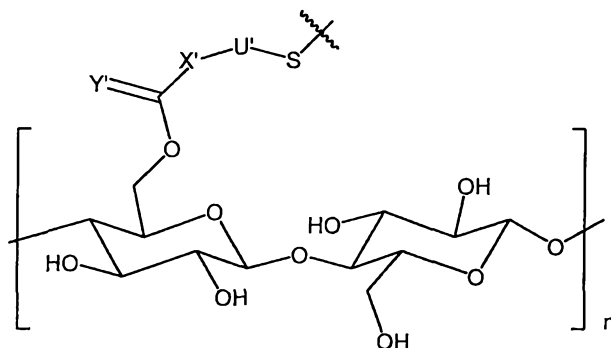
X représente une liaison simple, O ou  $\text{NR}^c$ , où

$\text{R}^c$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

ou  $\text{C}=\text{Y}$  représente  $\text{CH}_2$  et X représente une liaison simple,

U représente alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryl-(alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ ),

10 Z représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle ou un motif :

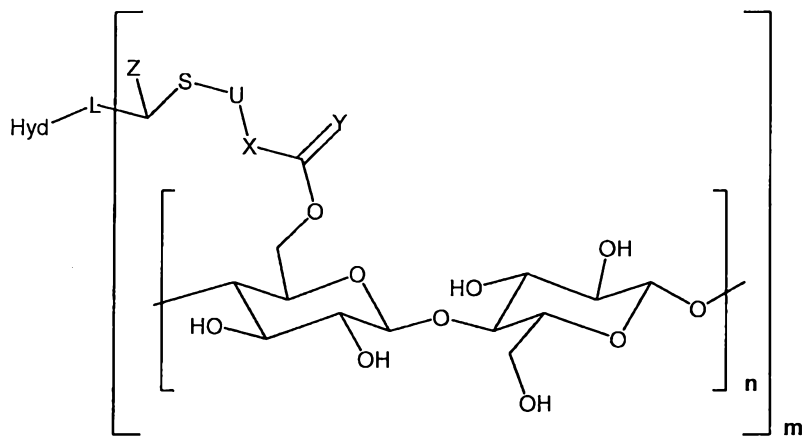


dans laquelle  $\text{Y}'$ ,  $\text{X}'$  et  $\text{U}'$ , identiques ou différents respectivement de Y, X et U, ont la définition donnée pour Y, X et U,

V représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

15 Hyd représente un agent hydrophobe tel que défini selon l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne également un matériau cellulosique **C-G-Hyd** selon l'invention, répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

m vaut 1, 2 ou 3,

n vaut 15 à 15 000,

5 L représente une liaison simple ou un espaceur,

Y représente  $\text{NR}^a$ , O ou S, où

$\text{R}^a$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, hétéroaryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

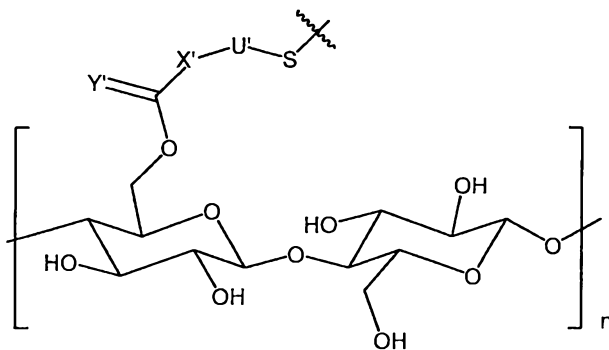
X représente une liaison simple, O ou  $\text{NR}^c$ , où

$\text{R}^c$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

10 ou  $\text{C}=\text{Y}$  représente  $\text{CH}_2$  et X représente une liaison simple,

U représente alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryl-(alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ ),

Z représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle ou un motif :



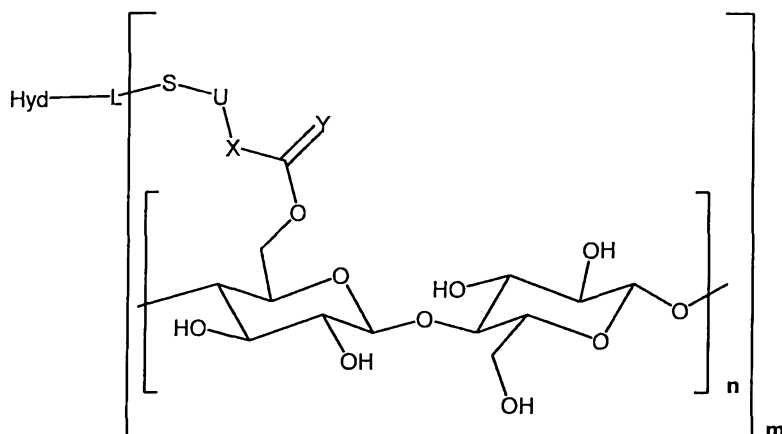
dans laquelle  $\text{Y}'$ ,  $\text{X}'$  et  $\text{U}'$ , identiques ou différents respectivement de Y, X et U, ont la définition

15 donnée pour Y, X et U,

V représente H, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryle ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle,

Hyd représente un agent hydrophobe tel que défini selon l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne également un matériau cellulosique C-G-Hyd selon l'invention, répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

m vaut 1, 2 ou 3,

n vaut 15 à 15 000,

L représente une liaison simple ou un espaceur,

10 Y représente NR<sup>a</sup>, O ou S, où

R<sup>a</sup> représente H, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, aryle, hétéroaryle ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle,

X représente une liaison simple, O ou NR<sup>c</sup>, où

R<sup>c</sup> représente H, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, aryle, (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle,

ou C=Y représente CH<sub>2</sub> et X représente une liaison simple,

15 U représente alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryl-(alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>),

Z représente H, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryle ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle ou un motif :

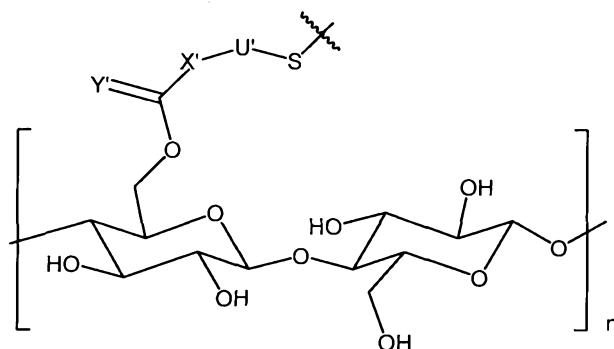


$R^c$  représente H, alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , aryle, (alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ )-aryle,

ou  $C=Y$  représente  $CH_2$  et X représente une liaison simple,

U représente alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$ , aryl-(alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ ), notamment un alkyle en  $C_1$ ,

Z représente H, alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$ , aryle ou (alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ )-aryle ou un motif :



