



HAL
open science

**Procédé de synthèse d'un composé
poly-hydroxy-uréthane glycérolique et composé
poly-hydroxy-uréthane glycérolique**

Zephirin Z. Mouloungui, Laure Candy, Bassam Nohra, Jean-François Blanco,
Yann Raoul

► **To cite this version:**

Zephirin Z. Mouloungui, Laure Candy, Bassam Nohra, Jean-François Blanco, Yann Raoul. Procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique et composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique. N° de brevet: EP2991329 A1. 2013, 43 p. hal-02809971

HAL Id: hal-02809971

<https://hal.inrae.fr/hal-02809971>

Submitted on 6 Jun 2020

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

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

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 991 329

②1 N° d'enregistrement national : 12 55061

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 G 71/04 (2013.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 31.05.12.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.12.13 Bulletin 13/49.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ORGANISATION NATIONALE INTERPROFESSIONNELLE DES GRAINES ET FRUITS OLEAGINEUX ONIDOL Association loi de 1901 — FR, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE — FR et INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MOULOUNGUI ZEPHIRIN, CANDY LAURE, NOHRA BASSAM, BLANCO JEAN-FRANCOIS et RAOUL YANN.

⑦3 Titulaire(s) : ORGANISATION NATIONALE INTERPROFESSIONNELLE DES GRAINES ET FRUITS OLEAGINEUX ONIDOL Association loi de 1901, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE Société anonyme.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BARRE LAFORGUE ET ASSOCIES.

⑤4 PROCÉDE DE SYNTHÈSE D'UN COMPOSÉ POLY-HYDROXY-URETHANE GLYCÉRILIQUE ET COMPOSÉ POLY-HYDROXY-URETHANE GLYCÉRILIQUE.

⑤7 L'invention concerne un procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane (PHU) glycérlrique caractérisé en ce qu'on met en contact:

- une quantité d'au moins un ester acrylique de cyclocarbonate glycérlrique, et:

une quantité d'un premier composé organique aminé dans des conditions adaptées pour pouvoir former un composé poly-cyclo-carbonate glycérlrique, présentant au moins deux groupements cyclo-carbonates glycérlriques, par addition d'au moins un groupement aminé du premier composé organique aminé sur une double liaison éthylénique de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérlrique, puis:

- on réalise une étape de polymérisation dans laquelle on fait réagir ledit composé poly-cyclo-carbonate glycérlrique avec une quantité d'au moins un deuxième composé organique aminé comprenant au moins deux groupements aminés choisis dans le groupe formé d'un groupement amine primaire (-NH₂) et d'un groupement amine secondaire (-NH-) de façon à former le composé poly-hydroxy-uréthane glycérlrique.

FR 2 991 329 - A1



PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE D'UN COMPOSÉ POLY-HYDROXY-URÉTHANE
GLYCÉRILIQUE ET COMPOSÉ POLY-HYDROXY-URÉTHANE
GLYCÉRILIQUE

L'invention concerne un procédé de synthèse d'un composé
5 poly-hydroxy-uréthane (PHU) glycérolique -notamment d'un composé
poly-hydroxy-uréthane glycérolique de masse molaire supérieure à 20 kDa
($2 \cdot 10^4$ g/mole)-. L'invention concerne aussi un tel composé poly-hydroxy-uréthane
glycérolique et une utilisation d'un tel composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique.

Un tel procédé de synthèse trouve ses applications dans la
10 fabrication de matériaux polymères poly-hydroxy-uréthanes glycéroliques
susceptibles d'entrer dans la composition de revêtements de surface -notamment de
peintures, de laques-, d'adhésifs, de colles, d'enduits d'étanchéité, de lubrifiants, de
mousses rigides -notamment pour les matériaux d'isolation-, de mousses moulées
-notamment pour les matériaux de confort et de soutien tels que les matériaux de
15 sellerie pour l'automobile et la literie.

Un tel procédé de synthèse d'un composé
poly-hydroxy-uréthane glycérolique et un tel composé poly-hydroxy-uréthane
glycérolique trouvent aussi leurs applications comme excipient -notamment comme
stabilisateur- dans des compositions à visée cosmétique et/ou thérapeutique.

20 On connaît des procédés de fabrication de composés
polyuréthanes (PU) présentant un groupement uréthane -aussi dénommé carbamate-
de formule générale (-NH-CO-O-), dans lesquels on utilise un composé comprenant
un groupement isocyanate de formule générale (-N=C=O) -notamment du
di-isocyanate de toluène (TDI) et du di-isocyanate de diphenylméthane (MDI)-. De
25 tels procédés ne permettent pas la fabrication d'un composé poly-hydroxy-uréthane
glycérolique. En outre, les réactifs utilisés pour mettre en œuvre ces procédés sont
d'une part volatils et d'autre part toxiques pour l'homme et pour l'environnement.
De tels réactifs nécessitent aussi, pour leur fabrication, l'utilisation de formaldéhyde
et de phosgène qui sont aussi des composés volatils et toxiques pour l'homme et
30 pour l'environnement.

Par ailleurs, on connaît de N. Kihara (N. Kihara et T. Endo, (1993), *Journal of Polymer Science*, 31, 2765-2776) un procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane dans lequel on fait réagir un bis(glycidyl cyclo-carbonate) éther du bisphénol-A avec le 1,6-diaminohexane dans le DMSO à 100°C pendant 24 heures. Un tel procédé est limité à l'utilisation d'un dérivé du bisphénol-A et à l'obtention d'un composé poly-hydroxy-uréthane formé d'une chaîne principale linéaire de faible poids moléculaire et résultant de la polycondensation d'une diamine unique et d'un bis(glycidyl cyclo-carbonate) éther de bisphénol-A unique.

L'invention vise donc à proposer un procédé de synthèse adapté pour permettre l'obtention d'un composé de haute masse molaire, en particulier d'un composé de haute masse molaire qui est réticulé.

Le document Webster (Webster D.C. et Crain A.L., (2000), *Progress in Organic Coatings*, 40, 275-282) décrit un procédé de fabrication d'un polymère fonctionnel présentant des groupements cyclo-carbonates pour la fabrication d'un revêtement thermodurcissable. Dans un tel procédé, on réalise une copolymérisation par voie de radicaux libres de monomères de carbonate d'éthylène vinylique (VEC) avec, le cas échéant, du néodécanoate de vinyle ou du néononanoate de vinyle dans le mono-méthyle-éther du propylène glycol puis une attaque des groupements cyclo-carbonates par une amine. Un tel procédé est limité dans ses applications à la fabrication d'un polymère fonctionnel poly-carbonaté et à la réaction subséquente d'une amine avec ledit polymère fonctionnel poly-carbonaté.

L'invention vise à pallier les inconvénients précédemment évoqués.

L'invention vise donc à proposer un procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique dans lequel on n'utilise pas de composés isocyanates. L'invention s'inscrit donc dans le cadre du développement de nouveaux matériaux polymériques ne nécessitant pas l'utilisation de réactifs toxiques pour l'homme et pour l'environnement.

L'invention vise aussi à proposer un procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique permettant de contrôler la masse molaire du composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique ainsi que son degré de réticulation.

5 L'invention vise donc un procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique qui soit simple dans sa mise en œuvre, qui ne nécessite pas d'étape complexe de purification d'intermédiaires de synthèse et/ou du composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique obtenu et qui est adapté pour
10 pouvoir être réalisé par de simples additions simultanées ou successives des réactifs dans un réacteur unique.

L'invention vise un procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique dans lequel il est possible de maîtriser la structure dudit composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique en adaptant l'ordre
15 d'addition des réactifs de départ et de maîtriser la cinétique des réactions concurrentes.

L'invention vise un tel procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique qui est réalisé avec une sélectivité et un rendement élevés.

L'invention vise un tel procédé de synthèse d'un composé
20 poly-hydroxy-uréthane glycérolique à pression atmosphérique et qui ne nécessite pas l'utilisation d'un dispositif de maintien du milieu réactionnel sous une pression inférieure ou supérieure à la pression ambiante.

L'invention vise donc un tel procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique adapté pour pouvoir valoriser du
25 glycérol issu de ressources renouvelables.

L'invention vise donc un tel procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique dans lequel on utilise des réactifs précurseurs issus de ressources renouvelables.

L'invention vise en particulier à proposer un tel procédé de
30 synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique permettant de valoriser

les ressources renouvelables, notamment le glycérol qui est un coproduit de la transformation des huiles et des graisses animales ou végétales.

L'invention vise aussi un composé poly-hydroxy-uréthane glycérilique susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'invention. Les
5 composés poly-hydroxy-uréthanes présentent, de façon générale, un groupement hydroxyle porté par le carbone en position β par rapport au carbonyle du groupement uréthane. Un tel groupement hydroxyle est connu pour pouvoir former une liaison du type liaison hydrogène avec le groupement carbonyle et pour augmenter la résistance du groupement hydroxy-uréthane vis-à-vis de l'hydrolyse.

10 En particulier, l'invention vise un composé poly-hydroxy-uréthane glycérilique présentant à la fois une résistance à l'hydrolyse améliorée et une haute masse molaire, notamment supérieur à $2 \cdot 10^4$ g/mole.