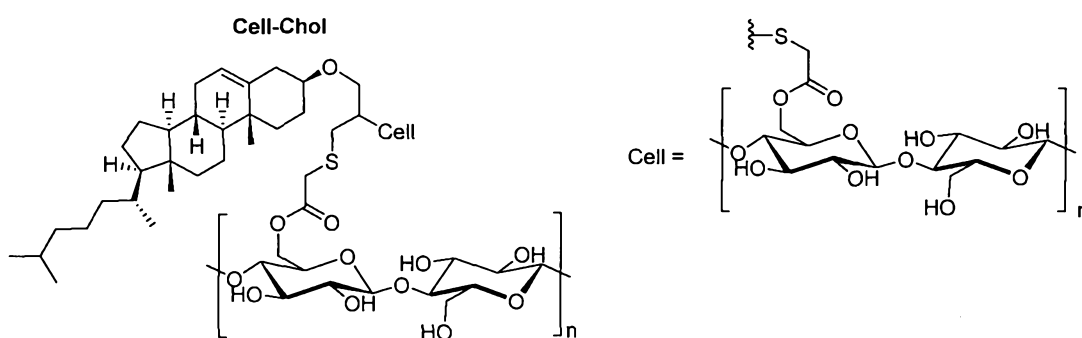
dans laquelle  $Y'$ ,  $X'$  et  $U'$ , identiques ou différents respectivement de  $Y$ ,  $X$  et  $U$ , ont la définition donnée pour  $Y$ ,  $X$  et  $U$ ,

notamment  $U$  et  $U'$  sont identiques,  $X$  et  $X'$  sont identiques et  $Y$  et  $Y'$  sont identiques,

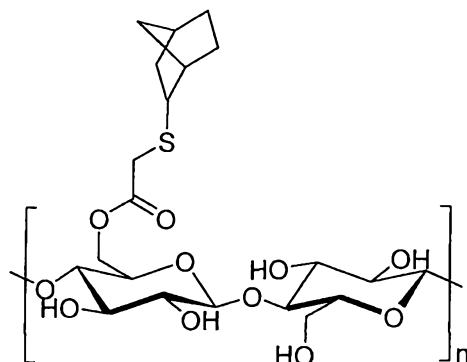
$V$  représente H, alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$ , aryle ou (alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ )-aryle,

10 Hyd représente un agent hydrophobe tel que défini selon l'invention.

La présente invention concerne en particulier les composés **Cell-Chol** et **Cell-Norb** suivants :



Cell-Norb



La présente invention concerne également un matériau cellulosique **C-G-Hyd** tel que défini précédemment, à l'exclusion d'un composé dans lequel X représente une liaison simple et U  
5 représente un alkyle ayant 3 atomes de carbone dans la chaîne liant C=Y et l'atome de soufre, et/ou X' représente une liaison simple et U' représente un alkyle ayant 3 atomes de carbone dans la chaîne liant C=Y' et l'atome de soufre.

La présente invention concerne également un matériau cellulosique tel que défini précédemment,  
10 caractérisé en ce que U représente alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, notamment en C<sub>1</sub>.

La présente invention concerne également un matériau cellulosique tel que défini précédemment, caractérisé en ce que U et U' sont identiques, X et X' sont identiques et Y et Y' sont identiques.

15 La présente invention concerne également un matériau cellulosique tel que défini précédemment, caractérisé en ce que la surface de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe représente 1 à 99%, en particulier 1 à 40%, et notamment de 5 à 30% de la surface totale de la cellulose, et la surface de la cellulose non-fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe représente 99 à 1%, en particulier 99 à 60%, et notamment de 95 à 70% de la surface  
20 totale de la cellulose.

Lorsque la surface de la cellulose fonctionnalisée représente plus de 40% de la surface totale de la cellulose, le matériau cellulosique peut perdre ses propriétés physiques initiales d'insolubilité dans la plupart des solvants et de résistance mécanique.

25 La présente invention concerne également un matériau cellulosique tel que défini précédemment, caractérisé en ce que la surface de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe représente 1 à 99%, en particulier 1 à 40%, et notamment de 5 à 30% de la surface totale

de la cellulose, et la surface de la cellulose à caractère hydrophile représente 99 à 1%, en particulier 99 à 60%, et notamment de 95 à 70% de la surface totale de la cellulose.

5 Au sens de la présente invention, on entend par « cellulose à caractère hydrophile » une cellulose pour laquelle l'angle de contact d'une goutte de solution aqueuse ( $\theta$ ) est inférieur ou égal à 60°.

Au sens de la présente invention, on considère que la cellulose pour laquelle l'angle de contact d'une goutte de solution aqueuse ( $\theta$ ) est compris entre 60° à 120° présente un caractère hydrophile/hydrophobe intermédiaire.

10 La présente invention concerne également un matériau cellulosique tel que défini précédemment, caractérisé en ce que la surface de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe représente 100% de la surface totale de la cellulose.

15 La présente invention concerne également un matériau cellulosique tel que défini précédemment, caractérisé en ce que la surface de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe représente 1 à 99%, et notamment de 5 à 30% de la surface totale de la cellulose, et la surface de la cellulose non-fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe représente 99 à 1% et notamment de 95 à 70% de la surface totale de la cellulose, ou en ce que la surface de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe représente 100% de la surface  
20 totale de la cellulose.

La présente invention concerne également un matériau cellulosique tel que défini précédemment, caractérisé en ce que la valeur de l'angle de contact d'une goutte d'une solution aqueuse ( $\theta$ ) est constante en tout point de la surface de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent  
25 hydrophobe.

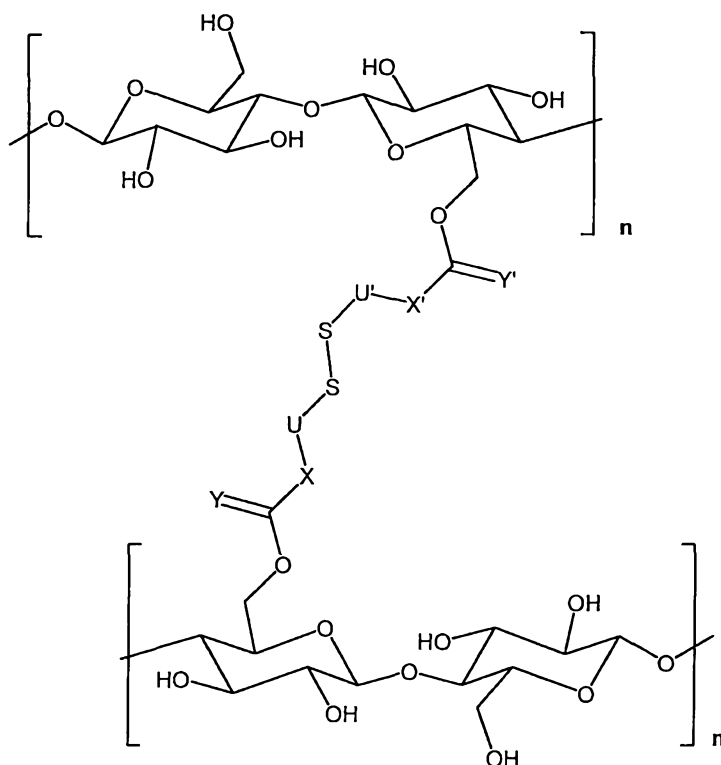
La présente invention concerne également un matériau cellulosique tel que défini précédemment, caractérisé en ce que la différence entre l'angle de contact d'une goutte d'une solution aqueuse ( $\theta$ ) sur la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe et l'angle de contact d'une  
30 goutte d'une solution aqueuse ( $\theta$ ) sur la cellulose non-fonctionnalisée est d'au moins 100°, notamment d'au moins 110°, et notamment de 120 à 145°.

Le matériau cellulosique selon l'invention possède ainsi l'avantage de comporter des zones bien différenciées en termes d'hydrophilie et hydrophobie. De plus, ces zones différenciées sont obtenues directement lors de la fonctionnalisation contrôlée par un agent hydrophobe sans avoir besoin de  
35 regreffer un agent hydrophile sur un matériau qui serait devenu complètement hydrophobe après la première étape de fonctionnalisation.

La présente invention concerne également un matériau cellulosique tel que défini précédemment, caractérisé en ce que la valeur de l'angle de contact d'une goutte d'une solution aqueuse ( $\theta$ ) est constante en tout point de la surface de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe,

5 et notamment que la différence entre l'angle de contact d'une goutte d'une solution aqueuse ( $\theta$ ) sur la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe et l'angle de contact d'une goutte d'une solution aqueuse ( $\theta$ ) sur la cellulose non-fonctionnalisée est d'au moins  $100^\circ$ , notamment d'au moins  $110^\circ$ , et notamment de  $120$  à  $145^\circ$ .

10 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un matériau cellulosique comprenant de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par des groupements comprenant une fonction disulfure S-S, répondant à la formule (II) :



dans laquelle :

15 Y et Y', identiques ou différents, représentent  $NR^a$ , O ou S,

où  $R^a$  représente H, alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , aryle, hétéroaryle ou (alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ )-aryle,

X et X', identiques ou différents, représentent une liaison simple, O ou  $NR^b$ ,

ou  $C=Y$  et  $C=Y'$  représentent  $CH_2$  et X et X' représentent une liaison simple,

U représente alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$ , aryl-(alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ ), où

$R^b$  représente H, alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ , aryle, (alkyle en  $C_1$  à  $C_6$ )-aryle,

pour la fixation covalente d'un agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou alcyne, ladite fixation covalente résultant d'une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne entre ladite fonction alcène ou ladite fonction alcyne et le radical thiyle généré par ladite fonction disulfure S-S.

5

La cellulose fonctionnalisée de façon covalente par des groupements comprenant une fonction disulfure S-S, répondant à la formule (II), est ainsi utilisée comme intermédiaire de synthèse pour la préparation d'un matériau cellulosique C-G-Hyd de formule (I) selon l'invention.

10 Au sens de la présente invention, on entend par « cellulose fonctionnalisée de façon covalente par des groupements comprenant une fonction disulfure S-S » le fait qu'une partie des fonctions hydroxyles du D-glucose constituant les fibres cellulosiques est liée par l'intermédiaire d'une liaison covalente à un groupement contenant une liaison soufre-soufre. Ladite liaison covalente est notamment une liaison O-C.

15 Dans la suite de la présente demande, les matériaux seront décrits comme comprenant un groupement contenant une liaison S-S lié à chacune de ses extrémités à un groupement hydroxyle appartenant à deux fibres de cellulose différentes. Il est toutefois vraisemblable qu'un groupement contenant une liaison soufre-soufre puisse être lié à deux fonctions hydroxyles appartenant à une même fibre cellulosique. Il est également possible qu'un groupement contenant une liaison soufre-soufre soit lié à une seule fonction hydroxyle.

20 Au sens de la présente invention, le matériau cellulosique de formule (I) peut être obtenu selon la méthode par réaction photo-thiol-ène avec un alcène terminal ou photo-thiol-yne avec un alcyne terminal (ou alcyne vrai).

25 Au sens de la présente invention, on entend par « alcène terminal ou alcyne terminal » le fait que la double liaison ou la triple liaison ne comporte à l'une de ses extrémités aucun substituant autre qu'un ou deux hydrogènes. Un alcène terminal aura donc, à l'une de ses extrémités, un groupe  $CH_2$  et un alcyne terminal un groupe CH.

30 Au sens de la présente invention, on entend par « résultant d'une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne entre ladite fonction alcène ou ladite fonction alcyne non conjuguée à un groupement carbonyle et le radical thiyle généré par ladite fonction disulfure S-S » le fait que la liaison entre le soufre et l'atome de carbone de la liaison du matériau cellulosique est formée directement à partir de la fonction disulfure.

35 De manière avantageuse est donc exclue de la présente invention l'utilisation d'un thiol (SH) pour former la liaison C-S avec la fonction alcène ou la fonction alcyne. Les Inventeurs de la présente invention ont en effet mis en évidence que l'utilisation d'un disulfure S-S permettait de diminuer l'apport énergétique nécessaire à la formation de la liaison C-S. La moindre énergie nécessitée par

cette réaction permet, parmi d'autres avantages, de rendre la préparation du matériau moins coûteuse mais aussi de limiter la dégradation de la cellulose, en particulier de limiter sa coloration lors de la réaction photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne.

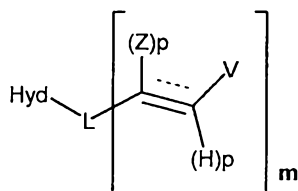
Au sens de la présente invention, on entend par «réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne »  
5 une réaction de type thiol-ène ou thiol-yne photocatalysée.

Par « photocatalysée », on entend au sens de la présente invention que le radical thiyle est généré en soumettant la cellulose fonctionnalisée par la fonction disulfure S-S à une source d'énergie suffisante pour générer un radical S●, en particulier une irradiation ultra-violette. La réaction photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne est une réaction bien connue de l'Homme du Métier et a été décrite dans de nombreux  
10 ouvrages et revues, par exemple Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 1540; Hoyle, C. E.; Lowe, A. B.; Bowman, C. N. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 1355; Lowe, A. B. *Polym. Chem.* 2010, 1, 17; Lowe, A. B. *Polymer* 2014, 55, 5517.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un matériau cellulosique telle que définie  
15 précédemment, le dit matériau répondant à la formule (II) à l'exclusion d'un composé dans lequel X représente une liaison simple et U représente un alkyle ayant 3 atomes de carbone dans la chaîne liant C=Y et l'atome de soufre, et/ou X' représente une liaison simple et U' représente un alkyle ayant 3 atomes de carbone dans la chaîne liant C=Y' et l'atome de soufre.

20 La présente invention concerne également l'utilisation d'un matériau cellulosique telle que définie précédemment, caractérisée en ce que l'agent hydrophobe est lié à une double ou triple liaison, ou contient au sein de sa propre structure une double ou triple liaison.

La présente invention concerne également l'utilisation d'un matériau cellulosique telle que définie  
25 précédemment, caractérisée en ce que l'agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou alcyne répond à la formule (III) :



dans laquelle :

m vaut 1 à 3,

30 L représente une liaison simple ou un espaceur,

Z représente H, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryle ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle,

V représente H, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryle ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle,

Hyd représente un agent hydrophobe,

p vaut 0 et  $\equiv$  est une triple liaison, ou

p vaut 1 et  $\equiv$  est une double liaison.

- 5 Un autre objet de l'invention est le procédé de préparation d'un matériau cellulosique tel que défini précédemment, comprenant la réaction de la cellulose fonctionnalisée par un groupe comprenant une fonction disulfure S-S telle que définie selon l'invention, avec un agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou une fonction alcyne, dans une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne entre ladite fonction alcène ou ladite fonction alcyne et le radical thiyle généré par ladite fonction disulfure S-S.
- 10

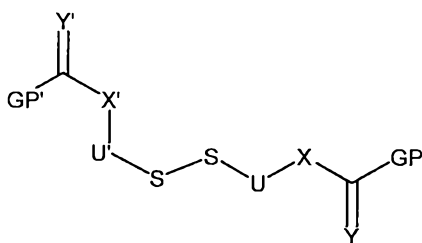
La présente invention concerne également le procédé de préparation tel que défini précédemment, comprenant la réaction de la cellulose fonctionnalisée par un groupe comprenant une fonction disulfure S-S telle que définie selon l'invention, avec un agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou une fonction alcyne, dans une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne entre ladite fonction alcène ou ladite fonction alcyne et le radical thiyle généré par ladite fonction disulfure S-S, en présence d'un solvant, notamment l'hexanoate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, l'acétone, le méthanol, l'eau ou l'acétonitrile.