L'invention vise donc un composé poly-hydroxy-uréthane glycérilique présentant, dans les solvants polaires et les solvants apolaires, un
15 pouvoir rhéologique compatible avec une utilisation comme additif dans des compositions adhésives, des peintures, des lubrifiants, etc.

L'invention vise aussi un tel composé poly-hydroxy-uréthane glycérilique présentant une compatibilité en solution avec les solvants polaires -notamment les solvants polaires aprotiques et les solvants polaires protiques- et
20 avec les solvants apolaires.

L'invention vise à proposer un composé poly-hydroxy-uréthane glycérilique, en particulier un composé poly-hydroxy-uréthane glycérilique de haute masse molaire, présentant des groupements fonctionnels polaires -notamment des groupements uréthanes, hydroxyles, amines et esters- et des groupes hydrophobes -en particulier des groupements aliphatiques-
25 adaptés pour conférer audit composé des propriétés amphiphiles modulables dans les solvants apolaires et dans les solvants polaires.

Pour ce faire, l'invention concerne un procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane (PHU) glycérilique -notamment d'un
30 composé PHU glycérilique de masse molaire élevée, en particulier de masse molaire supérieure à $2 \cdot 10^4$ g/mole-,

caractérisé en ce qu'on met en contact :

– une quantité d'au moins un ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique -dit EACCG par abréviation-, et :

– une quantité d'un premier composé organique aminé
5 comprenant au moins un groupement aminé choisi dans le groupe formé d'un groupement amine primaire ($-NH_2$) et d'un groupement amine secondaire ($-NH-$) :

dans des conditions adaptées pour pouvoir former un composé, dit composé poly-cyclo-carbonate glycérolique, présentant au moins deux groupements
10 cyclo-carbonates glycéroliques, par addition du au moins un groupement aminé du premier composé organique aminé sur une double liaison éthylénique de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique,

puis on réalise une étape de polymérisation dans laquelle on fait réagir ledit composé poly-cyclo-carbonate glycérolique avec une quantité d'au moins un
15 deuxième composé organique aminé comprenant au moins deux groupements aminés choisis dans le groupe formé d'un groupement amine primaire ($-NH_2$) et d'un groupement amine secondaire ($-NH-$) de façon à former le composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique.

Dans tout le texte ci-dessus ou ci-après, on désigne :

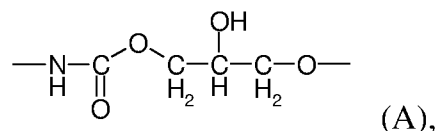
20 – par « composé organique » ou « groupement organique », un composé ou un groupement hydrocarboné comprenant éventuellement au moins un atome d'oxygène et/ou au moins un atome de phosphore :

– par groupement « glycérolique » un groupement dérivé de la molécule de glycérol et présentant au moins un groupe de trois atomes de
25 carbone linéairement liés les uns aux autres, chaque atome de carbone du groupe de trois atomes de carbone présentant une liaison avec un atome d'oxygène. On entend par groupement « mono-glycérolique » un groupement comprenant un groupe unique de trois atomes de carbone linéairement liés les uns aux autres, chaque atome de carbone du groupe de trois atomes de carbone présentant une
30 liaison avec un atome d'oxygène. On entend par groupement « poly-glycérolique » un groupement comprenant une pluralité de groupes de trois atomes de carbone

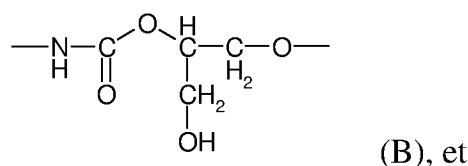
linéairement liés les uns aux autres, chaque atome de carbone de chaque groupe de trois atomes de carbone présentant une liaison avec un atome d'oxygène :

– par « composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique », un composé comprenant au moins deux groupements d'atomes choisis dans le groupe formé :

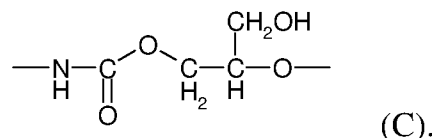
- d'un groupement d'atomes de formule générale (A) suivante :



- d'un groupement d'atomes de formule générale (B) suivante :



- d'un groupement d'atomes de formule générale (C) suivante :



Dans un procédé selon l'invention, on forme, par une réaction d'addition d'un premier composé organique aminé sur la double liaison éthylénique de l'acrylate de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique du type « Aza-Michaël », un intermédiaire de synthèse polyfonctionnel, dit composé poly-cyclo-carbonate glycérolique, adapté pour pouvoir subir une réticulation subséquente avec un deuxième composé organique aminé apte à provoquer une ouverture du cycle cyclo-carbonate glycérolique à 5 chaînons ou à 6 chaînons par la réaction d'aminolyse du groupement cyclo-carbonate glycérolique du composé poly-cyclo-carbonate glycérolique et la formation d'un groupement hydroxy-uréthane glycérolique. De cette façon, on maîtrise le degré de réticulation du composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique obtenu ainsi que ses propriétés physico-chimiques.

Dans un procédé selon l'invention, on choisit et on utilise un ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique présentant deux sites fonctionnels réactifs présentant des réactivités distinctes vis-à-vis des amines -et le cas échéant

vis-à-vis des alcools- et on forme un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique sans aucune étape de purification d'un intermédiaire de synthèse, notamment du composé poly-cyclo-carbonate glycérolique.

Les inventeurs ont observé de façon totalement surprenante et non décrite dans l'état de la technique que la mise en contact d'un ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique et d'une amine -notamment une amine secondaire- conduit à la formation préférentielle du produit d'addition de ladite amine sur la double liaison éthylénique conjuguée avec le carbonyle de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique et non pas, comme décrit dans l'état de la technique, à l'ouverture du cycle cyclo-carbonate glycérolique de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique par l'amine ou par addition de ladite amine sur le carbonyle de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique.

Les inventeurs ont en fait observé que l'addition d'un premier composé organique aminé comprenant une amine primaire ($R-NH_2$ dans laquelle R est un groupement d'atomes formé de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et éventuellement d'azote) conduit dans une première étape à une addition de ladite amine primaire sur la liaison éthylénique d'une première molécule d'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique en formant une amine secondaire du premier composé organique aminé, et que l'addition de l'amine secondaire formée sur la liaison éthylénique d'une deuxième molécule d'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique conduit à la formation d'une amine tertiaire substituée par deux groupements cyclo-carbonates glycéroliques.

Il est donc possible d'obtenir un composé polyfonctionnel porteur d'une pluralité de groupements cyclo-carbonates réactifs vis-à-vis d'un deuxième composé organique aminé.

Une telle sélectivité non connue de l'état de la technique permet donc de réaliser l'addition d'un premier composé organique aminé comprenant au moins un groupement aminé choisi dans le groupe formé d'un groupement amine primaire ($-NH_2$) et d'un groupement amine secondaire ($-NH-$) sur la double liaison ($C=C$) éthylénique du groupement acrylate sans nécessiter aucune étape préalable de protection sélective du groupement cyclo-carbonate de

l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique et de libération sélective ultérieure du groupement cyclo-carbonate protégé. Une telle sélectivité permet en fait de réaliser l'addition d'un premier composé organique aminé sensiblement -notamment exclusivement- sur la double liaison (C=C) éthylénique du groupement acrylate.

Dans un procédé selon l'invention, on réalise d'abord une mise en contact d'une quantité d'au moins un ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique, et une quantité d'un premier composé organique aminé comprenant au moins un groupement d'atomes choisis dans le groupe formé des amines primaires (-NH₂) et des amines secondaires (-NH-) de façon à permettre une réaction d'addition (dite réaction « Aza-Michaël ») du premier composé organique aminé sur la double liaison éthylénique, puis on ajoute le deuxième composé organique aminé de façon à former le composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique en formant les groupements hydroxy-uréthanes par ouverture du cycle cyclo-carbonate à 5 chainons ou à 6 chainons par la réaction d'aminolyse du groupement cyclo-carbonate glycérolique.

Dans un tel procédé, on forme donc, par une attaque nucléophile d'un premier composé organique aminé sur la double liaison éthylénique de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique (réaction « Aza-Michaël »), un composé intermédiaire, dit composé poly-cyclo-carbonate glycérolique, comprenant une pluralité de groupes réactifs cyclo-carbonates glycéroliques. En particulier, un tel composé poly-cyclo-carbonate glycérolique peut présenter autant de groupes cyclo-carbonates que le premier composé organique aminé présente de sites nucléophiles, c'est à dire deux sites nucléophiles par groupement amine primaire (-NH₂) et un site nucléophile par groupement amine secondaire (-NH-).

Ainsi, on augmente non seulement le nombre de groupements réactifs du composé poly-cyclo-carbonate glycérolique mais aussi la polarité dudit composé poly-cyclo-carbonate glycérolique et sa réactivité.

On prépare l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique à cinq chainons (4-acryloyloxyméthyl-1,3-dioxolan-2-one ou 4-[prop-2-en-1-

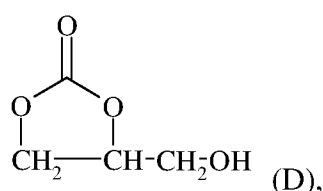
yloxy)méthyl]-1,3-dioxolan-2-one) et/ou l'ester acrylique de cyclo-carbonate
 glycénilique à six chaînons (5-acryloyloxy-1,3-dioxolan-2-one ou 4-[(2-méthyl-
 prop-2-en-1-yloxy)]-1,3-dioxolan-2-one) et/ou l'ester méthacrylique de cyclo-
 carbonate glycénilique à cinq chaînons (4-methacryloyloxyméthyl-1,3-dioxolan-2-
 5 one), et/ou l'ester méthacrylique de cyclo-carbonate glycénilique à six chaînons (5-
 methacryloyloxy-1,3-dioxolan-2-one) par un procédé connu en lui-même de
 l'homme du métier.