15

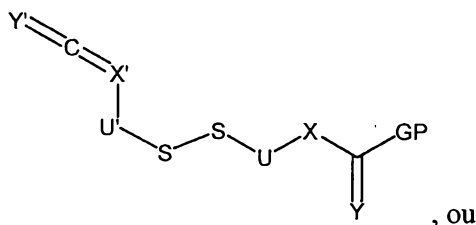
- 20 La présente invention concerne également le procédé de préparation tel que défini précédemment, comprenant la réaction de la cellulose fonctionnalisée par un groupe comprenant une fonction disulfure S-S telle que définie selon l'invention, avec un agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou une fonction alcyne, dans une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne entre ladite fonction alcène ou ladite fonction alcyne et le radical thiyle généré par ladite fonction disulfure S-S, notamment en présence d'un solvant, notamment l'hexanoate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, l'acétone, le méthanol, l'eau ou l'acétonitrile.
- 25

La présente invention concerne également le procédé de préparation d'un matériau cellulosique tel que défini précédemment, comprenant les étapes de :

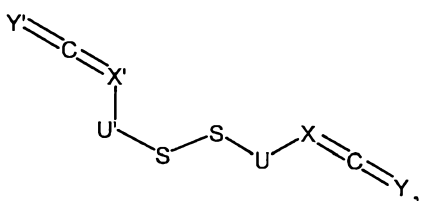
- 30 (a) fonctionnalisation covalente de la cellulose avec un groupe comprenant une fonction disulfure S-S, notamment choisi parmi :
- un composé de formule (IVa) :



- un composé de formule (IVb) :



- un composé de formule (IVc) :



5

dans laquelle :

Y, Y', X, X', U et U' sont tels que définis pour la formule (I), et

GP et GP', identiques ou différents l'un de l'autre, représentent OH ou un groupe partant tel qu'halogène, acyle ou sulfonate,

10 dans des conditions aptes à former une liaison covalente entre la cellulose et ledit groupe comprenant une fonction disulfure S-S pour obtenir un matériau cellulosique selon l'invention,

(b) réaction entre le matériau cellulosique tel que défini précédemment et un agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou une fonction alcyne, dans une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne entre ladite fonction alcène ou ladite fonction alcyne et le radical thiyle  
15 généré par ladite fonction disulfure S-S,

pour obtenir un matériau cellulosique selon l'invention.

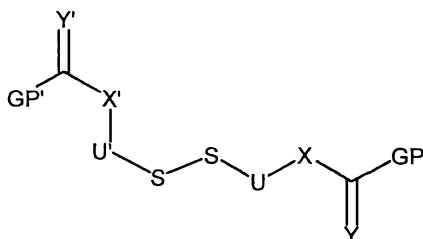
Au sens de la présente invention, on entend par « groupe partant » un groupement fonctionnel capable de favoriser une réaction de substitution nucléophile.

20 De tels groupements sont par exemple, mais sans y être limités, les esters activés (par exemple le système hydroxybenzotriazole / carbodiimide, les anhydrides carboxyliques, les chlorures d'acyles), les halogénures d'alkyle et les sulfonates d'alkyles.

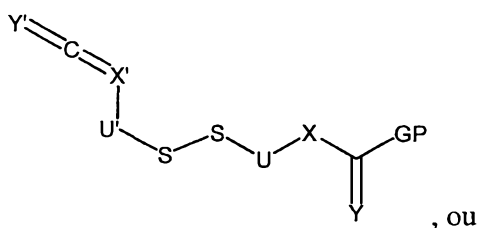
La présente invention concerne également le procédé de préparation d'un matériau cellulosique tel que défini précédemment, comprenant les étapes de :

(a) fonctionnalisation covalente de la cellulose avec un groupe comprenant une fonction disulfure S-S, notamment choisi parmi :

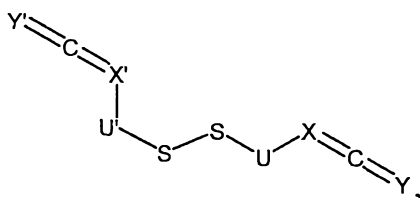
- 5 • un composé de formule (IVa) :



- un composé de formule (IVb) :



- un composé de formule (IVc) :



10

dans laquelle :

Y, Y', X, X', U et U' sont tels que définis pour la formule (I), et

GP et GP', identiques ou différents l'un de l'autre, représentent OH ou un groupe partant tel qu'halogène, acyle ou sulfonate,

15 dans des conditions aptes à former une liaison covalente entre la cellulose et ledit groupe comprenant une fonction disulfure S-S, en présence d'un acide, notamment  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , l'acide paratoluènesulfonique ou l'acide camphosulfonique, pour obtenir un matériau cellulosique selon l'invention,

20

(b) réaction entre le matériau cellulosique tel que défini précédemment et un agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou une fonction alcyne, dans une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne entre ladite fonction alcène ou ladite fonction alcyne et le radical thiyle

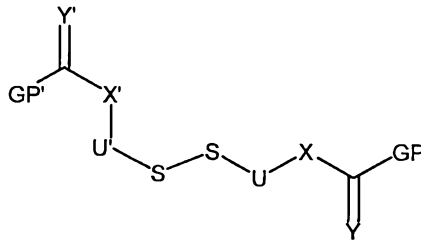
généralisé par ladite fonction disulfure S-S, en présence d'un solvant, notamment l'hexanoate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde ou l'acétonitrile,

pour obtenir un matériau cellulosique selon l'invention.

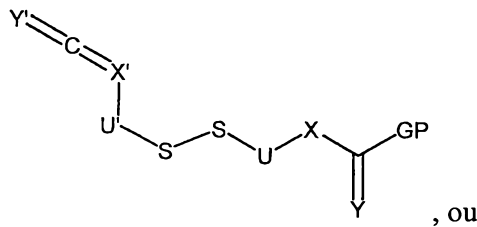
La présente invention concerne également le procédé de préparation d'un matériau cellulosique tel que défini précédemment, comprenant les étapes de :

(a) fonctionnalisation covalente de la cellulose avec un groupe comprenant une fonction disulfure S-S, notamment choisi parmi :

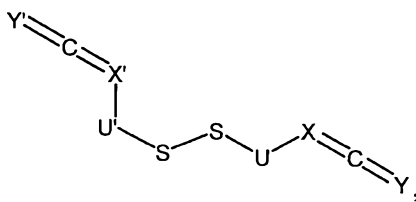
- un composé de formule (IVa) :



- un composé de formule (IVb) :



- un composé de formule (IVc) :



dans laquelle :

Y, Y', X, X', U et U' sont tels que définis pour la formule (I), et

GP et GP', identiques ou différents l'un de l'autre, représentent OH ou un groupe partant tel qu'halogène, acyle ou sulfonate,

dans des conditions aptes à former une liaison covalente entre la cellulose et ledit groupe comprenant une fonction disulfure S-S, notamment en présence d'un acide, notamment  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , l'acide

paratoluènesulfonique ou l'acide camphosulfonique, pour obtenir un matériau cellulosique selon l'invention,

- (b) réaction entre le matériau cellulosique tel que défini précédemment et un agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou une fonction alcyne, dans une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne entre ladite fonction alcène ou ladite fonction alcyne et le radical thiyle généré par ladite fonction disulfure S-S, notamment en présence d'un solvant, notamment
- 5 l'hexanoate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde ou l'acétonitrile,

pour obtenir un matériau cellulosique selon l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne également le procédé de préparation d'un matériau cellulosique tel que défini précédemment, dans lequel le solvant utilisé dans

10 la réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne est l'hexanoate d'éthyle.

Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne également le procédé de préparation d'un matériau cellulosique tel que défini précédemment, dans lequel l'acide utilisé dans la fonctionnalisation covalente de la cellulose avec un groupe comprenant une fonction disulfure S-S est

15  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

Le matériau cellulosique **C-G-Hyd** selon l'invention peut préférentiellement être préparé selon un procédé comprenant les étapes de :

- (a) fonctionnalisation covalente de la cellulose avec un groupe comprenant une fonction disulfure
- 20 S-S, notamment l'acide dithiodiglycolique, dans le toluène comme solvant, en présence de  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , par chauffage pendant 10 à 24 h à une température de 80 à 110°C sous atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière ;
- (b) réaction entre le matériau cellulosique fonctionnalisé obtenu après la première étape et un
- 25 agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou une fonction alcyne, dans une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne, dans l'hexanoate d'éthyle comme solvant, sous irradiation UV, à température ambiante pendant 5 à 150 minutes.

Le matériau cellulosique **C-G-Hyd** selon l'invention peut avantageusement être préparé selon un procédé comprenant les étapes de :

- (a) fonctionnalisation covalente de la cellulose avec un groupe comprenant une fonction disulfure
- 30 S-S, notamment l'acide dithiodiglycolique, dans le toluène comme solvant, en présence  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , par chauffage 24 h à 110°C sous atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière ;
- (b) réaction entre le matériau cellulosique fonctionnalisé obtenu après la première étape et un
- agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou une fonction alcyne, dans une réaction

de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne, dans l'hexanoate d'éthyle comme solvant, sous irradiation UV, à température ambiante pendant 150 minutes.

5 La présente invention concerne également le procédé de préparation d'un matériau cellulosique tel que défini précédemment, dans lequel le solvant utilisé dans la réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne est l'hexanoate d'éthyle et l'acide utilisé dans la fonctionnalisation covalente de la cellulose avec un groupe comprenant une fonction disulfure S-S est notamment  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

10 Un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'un matériau cellulosique selon l'invention pour le marquage covalent hydrophobe spatialement contrôlé.

Au sens de la présente invention, on entend par « marquage covalent hydrophobe spatialement contrôlé » le greffage covalent d'agents hydrophobes sur des zones précises d'un support cellulosique.

15 Un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'un matériau cellulosique selon l'invention dans la fabrication de dispositifs microfluidiques.

Au sens de la présente invention, on entend par « dispositifs microfluidiques » des dispositifs qui comportent un ensemble de composants miniaturisés autorisant l'étude et l'analyse d'échantillons chimiques ou biologiques.

20 Un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'un matériau cellulosique selon l'invention dans la fabrication de dispositifs médicaux.

25 Au sens de la présente invention, on entend par « dispositifs médicaux » tout instrument, appareil, équipement ou encore un logiciel destiné, par son fabricant, à être utilisé chez l'homme à des fins, notamment, de diagnostic, de prévention, de contrôle, de traitement, d'atténuation d'une maladie ou d'une blessure.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'un matériau cellulosique selon l'invention dans la fabrication d'emballages protecteurs contre l'humidité.

30 Au sens de la présente invention, on entend par « emballages protecteurs contre l'humidité » un matériau cellulosique hydrophobe utilisé pour l'emballage de matières sensibles à l'humidité par dégradation ou transformation.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'un matériau cellulosique selon l'invention dans la fabrication de documents fiduciaires.

Au sens de la présente invention, on entend par « documents fiduciaires » les documents d'identification et d'authentification comme par exemples les passeports, ou les cartes d'identité.

5

La présente invention concerne également l'utilisation d'un matériau cellulosique selon l'invention pour le marquage covalent hydrophobe spatialement contrôlé, ou dans la fabrication de dispositifs microfluidiques, de dispositifs médicaux, d'emballages protecteurs contre l'humidité ou de documents fiduciaires.

10

### **Figures**

#### **Figure 1 : Angle de contact d'une goutte d'une solution aqueuse**

La Figure 1 représente l'angle de contact ( $\theta$ ) d'une goutte d'une solution aqueuse qui correspond à l'angle formé par la surface du solide (2) avec la tangente à une goutte (1) d'une solution aqueuse déposée sur ce solide passant par le bord de la goutte.

15

#### **Figure 2 : Mesures de l'angle de contact d'une goutte d'une solution aqueuse sur les échantillons Cell-Norb et Cell-Chol**

La Figure 2 représente les photos d'une goutte d'eau déposée à la surface des échantillons Cell-Norb, Cell-Chol et Cell-DiS ainsi que la valeur de  $\theta$  mesurée pour chacun de ces échantillons.

20

### **Exemples**

#### **Exemple 1 : Procédure générale pour le prétraitement de la cellulose**

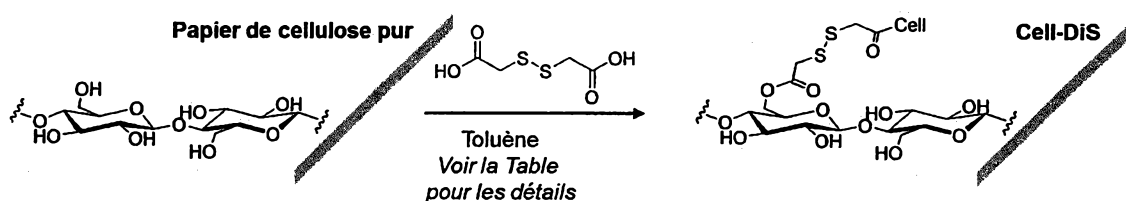
Un morceau de papier filtre cellulosique est immergé dans une solution aqueuse de NaOH 10% (40 mL) fraîchement préparée. La solution est agitée pendant une nuit sur un agitateur orbital à 100 rpm (tours par minute). L'échantillon de cellulose est ensuite lavé six fois avec 50 mL d'éthanol et stocké dans l'éthanol.