Par exemple, on réalise l'acylation du composé
 cyclo-carbonate glycénilique par traitement du composé cyclo-carbonate
 10 glycénilique par le chlorure d'acryloyle. On réalise cette acylation du composé
 cyclo-carbonate glycénilique à cinq chaînons (4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolan-2-one)
 ou à six chaînons (5 hydroxy-1,3-dioxolan-2-one) par le chlorure d'acryloyle dans
 le dichlorométhane à une température comprise entre 0°C et 25°C en présence de
 triéthylamine avec un rendement de l'ordre de 70%. De façon similaire, on réalise
 15 une telle acylation d'un composé cyclo-carbonate glycénilique par le chlorure de
 méthacryloyle.

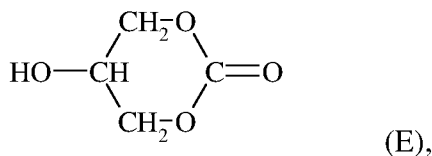
Il est aussi possible de réaliser une estérification du composé
 cyclo-carbonate glycénilique par l'acide acrylique catalysée par un acide (par
 exemple par un acide de Lewis, par un acide de Bronsted), ou par une base (par
 20 exemple par une résine anionique, par une amine aromatique -notamment la
 4-(diméthylamino)-pyridine (DMAP)-.

Il est aussi possible de réaliser une trans-estérification de
 l'acrylate de méthyle ou du méthacrylate de méthyle par le composé cyclo-
 carbonate glycénilique.

25 Pour permettre la mise en œuvre d'un procédé selon
 l'invention, on choisit ou on forme préalablement un composé cyclo-carbonate
 glycénilique à cinq chaînons (4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolan-2-one) de formule (D)
 ci-après :



ou un composé cyclo-carbonate glycérolique à six chaînons (5-hydroxy-1,3-dioxolan-2-one) de formule (E) ci-après :



par tout procédé connu en lui-même de l'homme du métier.

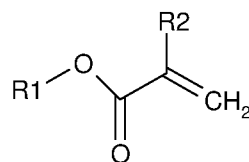
5 Par exemple, pour permettre la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention, il est possible de former le cyclo-carbonate glycérolique par un traitement de carbonylation catalytique du glycérol par de l'urée à une température comprise entre 90°C et 220°C en présence d'un catalyseur solide comme décrit dans FR 2 778 182. On utilise par exemple du glycérol issu des activités de l'industrie
10 oléochimique visant à transformer les huiles -notamment les huiles végétales- et les graisses en acides gras, en savons et alcools gras présentant des propriétés tensioactives et en esters méthyliques ou éthyliques pour les biocarburants.

On prépare un tel composé cyclo-carbonate glycérolique selon un procédé décrit dans le document FR 2 733 232, par trans-estérification -aussi
15 nommée trans-carbonatation- catalytique du glycérol à partir d'un carbonate organique cyclique, en particulier à partir de carbonate d'éthylène ou de propylène. Un tel procédé permet la valorisation de glycérol d'origine végétale.

Pour permettre la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention, il est possible de former le cyclo-carbonate glycérolique par réaction de
20 trans-estérification d'un triglycéride -notamment d'une huile naturelle d'origine végétale- avec du diméthyle carbonate en présence de méthylate de sodium à une température supérieure à 100°C et pression supérieure à la pression atmosphérique.

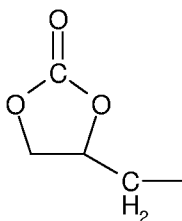
Dans un procédé selon l'invention, on obtient une densification des groupements uréthane, hydroxyle, ester et amine par deux
25 réactions successives -la première réaction étant du type réaction « Aza-Michaël » et la deuxième réaction étant une réaction d'aminolyse d'un cyclo-carbonate- sans utiliser un tiers corps d'amorçage de la réticulation tel qu'employé dans les réactions de polymérisation radicalaire.

Avantageusement et selon l'invention, chaque ester acrylique
30 de cyclo-carbonate glycérolique est de formule générale (F) suivante :



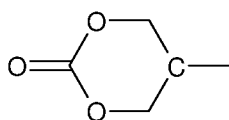
(F), dans lequel :

- R1 est choisi dans le groupe formé :
 - du radical cyclo-carbonate glycérolique à cinq chaînons de formule générale (G) suivante ;



(G),

- du radical cyclo-carbonate glycérolique à six chaînons de formule générale (H) suivante ;

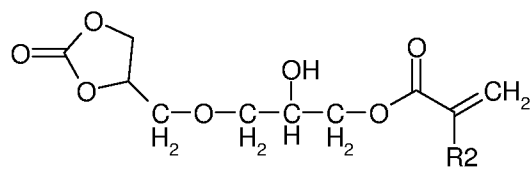


(H), et ;

- des radicaux cyclo-carbonates poly-glycéroliques à cinq chaînons ou à six chaînons, -notamment des radicaux α,α -diglycérols cyclo-carbonates à cinq chaînons ou à six chaînons, des radicaux α,β -diglycérols cyclo-carbonates à cinq chaînons ou à six chaînons et des radicaux β,β -diglycérols cyclo-carbonates à cinq chaînons ou à six chaînons- ;
- R2 est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle.

On choisit l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique dans le groupe formé des esters acryliques de cyclo-carbonates glycéroliques à cinq chaînons, des esters acryliques de cyclo-carbonates glycéroliques à six chaînons, des esters méthacryliques de cyclo-carbonates glycéroliques à cinq chaînons, des esters méthacryliques de cyclo-carbonates glycéroliques à six chaînons et des esters acryliques ou méthacryliques de cyclo-carbonate(s) poly-glycéroliques présentant au moins deux groupements glycérol liés entre eux par au moins une liaison éther.

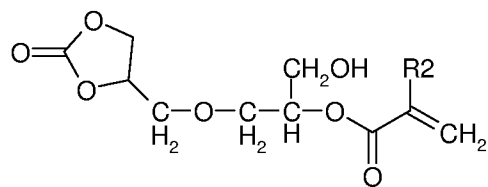
L'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérielique peut être un ester acrylique de cyclo-carbonate α,α -diglycérielique à cinq chaînons de formule générale (P1) suivante :



, (P1) dans lequel

- 5 R2 est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle.

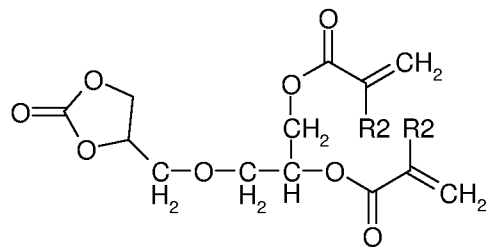
L'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérielique peut être un ester acrylique de cyclo-carbonate α,α -diglycérielique à cinq chaînons de formule générale (P2) suivante :



, (P2) dans lequel R2 est

- 10 choisi dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle.

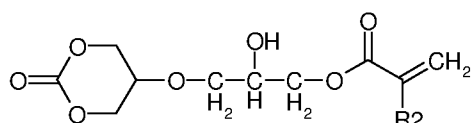
L'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérielique peut être un ester acrylique de cyclo-carbonate α,α -diglycérielique à cinq chaînons de formule générale (P3) suivante :



, (P3) dans lequel

- 15 chacun des groupes R2 est choisi indépendamment l'un de l'autre dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle.

L'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérielique peut être un ester acrylique de cyclo-carbonate α,β -diglycérielique à six chaînons de formule générale (Q1) suivante :

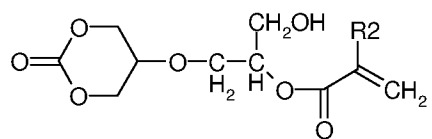


, (Q1) dans

20

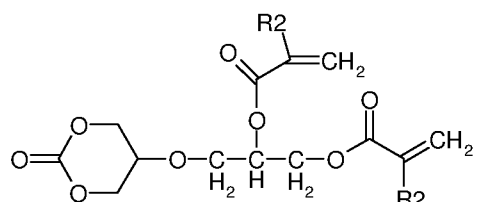
lequel R2 est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle.

L'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérielique peut être un ester acrylique de cyclo-carbonate α,β -diglycérielique à six chaînons de formule générale (Q2) suivante :



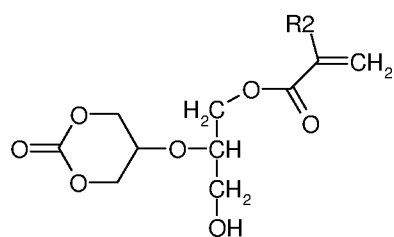
5 , (Q2) dans lequel R2 est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle.

L'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérielique peut être un ester acrylique de cyclo-carbonate α,β -diglycérielique à six chaînons de formule générale (Q3) suivante :



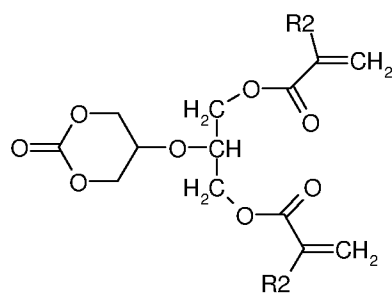
10 , (Q3) dans lequel chacun des groupes R2 est choisi indépendamment l'un de l'autre dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle.

L'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérielique peut être un ester acrylique de cyclo-carbonate β,β -diglycérielique à six chaînons de formule générale (S1) suivante :



15 , (S1) dans lequel R2 est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle.

L'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérielique peut être un ester acrylique de cyclo-carbonate β,β -diglycérielique à six chaînons de formule générale (S2) suivante :



groupes R2 est choisi indépendamment l'un de l'autre dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle.

De tels groupements poly-glycéryliques sont adaptés pour
 5 pouvoir introduire des groupements espaceurs glycéryliques porteurs de la fonction acrylique sur un hydroxyle primaire, sur un hydroxyle secondaire, ou sur les hydroxyles primaire(s) et secondaire(s).

Avantageusement et selon l'invention, le premier composé organique aminé est un composé amino-hydrocarboné. Un tel composé
 10 amino-hydrocarboné est constitué exclusivement d'atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et d'atomes d'azote. Il peut s'agir d'une amine aliphatique -notamment d'une monoamine primaire aliphatique-, d'une amine aromatique, d'une polyalkylène-amine.

Avantageusement, on choisit le premier composé organique
 15 aminé dans le groupe formé :

- des monoamines primaires et des monoamines secondaires, notamment des monoamines primaires ou des monoamines secondaires à chaîne linéaire, à chaîne ramifiée, à chaîne cyclique, à chaîne saturée ou instaurée et comportant de 1 à 20 atomes de carbone, notamment la butylamine,
 20 l'hexylamine et la cyclohexylamine ;

- des monoamines primaires et des monoamines secondaires, notamment des monoamines primaires ou des monoamines secondaires à chaîne linéaire, à chaîne ramifiée, à chaîne cyclique, à chaîne saturée ou instaurée et comportant de 1 à 20 atomes de carbone, notamment la butylamine,
 25 l'hexylamine et la cyclohexylamine et comportant :

- au moins un groupement ionique notamment choisi dans le groupe formé d'un carboxylate, d'un carbonate, d'un sulfonate, d'un phosphate, d'un phosphonate, d'un ammonium quaternaire, et/ou ;
- au moins une fonction choisie dans le groupe formé d'un hydroxyle (-OH), d'un thiol (-SH) et d'un éther ;

5

– des polyéthermonoamines -notamment les amines à chaîne polymérique du type oxyde d'alkylène (par exemple un oxyde d'éthylène, unoxyde de propylène, un oxyde de butylène, un oxyde de tétraméthylène) pouvant comporter au moins un groupement ionique -notamment choisi dans le groupe formé d'un carboxylate, d'un carbonate, d'un sulfonate, d'un phosphate, d'un phosphonate, d'un ammonium quaternaire- et/ou au moins une fonction choisie dans le groupe formé d'un hydroxyle (-OH), d'un thiol (-SH) et d'un éther.

10

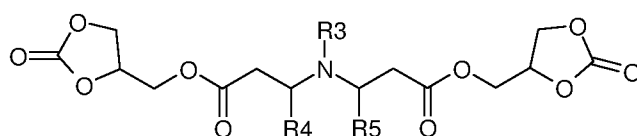
Avantageusement, dans une première variante d'un procédé selon l'invention, le premier composé organique aminé est un composé organique hydrocarboné mono-aminé de formule générale R_3-NH_2 dans laquelle R_3 est un groupement hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 22 atomes de carbone -notamment un groupement n-butyle $-(CH_2)_3-CH_3-$.

15

Dans cette première variante d'un procédé selon l'invention, on forme :

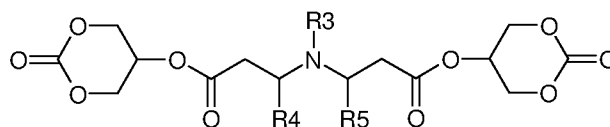
20

- un composé poly-cyclo-carbonate glycérolique de formule (J) suivante :



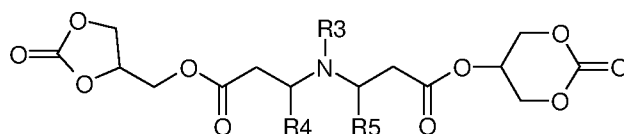
(J), et/ou

- un composé poly-cyclo-carbonate glycérolique de formule (K) suivante :



(K), et/ou

- un composé poly-cyclo-carbonate de formule (L) suivante :

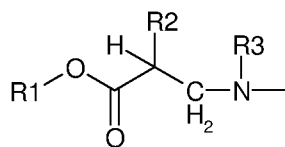


25

(L), dans lesquels

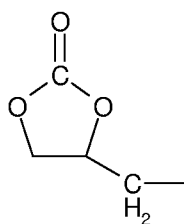
- R3 est un groupement hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 22 atomes de carbone -notamment un groupement n-butyle $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3-$,
- R4 et R5 sont choisis indépendamment l'un de l'autre dans le groupe formé d'un H et d'un méthyle $(-\text{CH}_3)$.

Avantageusement, dans un procédé selon l'invention, on forme d'abord un composé poly-cyclo-carbonate glycérolique présentant au moins deux motifs chimiques de formule (M) suivante :



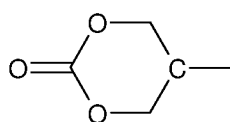
(M) dans lequel :

- R1 est choisi dans le groupe formé :
 - du radical cyclo-carbonate glycérolique à cinq chaînons de formule générale (G) suivante ;



(G),

- du radical cyclo-carbonate glycérolique à six chaînons de formule générale (H) suivante ;



(H), et ;

- des radicaux cyclo-carbonates poly-glycéroliques à cinq chaînons ou à six chaînons -notamment des radicaux α,α -diglycérols cyclo-carbonates à cinq chaînons ou à six chaînons, des radicaux α,β -diglycérols cyclo-carbonates à cinq chaînons ou à six chaînons et des radicaux β,β -diglycérols cyclo-carbonates à cinq chaînons ou à six chaînons-;
- R2 est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle

- R3 est un groupement hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 22 atomes de carbone -notamment un groupement n-butyle $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3-$.

Avantageusement, on choisit le premier composé organique aminé dans le groupe formé des amines aliphatiques.

Avantageusement et selon l'invention, on choisit le premier composé organique aminé dans le groupe formé :

- du 1,2-diaminoéthane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$,
- du 1,4-diaminobutane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-NH}_2$,
- du 1,6-diaminohexane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_2$,
- du 1,8-diaminooctane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_8\text{-NH}_2$,
- du 1,12-diaminododecane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_{12}\text{-NH}_2$,
- du 1,16-diaminohexadecane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_{16}\text{-NH}_2$,
- de la N,N' diéthyl-éthylènediamine de formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH-C}_2\text{H}_5$,
- de la diéthylènetriamine de formule $(\text{NH}_2\text{-[CH}_2)_2\text{-NH-[CH}_2)_2\text{-NH}_2)$,
- de la triéthylène tétramine de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$,
- de la pentaéthylènehexamine de formule $(\text{NH}_2\text{-[CH}_2)_2\text{-NH-[CH}_2)_2\text{-NH-[CH}_2)_2\text{-NH-[CH}_2)_2\text{-NH-[CH}_2)_2\text{-NH}_2)$ et,
- de la tris(2-aminoéthyl)amine de formule $\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2]_3$.

Avantageusement, on choisit le premier composé organique aminé dans le groupe formé des amines aromatiques. Avantageusement, on choisit le premier composé organique aminé dans le groupe formé de la benzylamine $(\text{Ar-CH}_2\text{-NH}_2)$, de la 1,2-benzendiamine $(\text{NH}_2\text{-Ar-NH}_2)$, de la 1,3-benzendiamine $(\text{NH}_2\text{-Ar-NH}_2)$, de la 1,4-benzendiamine $(\text{NH}_2\text{-Ar-NH}_2)$, de la 1,2-benzendimethanamine $(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-Ar-CH}_2\text{-NH}_2)$, de la 1,3-benzendimethanamine $(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-Ar-CH}_2\text{-NH}_2)$, de la 1,4-benzendimethanamine $(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-Ar-CH}_2\text{-$

NH₂), de la 2-aminobenzylamine (NH₂-Ar-CH₂-NH₂), de la N-benzylethylenediamine (Ar-CH₂-NH-(CH₂)₂-NH₂), de la biphényldiamine (NH₂-Ar-Ar-NH₂) et de la 4,4'-oxydianiline (NH₂-Ar-O-Ar-NH₂) dans lesquels le groupement Ar est un groupement phényle.

5 Avantageusement, on choisit le premier composé organique aminé dans le groupe formé des amino-alcools, des amino-alcool éthers, des amino-acides, des amino-esters et des amino-phosphates.