25

#### **Exemple 2 : Synthèse de l'acide dithiodiglycolique**

Dans un ballon, une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 10% (120 mL) et d'iodure de tetrabutylammonium (TBAI, 0.54 mmol) est agitée pendant 5 minutes. Ensuite, l'acide thioglycolique (3.78 mL, 54.3 mmol) est ajouté au milieu réactionnel à température ambiante sous une agitation forte pendant 30 minutes. Lorsque la réaction est terminée (10 minutes), le brut réactionnel est filtré et extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 × 50 mL). Les phases organiques sont ensuite lavées avec de l'eau (2 × 40 mL) et séchées sur MgSO<sub>4</sub> anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite pour obtenir l'acide dithiodiglycolique 1 sous forme d'un solide blanc (rendement = 98%). (Attention : le mélange de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et TBAI est très exothermique)

### 10 Exemple 3 : Optimisation de la préparation de Cell-DiS



Entrée	Acide / nb d'éq.	Acide dithiodiglycolique (éq.)	Température (°C)	Temps (h)	Degré de Substitution (%)
1	PTSA / 0.05	3	110	17	8
2	PTSA / 0.1	3	110	17	13
3	PTSA / 0.2	3	110	17	10 <sup>a</sup>
4	PTSA / 0.5	3	110	17	ND <sup>b,c</sup>
5	CSA / 0.1	3	110	17	14
6	BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O / 0.1	3	110	17	16
7	BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O / 0.1	3	110	24	17
8	BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O / 0.2	3	110	24	18 <sup>a</sup>
9	BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O / 0.1	1	110	24	13
10	BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O / 0.1	5	110	24	17 <sup>a</sup>
11	BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O / 0.1	3	90	24	13
12	BF <sub>3</sub> .Et <sub>2</sub> O / 0.1	3	25	24	3

<sup>a</sup> Marques marron fréquemment observées; <sup>b</sup> ND : Non déterminé; <sup>c</sup> Papier teinté sur toute sa surface ; PTSA : acide paratoluènesulfonique ; CSA : acide camphosulfonique.

### Exemple 4 : Préparation de Cell-DiS

Un papier filtre en cellulose prétraitée (environ 140 mg, 0.86 mmol d'unités glucose) lavé 4 fois avec 40 mL de toluène anhydre est immergé dans du toluène anhydre. Une solution de  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (11  $\mu\text{L}$ , 0.086 mmol) dans le toluène (11 mL) est ajoutée au milieu réactionnel qui est ensuite agité pendant 5 minutes. L'acide dithiodiglycolique (3 équiv. par unités glucose) est ensuite ajouté à la solution. Le mélange est agité pendant 24 h à 110°C sous atmosphère d'azote, à l'abri de la lumière. Le morceau de papier est ensuite lavé successivement avec de l'éthanol, du méthanol, de l'acétone et du dichlorométhane, sous sonication. **Cell-Dis** est séché sous vide et stocké sous azote.

### Exemple 5 : Synthèse du 3-(prop-2-yn-1-yloxy)cholestérol **3**

Une solution de cholestérol (1.98 g, 4.90 mmol) dans le THF (27 mL) sous atmosphère d'azote est traitée avec NaH (60% dans l'huile minérale, 294 mg, 7.35 mmol) à température ambiante. La suspension est agitée pendant 30 minutes, puis le bromure de propargyle est ajouté (80% dans le toluène, 727  $\mu\text{L}$ , 6.13 mmol) et le milieu réactionnel est agité à 50°C pendant 24 heures. La solution est ensuite quenchée avec du méthanol (10 mL) et le solvant est enlevé par évaporation sous pression réduite. Le solide obtenu est dissous dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) et lavé avec de l'eau (2 x 20 mL) et une solution saturée de NaCl (20 mL). La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée and concentrée sous pression réduite. Le produit brut est ensuite purifié par chromatographie flash sur gel de silice (éther de pétrole 100%) pour donner le produit attendu **3** sous forme d'un solide blanc (1.98 g, rendement = 95%).

Point de fusion : 104-106 °C.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta_{\text{H}}$  5.36-5.37 (m, 1H), 4.19 (d, 2H,  $J = 2.4$  Hz), 3.35-3.43 (m, 1H), 2.68-2.76 (m, 1H), 2.36-2.41 (ddd, 1H,  $J = 2.3$  Hz, 4.8 Hz, 13.1 Hz), 2.40 (t, 1H,  $J = 2.4$  Hz), 2.20-2.26 (m, 1H), 1.79-2.05 (m, 5H), 1.44-1.61 (m, 7H), 1.26-1.40 (m, 4H), 1.00-1.21 (m, 9H), 1.01 (s, 3H), 0.93 (d, 3H,  $J = 6.5$  Hz), 0.88 (dd, 6H,  $J = 1.7$  Hz, 6.6 Hz), 0.69 (s, 3H).  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta_{\text{C}}$  140.7, 122.0, 80.6, 78.3, 73.9, 56.9, 56.3, 55.2, 50.3, 42.5, 39.9, 39.7, 38.9, 37.3, 36.9, 36.3, 35.9, 32.1, 32.0, 28.4, 28.2, 28.1, 24.4, 24.0, 22.9, 22.7, 21.2, 19.5, 18.9, 12.0.

### Exemple 6 : Préparation de Cell-Norb

Un mélange de norbornène **2** (100 mg, 1.062 mmol) et de 2,2-diméthoxy-2-phenylacétophénone (40 mg, 0.16 mmol) dans l'hexanoate d'éthyle (6 mL) est placé dans une cuve en verre. Puis 12 mg de **Cell-DiS** sont placés entre un photomasque et une plaque d'aluminium (2 x 2,5 cm), immergés dans la solution et irradiés sous une lumière UV ( $\lambda_{\text{max}}=365$  nm) pendant 150 minutes sous agitation forte.

Enfin, **Cell-Norb** est lavé successivement avec de l'éthanol, du méthanol, de l'acétone et du dichlorométhane, sous sonication, séché sous vide et stocké sous azote.

#### **Exemple 7 : Préparation de Cell-Chol**

- 5 Un mélange de 3-(prop-2-yn-1-yloxy)cholestérol **3** (451 mg, 1.062 mmol) et de 2,2-diméthoxy-2-phenylacetophénone (40 mg, 0.16 mmol) dans l'hexanoate d'éthyle (6 mL) est placé dans une cuve en verre. Puis 12 mg de **Cell-DiS** sont placés entre un photomasque et une plaque d'aluminium (2 x 2,5 cm), immergés dans la solution et irradiés sous une lumière UV ( $\lambda_{\text{max}}=365$  nm) pendant 150 minutes sous agitation forte. Enfin, **Cell-Chol** est lavé successivement avec de l'éthanol, du méthanol, de
- 10 l'acétone et du dichlorométhane, sous sonication, séché sous vide et stocké sous azote.

#### **Exemple 8 : Mesure de l'hydrophobie des composés synthétisés**

- La mesure de l'angle de contact est effectuée sur un « Drop Shape Analyser » de marque Kruss. La résolution de la caméra couplée au dispositif est de 1024x768 pixels, le volume de la goutte d'eau est
- 15 de 1.0  $\mu\text{L}$  et le diamètre de l'aiguille est de 0.514 mm.

Les images de la Figure 2 représentent les mesures de l'angle de contact  $\theta$  d'une goutte d'eau pour **Cell-Norb**, **Cell-Chol** et **Cell-DiS** avec des valeurs d'angles déterminées à  $125.3 \pm 1.4^\circ$ ,  $140.8 \pm 1.1^\circ$  et  $0^\circ$ , respectivement.

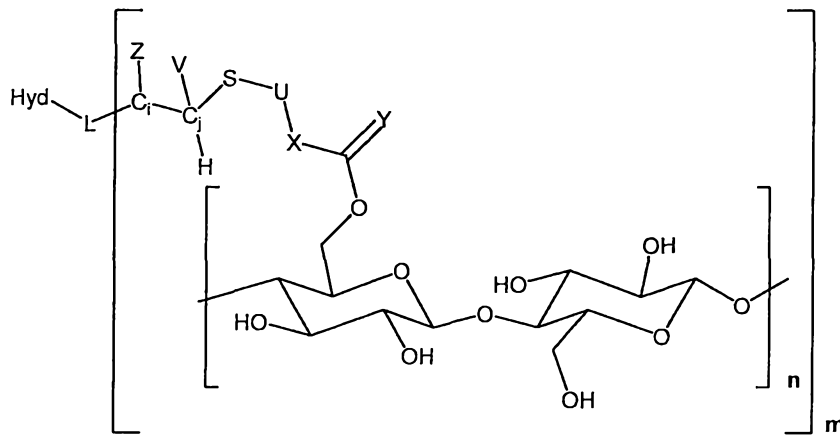
## REVENDEICATIONS

1. Matériau cellulosique **C-G-Hyd** comprenant de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe, caractérisé en ce que :

- 5 a) la cellulose (**C**) est liée de manière covalente à un groupe (**G**) comprenant un atome de soufre,  
 b) l'agent hydrophobe (**Hyd**) est lié de manière covalente audit groupe (**G**) comprenant un atome de soufre par une liaison carbone-soufre avec ledit atome de soufre dudit groupe (**G**),

l'atome de soufre n'étant pas en position delta d'une fonction carbonyle.

10 2. Matériau cellulosique **C-G-Hyd** selon la revendication 1, répondant à la formule (**I**) suivante :



dans laquelle :

m vaut 1, 2 ou 3,

n vaut 15 à 15 000,

15 i vaut 0 ou 1,

j vaut 0 ou 1,

L représente une liaison simple ou un espaceur,

Y représente  $\text{NR}^a$ , O ou S, où

$\text{R}^a$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, hétéroaryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

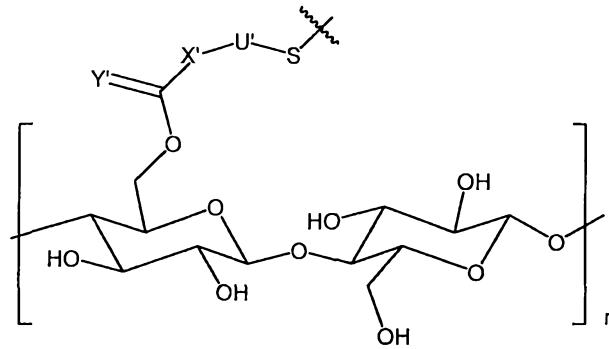
20 X représente une liaison simple, O ou  $\text{NR}^c$ , où

$\text{R}^c$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,

ou  $\text{C}=\text{Y}$  représente  $\text{CH}_2$  et X représente une liaison simple,

U représente alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryl-(alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ ), notamment un alkyle en  $\text{C}_1$ ,

Z représente H, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryle ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle ou un motif :



dans laquelle Y', X' et U', identiques ou différents respectivement de Y, X et U, ont la définition donnée pour Y, X et U,

5 notamment U et U' sont identiques, X et X' sont identiques et Y et Y' sont identiques,

V représente H, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryle ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle,

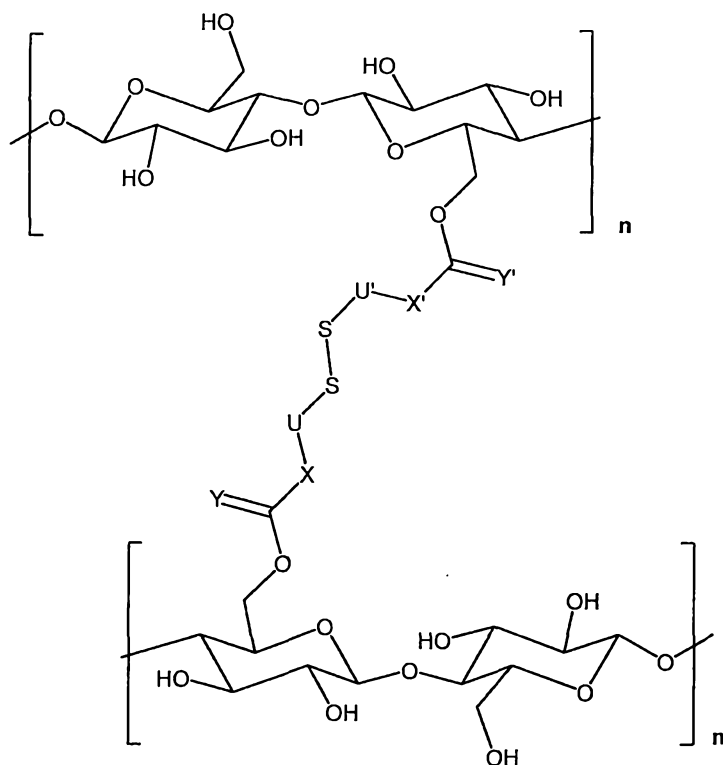
Hyd représente un agent hydrophobe tel que défini à la revendication 1.

3. Matériau cellulosique **C-G-Hyd** selon la revendication 2, à l'exclusion d'un composé dans  
10 lequel X représente une liaison simple et U représente un alkyle ayant 3 atomes de carbone dans la chaîne liant C=Y et l'atome de soufre, et/ou X' représente une liaison simple et U' représente un alkyle ayant 3 atomes de carbone dans la chaîne liant C=Y' et l'atome de soufre.

4. Matériau cellulosique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la surface de  
15 la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe représente 1 à 99%, et notamment de 5 à 30% de la surface totale de la cellulose, et la surface de la cellulose non-fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe représente 99 à 1% et notamment de 95 à 70% de la surface totale de la cellulose, ou en ce que la surface de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe représente 100% de la surface totale de la cellulose.

20 5. Matériau cellulosique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la valeur de l'angle de contact d'une goutte d'une solution aqueuse ( $\theta$ ) est constante en tout point de la surface de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe et notamment que la différence entre l'angle de contact d'une goutte d'une solution aqueuse ( $\theta$ ) sur la cellulose  
25 fonctionnalisée de façon covalente par un agent hydrophobe et l'angle de contact d'une goutte d'une solution aqueuse ( $\theta$ ) sur la cellulose non-fonctionnalisée est d'au moins 100°, notamment d'au moins 110°, et notamment de 120 à 145°.

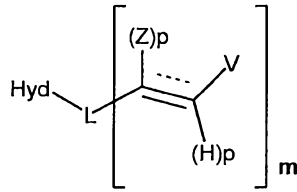
6. Utilisation d'un matériau cellulosique comprenant de la cellulose fonctionnalisée de façon covalente par des groupements comprenant une fonction disulfure S-S, répondant à la formule (II) :



dans laquelle :

- 5 Y et Y', identiques ou différents, représentent  $\text{NR}^a$ , O ou S,  
 où  $\text{R}^a$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, hétéroaryle ou (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,  
 X et X', identiques ou différents, représentent une liaison simple, O ou  $\text{NR}^b$ ,  
 ou  $\text{C}=\text{Y}$  et  $\text{C}=\text{Y}'$  représentent  $\text{CH}_2$  et X et X' représentent une liaison simple,  
 U représente alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{10}$ , aryl-(alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ ), où
- 10  $\text{R}^b$  représente H, alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ , aryle, (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ )-aryle,  
 pour la fixation covalente d'un agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou alcyne, ladite fixation covalente résultant d'une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne entre ladite fonction alcène ou ladite fonction alcyne et le radical thiyle généré par ladite fonction disulfure S-S.
- 15 7. Utilisation d'un matériau cellulosique selon la revendication 6, le dit matériau répondant à la formule (II) à l'exclusion d'un composé dans lequel X représente une liaison simple et U représente un alkyle ayant 3 atomes de carbone dans la chaîne liant  $\text{C}=\text{Y}$  et l'atome de soufre, et/ou X' représente une liaison simple et U' représente un alkyle ayant 3 atomes de carbone dans la chaîne liant  $\text{C}=\text{Y}'$  et l'atome de soufre.