Avantageusement, on choisit le deuxième composé organique aminé dans le groupe formé :

10 – des diamines aliphatiques et de diamines cycloaliphatiques -notamment la bis(aminopropyl) pipérazine (commercialisée par Hunstman), les diamines aliphatiques ou cycloaliphatiques connues en tant que précurseurs de di-isocyanates telles que l'hexaméthylène diamine (HMDA), l'isophorone diamine (IPDA), le bis-(4,4'-aminocyclohexyl)méthane (Hi₂MDA), la

15 tricyclodécane diamine (ou 3(4),8(9)-bis-(aminométhyl)tricyclo[5.2.1.10]décane commercialisée par Celanese), la 2 méthylpentane-1 ,5-diamine ;

– des diamines aromatiques, connues généralement en tant que précurseurs de di-isocyanates, par exemple la toluène diamine ;

– les diamines à fonction(s) ionique(s), telles que par

20 exemple la lysine et ses sels, notamment ses sels alcalins, en particulier de sodium, ou d'ammonium quaternaire ;

– des oligomères et des polymères comprenant au moins deux fonctions aminées, le squelette du polymère pouvant être indifféremment un polyamide, un polyéther, un polyester, un polyuréthane ou des copolymères de

25 ceux-ci.

Avantageusement, on choisit le deuxième composé organique aminé dans le groupe formé des amines aliphatiques.

Avantageusement et selon l'invention, le deuxième composé organique aminé est un composé amino-hydrocarboné. Un tel composé

30 amino-hydrocarboné est constitué exclusivement d'atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et d'atomes d'azote.

Avantageusement, on choisit le deuxième composé organique aminé dans le groupe formé des amino-alcools, des amino-alcool éthers, des amino-acides, des amino-esters et des amino-phosphates.

Avantageusement, on choisit le deuxième composé organique aminé dans le groupe formé des amines aromatiques. Avantageusement, on choisit le premier composé organique aminé dans le groupe formé de la benzylamine (Ar-CH₂-NH₂), de la 1,2-benzendiamine (NH₂-Ar-NH₂), de la 1,3-benzendiamine (NH₂-Ar-NH₂), de la 1,4-benzendiamine (NH₂-Ar-NH₂), de la 1,2-benzendimethanamine (NH₂-CH₂-Ar-CH₂-NH₂), de la 1,3-benzendimethanamine (NH₂-CH₂-Ar-CH₂-NH₂), de la 1,4-benzendimethanamine (NH₂-CH₂-Ar-CH₂-NH₂), de la 2-aminobenzylamine (NH₂-Ar-CH₂-NH₂), de la N-benzylethylenediamine (Ar-CH₂-NH-(CH₂)₂-NH₂), de la biphényldiamine (NH₂-Ar-Ar-NH₂) et de la 4,4'-oxydianiline (NH₂-Ar-O-Ar-NH₂) dans lesquels le groupement Ar est un groupement phényle.

Avantageusement et selon l'invention, on met en contact la quantité du(des) ester(s) acrylique(s) de cyclo-carbonate(s) glycérolique(s) et la quantité de premier composé organique aminé à une température comprise entre la température ambiante -notamment 20°C, préférentiellement 30°C- et 120°C de façon à former le composé poly-cyclo-carbonate glycérolique. Avantageusement, on forme le composé poly-cyclo-carbonate glycérolique à température ambiante, c'est-à-dire sans utiliser de moyen spécifique de chauffage et/ou de refroidissement du mélange de réaction. Avantageusement, on met en contact la quantité du(des) ester(s) acrylique(s) de cyclo-carbonate(s) glycérolique(s) et la quantité de premier composé organique aminé à une température comprise entre la température ambiante et 90°C.

Avantageusement, le procédé de synthèse du composé poly-hydroxy-uréthane selon l'invention est un procédé de synthèse monotope (dite aussi « synthèse en une seule étape », ou synthèse « one pot » en anglais).

Avantageusement en variante et selon l'invention, on réalise successivement l'addition de la quantité du premier composé organique aminé puis l'addition de la quantité du deuxième composé organique aminé dans un même

réacteur de synthèse. Il est possible de réaliser l'addition de la quantité du premier composé organique aminé puis l'addition de la quantité du deuxième composé organique aminé en ménageant un délai entre les deux étapes d'addition. Mais il est aussi possible de réaliser l'addition de la quantité du premier composé organique aminé puis l'addition de la quantité du deuxième composé organique aminé immédiatement après la fin de l'étape d'addition de la quantité du premier composé organique aminé.

Avantageusement en variante et selon l'invention, on réalise l'addition de la quantité du premier composé organique aminé et l'addition de la quantité du deuxième composé organique aminé simultanément dans un même réacteur de synthèse.

Avantageusement et en variante selon l'invention, on réalise la synthèse du composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique sans addition volontaire d'un composé solvant autre que l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique, le premier composé organique aminé et le deuxième composé organique aminé.

Avantageusement et selon une variante de l'invention, on prépare une solution de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique dans un milieu solvant choisi dans le groupe formé des dialcyle-carbonates et de leurs mélanges. On ajoute ensuite dans la solution de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique dans un milieu solvant le premier composé organique aminé, puis le deuxième composé organique aminé.

Dans une telle variante d'un procédé selon l'invention, le dialcyle carbonate permet la régénération de groupements cyclo-carbonates -notamment de groupement cyclo-carbonates glycéroliques- à partir de groupements hydroxyles libres de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique ou du composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique formé.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise la synthèse du poly-hydroxy-uréthane glycérolique en l'absence de système catalytique.

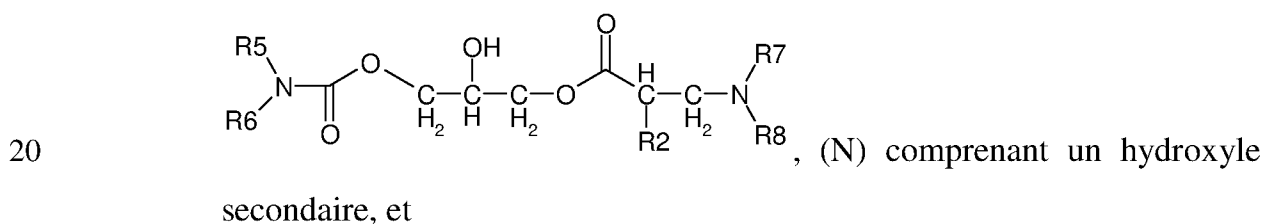
Avantageusement et selon l'invention, on réalise la synthèse du composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique sous agitation mécanique dans un réacteur adapté pour pouvoir permettre l'introduction de la quantité d'ester

acrylique de cyclo-carbonate glycérolique, de la quantité du premier composé organique aminé, de la quantité du deuxième composé organique aminé et, le cas échéant le composé solvant, et pour pouvoir permettre un soutirage d'une suspension du composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique formé dans un milieu liquide contenant le premier composé organique aminé, le deuxième composé organique aminé, et une séparation dudit composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique et du milieu liquide et un recyclage dudit milieu liquide dans le réacteur.

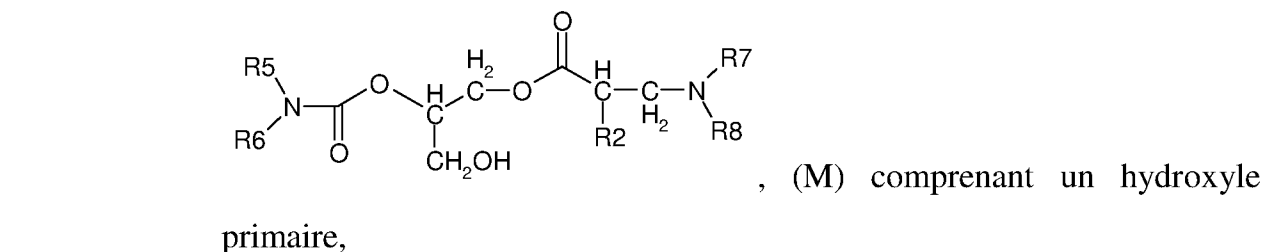
Avantageusement et selon l'invention, on réalise la synthèse du composé poly-cyclo-carbonate à une température prédéterminée inférieure à chacune des températures d'ébullition de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique, du premier composé organique aminé et du deuxième composé organique aminé. De cette façon, on limite la décomposition spontanée de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique et sa disparition spontanée avant l'addition du deuxième composé organique aminé.

L'invention concerne aussi un nouveau composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique présentant au moins un groupement choisi dans le groupe formé de :

- un groupement de structure générale (N) suivante :

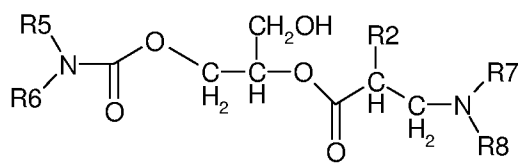


- un groupement de structure générale (M) suivante :



- un groupement de structure générale (O) suivante :

25



, (O) comprenant un hydroxyle primaire,

et dans lesquels,

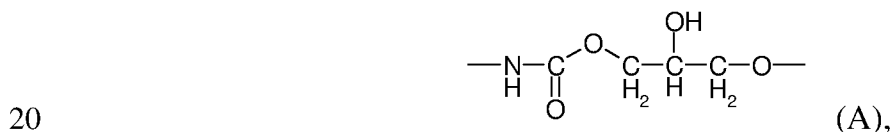
- R2 est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupement méthyle, et
- R5, R6, R7 et R8 sont choisis indépendamment les uns des autres dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un substituant organique formé de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

Les groupements hydroxyles primaires et les groupements hydroxyles secondaires du composé-poly-hydroxy-uréthane glycéric selon l'invention sont responsables de liaisons hydrogène qui améliorent les propriétés chimiques et mécaniques des composés obtenus, en particulier leur résistance à l'hydrolyse.

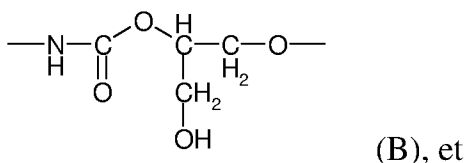
L'invention concerne aussi un composé poly-hydroxy-uréthane glycéric obtenu par un procédé selon l'invention.

Avantageusement, le composé poly-hydroxy-uréthane glycéric selon l'invention comprend aussi au moins deux groupements hydroxy-uréthane choisis dans le groupe formé :

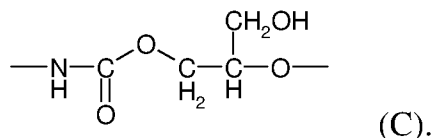
- o d'un groupement d'atomes de formule générale (A) suivante :



- o d'un groupement d'atomes de formule générale (B) suivante :



- o d'un groupement d'atomes de formule générale (C) suivante :



dans lesquels les fonctions hydroxyles (-OH) libres du groupement hydroxy-uréthane glycérolique de formule générale (B) et (C) sont des fonctions hydroxyles primaires et les fonctions hydroxyles (-OH) libres du groupement hydroxy-uréthane glycérolique de formule générale (A) sont des fonctions hydroxyles secondaires.

5 Avantageusement et selon l'invention, le composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique présente une masse molaire supérieure à $2 \cdot 10^4$ g/mole. Avantageusement, le composé poly-hydroxy-uréthane présente une masse molaire supérieure à $5 \cdot 10^4$ g/mole, notamment une masse molaire supérieure à $10 \cdot 10^4$ g/mole.

10 Avantageusement et selon l'invention, le composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique se présente sous la forme d'un matériau en forme de mousse, en forme de résine rigide ou de granules solides.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un composé poly-hydroxy-uréthane et un composé poly-hydroxy-uréthane caractérisés en combinaison par tout ou partie des caractéristiques mentionnées
15 ci-dessus ou ci-après.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante et notamment des exemples, donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs de modes de réalisation
20 particuliers de l'invention et dans lesquels :

- la figure 1 est une représentation graphique de l'évolution des réactions d'addition de la n-butylamine sur la double liaison éthylénique de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique et sur le groupement cyclo-carbonate de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique ;

25 - la figure 2 est une représentation graphique de la cinétique de disparition de la double liaison ($C=CH_2$) de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique par addition de n-butylamine ou de n-octylamine.

EXEMPLE 1 – Réaction d'addition d'une amine primaire (n-butylamine) sur l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique.

30 Dans une pluralité de réacteurs, on place 5 g ($2,9 \cdot 10^{-2}$ moles) d'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique (EACCG) que l'on chauffe

jusqu'à la température de 50°C sous agitation mécanique. On ajoute ensuite dans chacun des réacteurs une quantité de n-butylamine ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$) de façon que le rapport stœchiométrique initial entre le groupement amine primaire de la n-butylamine et la double liaison (C=C) de l'EACCG soit compris entre 0 (absence de n-butylamine) et 3,2. Après une heure de réaction, on effectue un prélèvement que l'on analyse par la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF). On relève sur le spectre IR, pour chaque prélèvement correspondant à une quantité ($Q_{\text{n-butylamine}}$) de n-butylamine, le pourcentage de transmission correspondant à :

– la bande de vibration du groupement carbonyle (C=O) du groupement cyclo-carbonate de l'EACCG à la fréquence de 1800 cm^{-1} et le pourcentage de transmission ($\%T_{1800\text{ cm}^{-1}}$) correspondant ;

– la bande de vibration du groupement alcène (C=CH₂) de l'EACCG à 1640 cm^{-1} et le pourcentage de transmission ($\%T_{1640\text{ cm}^{-1}}$) correspondant, et ;

– la bande de vibration du groupement carbonyle (C=O) de l'ester acrylique de l'EACCG à 1730 cm^{-1} et le pourcentage de transmission ($\%T_{1730\text{ cm}^{-1}}$) correspondant.

On calcule, à partir des valeurs mesurées sur chacun des spectres infra-rouge obtenus pour chacune des quantités de n-butylamine ajoutées, le rapport du pourcentage de transmission à 1640 cm^{-1} du groupement alcène et du pourcentage de transmission à 1730 cm^{-1} du groupement ester acrylique de l'EACCG et on divise ce rapport par la valeur de ce même rapport mesuré en absence de n-butylamine. On obtient une valeur de rapport normalisé ($RN_{(\text{C}=\text{C})}$) comprise entre 0 et 100% et traduisant la disparition de la double liaison éthylénique de l'EACCG.

On calcule aussi, à partir des valeurs mesurées sur chacun des spectres infra-rouge obtenus pour chacune des quantités de n-butylamine ajoutées, le rapport du pourcentage de transmission à 1800 cm^{-1} du groupement carbonyle (C=O) du cyclo-carbonate et du pourcentage de transmission à 1730 cm^{-1} du groupement ester acrylique de l'EACCG et on divise ce rapport par la valeur de ce même rapport mesuré en absence de n-butylamine. On obtient une valeur de rapport

normalisé ($RN_{(\text{Cyclo-carbonate})}$) comprise entre 0 et 100% et traduisant la disparition du groupement cyclo-carbonate.

Les résultats sont représentés en figure 1. De façon totalement surprenante, les inventeurs ont observé que le rapport normalisé $RN_{(\text{C}=\text{C})}$ (●) passe d'une valeur de 100% en absence de n-butylamine à une valeur sensiblement nulle pour une quantité stœchiométrique de n-butylamine par rapport à l'EACCG.

En parallèle, le rapport normalisé ($RN_{(\text{Cyclo-carbonate})}$) (○) reste à une valeur élevée et supérieure à 90% jusqu'à une valeur de n-butylamine ajoutée correspondant à une quantité stœchiométrique de n-butylamine par rapport à l'EACCG.

De cette façon, les inventeurs ont mis en évidence que le traitement de l'EACCG par une quantité stœchiométrique de n-butylamine permet à une addition sélective de la n-butylamine sur le groupement éthylénique de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique.

Pour des valeurs du rapport molaire d'EACCG / n-butylamine croissantes et supérieures à 1, la valeur $RN_{(\text{Cyclo-carbonate})}$ décroît et la fonction carbonyle du cyclo-carbonate glycérolique de l'EACCG disparaît. Cette disparition est sensiblement complète pour des valeurs du rapport molaire d'EACCG / n-butylamine supérieures à 2,8.

EXEMPLE 2 - Réaction d'addition du type « Aza-Michaël » d'une mono-amine primaire (n-butylamine [$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$] ou n-octylamine [$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2$]) sur la double liaison ($\text{C}=\text{CH}_2$) de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique.

Dans un réacteur en verre, on forme un milieu réactionnel comprenant 5 g ($2,9 \cdot 10^{-2}$ mole) d'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique (EACCG) une quantité équimoléculaire de mono-amine (n-butylamine ou n-octylamine). On porte et on maintient le milieu réactionnel à la température de 50°C sous agitation mécanique (400 rpm) pendant une durée de 4 heures. On réalise la réaction d'addition (« Aza-Michaël ») de la mono-amine sur la liaison éthylénique de l'EACCG sans addition volontaire d'un solvant et à la pression atmosphérique.

On réalise un suivi de la réaction par spectroscopie par RMN du proton à 300 MHz dans CDCl_3 . On calcule un taux (T_{ACG}) de conversion du groupement alcène ($\text{C}=\text{CH}_2$) de l'EACCG en fonction du temps de réaction selon la formule suivante :

5
$$T_{\text{ACG}} = (I_1/2)/(I_1/2 + I_2/3)*100, \text{ dans laquelle :}$$

- I_1 est la valeur de l'intégrale des signaux des deux protons éthyléniques ($\text{C}=\text{CH}_2$) de l'EACCG entre 5,9 et 6,5 ppm, et

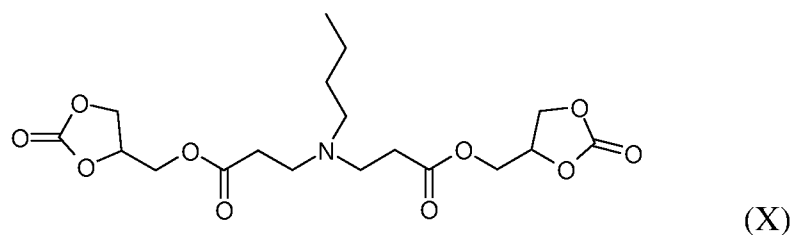
- I_2 est la valeur de l'intégrale des signaux des trois protons du méthyle terminal de l'amine.

10 L'évolution du taux (T_{ACG}) de conversion du groupement alcène ($\text{C}=\text{CH}_2$) de l'EACCG en fonction du temps de réaction est représentée en figure 2. La réaction d'addition de la n-butylamine (\blacklozenge) et de la n-octylamine (\square) sur le groupement alcène ($\text{C}=\text{CH}_2$) de l'EACCG est complète au bout de 30 minutes.

EXEMPLE 3 - Réaction d'addition du type « Aza-Michaël »
15 d'une amine primaire (n-butylamine [$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$]) sur l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique (EACCG) – Effet de la température.