8. Utilisation selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisée en ce que l'agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou alcyne répond à la formule (III) :



dans laquelle :

5 m vaut 1 à 3,

L représente une liaison simple ou un espaceur,

Z représente H, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryle ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle,

V représente H, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, aryle ou (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)-aryle,

Hyd représente un agent hydrophobe,

10 p vaut 0 et  $\equiv$  est une triple liaison, ou

p vaut 1 et  $=$  est une double liaison.

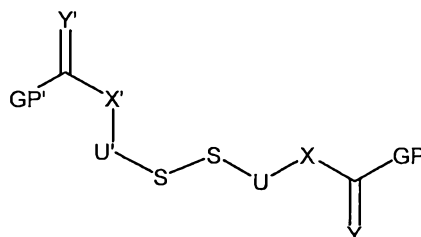
9. Procédé de préparation d'un matériau cellulosique selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant la réaction de la cellulose fonctionnalisée par un groupe comprenant une fonction disulfure S-S telle que définie à la revendication 6, avec un agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou une fonction alcyne, dans une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne entre ladite fonction alcène ou ladite fonction alcyne et le radical thiyle généré par ladite fonction disulfure S-S, notamment en présence d'un solvant, notamment l'hexanoate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, l'acétone, le méthanol, l'eau ou l'acétonitrile.

20

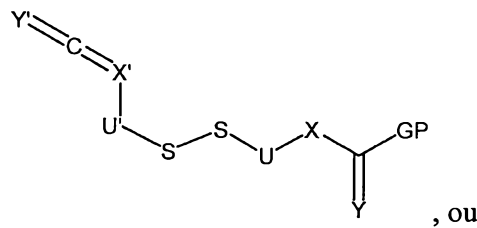
10. Procédé de préparation d'un matériau cellulosique selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant les étapes de :

(c) fonctionnalisation covalente de la cellulose avec un groupe comprenant une fonction disulfure S-S, notamment choisi parmi :

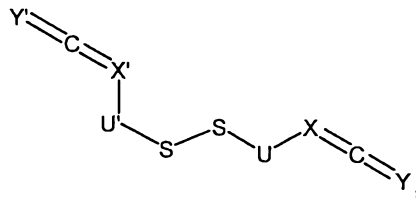
25 • un composé de formule (IVa) :



- un composé de formule (IVb) :



- un composé de formule (IVc) :



5 dans laquelle :

Y, Y', X, X', U et U' sont tels que définis pour la formule (I), et

GP et GP', identiques ou différents l'un de l'autre, représentent OH ou un groupe partant tel qu'halogène, acyle ou sulfonate,

10 dans des conditions aptes à former une liaison covalente entre la cellulose et ledit groupe comprenant une fonction disulfure S-S, notamment en présence d'un acide, notamment  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , l'acide paratoluènesulfonique ou l'acide camphosulfonique, pour obtenir un matériau cellulosique selon la revendication 6,

15 (d) réaction entre le matériau cellulosique selon la revendication 6 et un agent hydrophobe comprenant une fonction alcène ou une fonction alcyne, dans une réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne entre ladite fonction alcène ou ladite fonction alcyne et le radical thiyle généré par ladite fonction disulfure S-S, notamment en présence d'un solvant, notamment l'hexanoate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde ou l'acétonitrile,

pour obtenir un matériau cellulosique selon l'une des revendications 1 à 5.

20 11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, dans lequel le solvant utilisé dans la réaction de type photo-thiol-ène ou photo-thiol-yne est l'hexanoate d'éthyle et l'acide utilisé dans la fonctionnalisation covalente de la cellulose avec un groupe comprenant une fonction disulfure S-S est notamment  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

**12.** Utilisation d'un matériau cellulosique selon l'une des revendications 1 à 5 pour le marquage covalent hydrophobe spatialement contrôlé, ou dans la fabrication de dispositifs microfluidiques, de dispositifs médicaux, d'emballages protecteurs contre l'humidité ou de documents fiduciaires.

## FIGURES

Figure 1

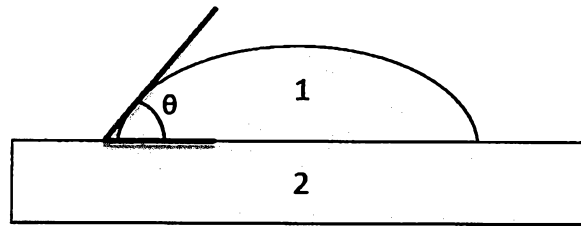
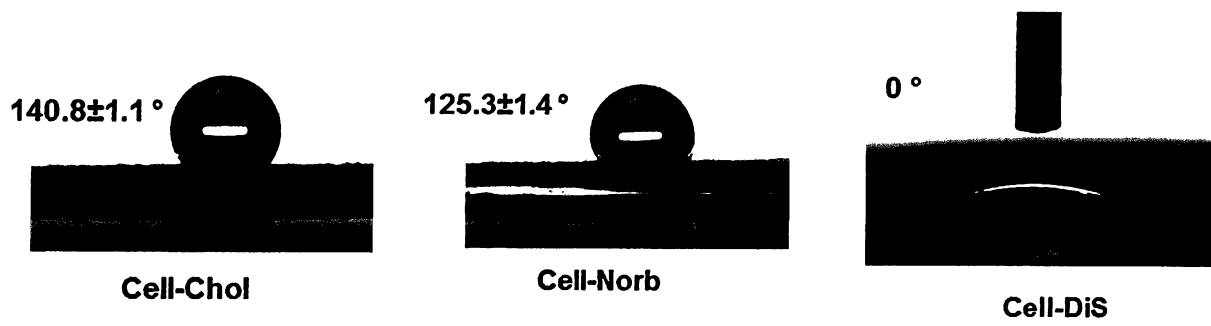


Figure 2



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 852196  
FR 1800201

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p>WEI LI ET AL: "Redox-responsive, reversibly fluorescent nanoparticles from sustainable cellulose derivatives", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A, vol. 2, no. 33, 1 janvier 2014 (2014-01-01), pages 13675-13681, XP055409014, GB ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/C4TA02126F * Résumé; page 13675 * * Experimental section; page 13676 * * Results and discussion and Scheme 1; page 13677 * * Conclusion; page 13680 *</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-12	<p>C08B15/00 C08B3/14 C08J5/00</p> <hr/> <p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>C08B D06M</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 novembre 2018		Lartigue, M	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

1  
EPO FORM 1503 12.99 (PUB14)

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 852196  
FR 1800201

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	<p>GUI-LING ZHAO ET AL: "Heterogeneous "Organoclick" Derivatization of Polysaccharides: Photochemical Thiol-ene Click Modification of Solid Cellulose", MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS, vol. 31, no. 8, 20 avril 2010 (2010-04-20) , pages 740-744, XP055082239, ISSN: 1022-1336, DOI: 10.1002/marc.200900764 * Résumé (premier paragraphe); page 740 * * Scheme 1; page 741 * * Thiol-ene Click Derivatization of cellulose; page 741 * * Results and discussion; page 741 - page 742 * * Scheme 2; page 742 * * Conclusion; page 743 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-5	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 novembre 2018		Lartigue, M	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			