Dans un réacteur en verre, on forme un milieu réactionnel comprenant un équivalent molaire de n-butylamine et deux équivalents molaires d'EACCG que l'on porte à la température de 50°C sous agitation mécanique
20 (300 rpm (rotation par minutes)) pendant une durée de 4 heures. On réalise la réaction d'addition (« Aza-Michaël ») de la n-butylamine sur la liaison éthylénique de l'EACCG sans addition volontaire d'un solvant. On observe par analyse en IRTF un signal résiduel à 1640cm^{-1} caractéristique de la double liaison ($\text{C}=\text{CH}_2$) de l'EACCG. Le taux de conversion (T_{ACG}) de la double liaison ($\text{C}=\text{CH}_2$) de l'EACCG
25 est de 54% après 4 heures de réaction.

L'analyse du milieu réactionnel par spectrométrie de masse montre la présence d'un ion moléculaire à m/z 417. La formule (X) de ce composé est donnée ci-après :



A titre de comparaison, on réalise la même réaction aux températures de 70°C et 110°C. Les valeurs du taux de conversion de la double liaison (C=CH₂) de l'EACCG en excès par rapport à la n-butylamine sont données

5 au tableau 1 ci-après :

| n-butylamine, équivalent | ACG, équivalent | Température, °C | T _{ACG} , % |
|--------------------------|-----------------|-----------------|----------------------|
| 1 | 2 | 50 | 54 |
| 1 | 2 | 70 | 62 |
| 1 | 2 | 110 | 93 |

Tableau 1

Aux températures de 70°C et 110°C, 1 mole de n-butylamine permet la transformation de 1,9 moles de double liaison (C=CH₂) de l'EACCG. L'analyse par IRTF du milieu réactionnel obtenu à 110°C démontre la disparition du signal à 1640cm⁻¹ traduisant la disparition de la double liaison (C=CH₂) de l'EACCG. En outre, cette même analyse par IRTF montre la disparition de la bande de déformation NH à 3400 cm⁻¹ caractéristique des amines secondaires et sa transformation en amine tertiaire.

L'exemple 3 démontre l'attaque de l'amine primaire de la n-butylamine sur une première double liaison (C=CH₂) d'une première molécule d'EACCG et la formation d'une amine secondaire, et l'attaque subséquente de ladite amine secondaire formée sur une deuxième double liaison (C=CH₂) d'une deuxième molécule d'EACCG. Il en résulte un composé poly-cyclo-carbonate glycérolique polyfonctionnel présentant au moins deux groupements cyclo-carbonates glycéroliques.

EXEMPLE 4 – Influence du diméthyle carbonate (DMC) à titre de solvant sur la réaction d'addition du type « Aza-Michael ».

On réalise une synthèse telle que décrite à l'exemple 3 sous pression atmosphérique et à une température de 70°C dans 20 mL de DMC. Le rapport molaire de l'EACCG (5g, $2,9 \cdot 10^{-2}$ mole) sur la (n-butylamine ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$)) est de 2. La disparition de la double liaison ($\text{C}=\text{CH}_2$) de l'EACCG est totale
5 au bout de 2 heures, alors que cette disparition n'était que de 62% à 70°C en l'absence de DMC. Le DMC constitue donc un solvant de choix apte à stimuler l'addition de la n-butylamine sur la double liaison ($\text{C}=\text{CH}_2$) de l'EACCG. Le DMC est en outre un solvant compatible avec les composés EACCG et avec les intermédiaires poly-cyclo-carbonate glycéroliques. Enfin, le DMC est un composé
10 qui est recyclable en regard de sa température d'ébullition (90°C à pression atmosphérique), qui ne présente qu'une faible toxicité vis-à-vis de la souris.

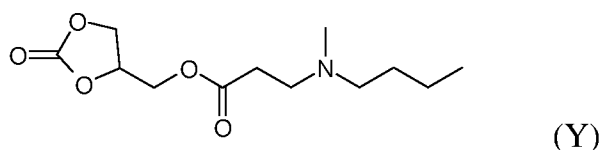
EXEMPLE 5 – Aminolyse du composé poly-cyclo-carbonate glycérolique de formule (X) ci-dessus par la n-butylamine.

On réalise un traitement, dit aminolyse, du composé
15 poly-cyclo-carbonate glycérolique de formule (X) dans lequel on mélange un équivalent du composé de formule (X) et deux équivalents de n-butylamine. On place le mélange obtenu sous agitation mécanique (400 rpm), à pression atmosphérique et à la température de 50°C pendant 3 heures. On réalise la réaction d'aminolyse du poly-cyclo-carbonate glycérolique de formule (X) sans addition de
20 solvant. L'analyse du milieu réactionnel par IRTF montre la disparition du signal du groupement carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) du cyclo-carbonate à la fréquence de 1800 cm^{-1} et l'apparition d'une bande de transition carbonyle à 1706 cm^{-1} correspondant au carbonyle du motif hydroxy-uréthane.

EXEMPLE 6 – Réaction d'addition d'une amine secondaire
25 (N-méthylbutylamine) sur l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique (EACCG).

On réalise un mélange stœchiométrique d'EACCG et de N-méthylbutylamine ($\text{CH}_3\text{-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$) que l'on place sous agitation mécanique (400 rpm) à la température de 50°C et sous pression atmosphérique pendant 1
30 heure. On réalise la réaction sans addition de solvant. Par analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS),

on observe la formation d'un ion moléculaire de valeur m/z 259 de formule (Y) ci-après :



et sans ouverture du groupement cyclo-carbonate de l'EACCG. Les inventeurs démontrent ainsi la sélectivité de la réaction d'addition des amines -en particulier des amines secondaires- sur la double liaison (C=CH₂) de l'EACCG en regard de l'addition de ces mêmes amines sur le cyclo-carbonate de l'EACCG.

La réaction d'addition du type « Aza-Michaël » sur la double liaison (C=CH₂) de l'EACCG est une réaction exothermique rapide même en l'absence de solvant additionnel et à température comprise entre 50°C et 110°C. Cette réaction d'addition du type « Aza-Michaël » est en tout état de cause plus rapide que la réaction, dite réaction d'aminolyse, d'ouverture du cycle cyclo-carbonate par addition de l'amine sur le cycle cyclo-carbonate glycérolique avec formation d'une liaison hydroxy-uréthane glycérolique. En outre, la vitesse de réaction d'une amine secondaire sur le cycle cyclo-carbonate de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique est inférieure à la vitesse de réaction d'une amine primaire sur le cycle cyclo-carbonate du cyclo-carbonate glycérolique. La vitesse de réaction d'une amine secondaire sur le cycle cyclo-carbonate de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle de l'amine augmente.

EXEMPLE 7 – Synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique par un procédé en deux étapes selon l'invention.

Dans un réacteur en verre de 100 mL, on place sous agitation mécanique (500 rotations par minutes) 2 équivalents d'EACCG et à une température de 90°C. On ajoute 1 équivalent d'une polyamine choisie dans le groupe formé des amines (EDA, HMDA, DEEDA, TEMA, TAEA) décrites dans le tableau 2 ci-après.

| Nom | Formule | Abréviation |
|------------------|---|-------------|
| Ethylène diamine | NH ₂ -(CH ₂) ₂ -NH ₂ | EDA |

| | | |
|------------------------------|--|-------|
| Hexaméthylène diamine | $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2$ | HMDA |
| N,N'-diéthyléthylène diamine | $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-C}_2\text{H}_5$ | DEEDA |
| Triéthylène tétramine | $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$ | TEMA |
| Tris(2-aminoéthyl)amine | $\text{N}[(\text{CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2]_3$ | TAEA |

Tableau 2

On observe la formation d'un bis-cyclo-carbonate par addition « Aza-Michaël » de chaque fonction amine primaire de la diamine sur la double liaison (C=CH₂) de l'EACCG. On observe en outre une augmentation de la viscosité du milieu de réaction.

On ajoute ensuite 1 équivalent de la même diamine de façon à former un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique par conversion de l'ordre de 32% des cyclo-carbonates de départ.

EXEMPLE 8 – Synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique par un procédé en une étape selon l'invention.

Dans un réacteur en verre de 50 mL, on place sous agitation mécanique (500 rpm) deux équivalents d'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique (EACCG) à une température de 90°C. On ajoute 2 équivalents molaires d'une polyamine choisie dans le groupe formé des amines décrites au tableau 2 ci-dessus et sans addition volontaire d'un solvant spécifique. Une telle addition correspond à une addition de 4 équivalents de site nucléophile aminé dans le cas des diamines primaires (EDA, HMDA), 2 équivalents de site nucléophile aminé dans le cas des diamines secondaires (DEEDA), 6 équivalents de site nucléophile aminé dans le cas de la triéthylène tétramine (TEMA) et 6 équivalents de site nucléophile aminé dans le cas de la tris(2-aminoéthyl)amine (TAEA).

Les résultats de ces réactions sont donnés au tableau 3 ci-après dans lequel M_n représente le poids moléculaire en nombre du poly-hydroxy-uréthane (PHU) glycérolique obtenu et déterminé par chromatographie par perméation de gel (GPC), M_w représente le poids moléculaire en masse du PHU glycérolique obtenu et déterminé par GPC, I_p représente l'indice de polymolécularité du PHU glycérolique obtenu et T_{CCG} représente le taux de conversion des cyclo-carbonates glycéroliques déterminés par RMN du proton :

| Amine | Poly-hydroxy-uréthane (PHU) glycérolique | | | | |
|-------|--|-------------------------|----------------|------------------|----------------------|
| | M _n , g/mole | M _w , g/mole | I _p | Aspect | T _{CCG} , % |
| EDA | 35612 | 52484 | 1,43 | Mousse | 69 |
| HMDA | 23363 | 28746 | 1,23 | Résine rigide | 75 |
| DEEDA | - | - | - | - | 0 |
| TEMA | 32808 | 44006 | 1,34 | Résine rigide | 79 |
| TAEA | 42228 | 53452 | 1,26 | Granules solides | 83 |

Tableau 3

Dans le cas de l'addition de la N,N'-diéthyléthylène diamine (DEEDA) ne présentant pas de groupement amine primaire, on observe que celle-ci réagit avec la double liaison (C=CH₂) de l'EACCG, mais que les groupements amine secondaire restants ou tertiaire formés ne réagissent pas avec les groupements cyclo-carbonates de l'EACCG.

EXEMPLE 9 – Synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique par un procédé en une étape selon l'invention – effet de la température.

On réalise la réaction d'addition de l'hexaméthylène diamine (HMDA) et d'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique (EACCG) pendant une durée de 3 heures en l'absence de tout composé solvant autre que les réactifs de départ comme décrit à l'exemple 8. On forme un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique selon l'invention dont les caractéristiques sont données au tableau 4 ci-après :

| T, °C | M _n , g/mole | M _w , g/mole | I _p | T _{CCG} , % |
|-------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------------|
| 60 | 8542 | 10236 | 1,11 | 40 |
| 90 | 23363 | 28746 | 1,23 | 75 |
| 120 | 25470 | 30232 | 1,18 | 82 |

Tableau 4.

EXEMPLE 10 – Synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique par un procédé en une étape selon l'invention – effet du solvant.

On réalise la réaction d'addition de 20 g (0,116 mole) d'EACCG et une quantité équimoléculaire d'hexaméthylènediamine (HMDA ; 0,116 mole) à la température de 90°C dans 30 mL de DMC. On forme un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique selon l'invention dont les caractéristiques sont données au tableau 5 ci-après :

| Amine | Solvant | M _n , g/mole | M _w , g/mole | I _p | Aspect visuel | T _{CCG} , % |
|-------|---------|----------------------------|----------------------------|----------------|------------------|----------------------|
| HMDA | - | 23363 | 28746 | 1,23 | Résine rigide | 75 |
| TEMA | - | 32808 | 44006 | 1,34 | Résine rigide | 79 |
| HMDA | DMC | 27312 | 31455 | 1,18 | Résine rigide | 95 |
| TEMA | DMC | 42808 | 54005 | 1,26 | Elastique | 96 |

Tableau 5.

EXEMPLE 11 – Synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique selon l'invention – effet du rapport initial EACCG/amine.

On réalise l'addition d'une diamine et d'EACCG à la température de 90°C dans 30 mL de diméthyle carbonate à titre de composé solvant. Dans chacune des conditions opératoires, on forme un composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique selon l'invention dont les caractéristiques sont données au tableau 6 ci-après dans lequel :

- la colonne « Etape » précise si l'addition de l'amine est réalisée en 1 étape ou en 2 étapes successives ;
- la colonne « Ratio » précise le rapport entre le nombre de moles d'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique initial le nombre de mole de groupement aminé initial ;

- M_n représente la masse molaire en nombre du PHU glycérolique obtenu et déterminé par chromatographie par perméation de gel (GPC) ;
- M_w représente la masse molaire du PHU glycérolique obtenu et déterminé par GPC ;
- I_p représente l'indice de polymolécularité du PHU glycérolique obtenu et ;
- T_{EACCG} représente le taux de conversion de la double liaison de l'EACCG déterminé par RMN du proton ;
- T_{CCG} représente le taux de conversion des cyclo-carbonates glycérolique déterminés par RMN du proton :

| Amine | Ratio | Etape | Solvant | M_n , g/mole | M_w , g/mole | I_p | Aspect visuel | T_{EACCG} , % | T_{CCG} , % |
|-------|---------|-------|---------|-------------------|-------------------|-------|---------------------|--------------------|------------------|
| HMDA | 1/2 | 1 | - | 23363 | 28746 | 1,23 | Résine rigide | 100 | 75 |
| HMDA | 1/3 | 1 | - | 25200 | 29003 | 1,15 | Résine rigide | 100 | 79 |
| HMDA | 2/1 | 1 | DMC | 5696 | 7025 | 1,18 | Gel rigide | 80 | 20 |
| HMDA | 4/(1+2) | 2 | DMC | n.d. | n.d. | n.d. | Résine élastique | 100 | 90 |
| TAEA | 6/(1+2) | 2 | DMC | n.d. | n.d. | n.d. | Résine élastique | 100 | 92 |

Tableau 6 (n.d., non déterminé).

REVENDEICATIONS

1/ Procédé de synthèse d'un composé poly-hydroxy-uréthane glycénilique caractérisé en ce qu'on met en contact :

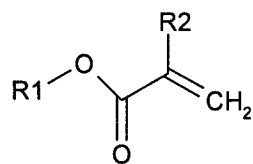
5 - une quantité d'au moins un ester acrylique de cyclo-carbonate glycénilique, et :

- une quantité d'un premier composé organique aminé comprenant au moins un groupement aminé choisi dans le groupe formé d'un groupement amine primaire (-NH₂) et d'un groupement amine secondaire (-NH-) :

10 dans des conditions adaptées pour pouvoir former un composé, dit composé poly-cyclo-carbonate glycénilique, présentant au moins deux groupements cyclo-carbonates glycéniliques, par addition du au moins un groupement aminé du premier composé organique aminé sur une double liaison éthylénique de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycénilique,

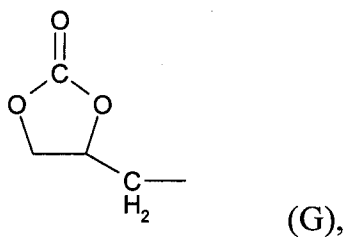
15 puis on réalise une étape de polymérisation dans laquelle on fait réagir ledit composé poly-cyclo-carbonate glycénilique avec une quantité d'au moins un deuxième composé organique aminé comprenant au moins deux groupements aminés choisis dans le groupe formé d'un groupement amine primaire (-NH₂) et d'un groupement amine secondaire (-NH-) de façon à former le composé poly-
20 hydroxy-uréthane glycénilique.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que chaque ester acrylique de cyclo-carbonate glycénilique est de formule générale (F) suivante :

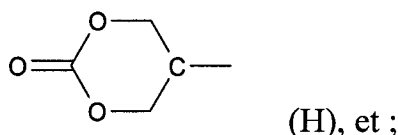


(F), dans lequel :

- 25
- R1 est choisi dans le groupe formé :
 - du radical cyclo-carbonate glycénilique à cinq chaînons de formule générale (G) suivante ;



- du radical cyclo-carbonate glycérolique à six chaînons de formule générale (H) suivante ;



- 5
- des radicaux cyclo-carbonates poly-glycéroliques à cinq chaînons ou à six chaînons ;
 - R2 est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle.

10 3/ Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le premier composé organique aminé est un composé amino-hydrocarboné.

4/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le deuxième composé organique aminé est un composé amino-hydrocarboné.

15 5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on met en contact la quantité du(des) ester(s) acrylique(s) de cyclo-carbonate(s) glycérolique(s) et la quantité de premier composé organique aminé à une température comprise entre la température ambiante et 120°C de façon à former le composé poly-cyclo-carbonate glycérolique.

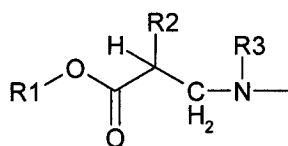
20 6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le premier composé organique aminé est choisi dans le groupe formé :

- du 1,2-diaminoéthane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$,
- du 1,4-diaminobutane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-NH}_2$,
- du 1,6-diaminohexane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2$,
- du 1,8-diaminooctane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-NH}_2$,
- du 1,12-diaminododecane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-NH}_2$,

25

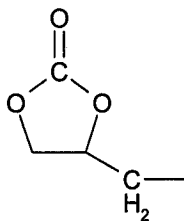
- du 1,16-diaminohexadecane de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-NH}_2$,
- de la N,N'-diéthyl-éthylènediamine de formule $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-C}_2\text{H}_5$,
- 5 - de la diéthylènetriamine de formule $\text{(NH}_2\text{-[CH}_2\text{]}_2\text{-NH-[CH}_2\text{]}_2\text{-NH}_2\text{)}$,
- de la triéthylène tétramine de formule $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$,
- de la pentaéthylènehexamine de formule $\text{(NH}_2\text{-[CH}_2\text{]}_2\text{-NH-[CH}_2\text{]}_2\text{-NH-[CH}_2\text{]}_2\text{-NH-[CH}_2\text{]}_2\text{-NH-[CH}_2\text{]}_2\text{-NH}_2\text{)}$ et,
- 10 - de la tris(2-aminoéthyl)amine de formule $\text{N}[(\text{CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2\text{]}_3$.

7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on forme d'abord un composé poly-cyclo-carbonate glycérolique présentant au moins deux motifs chimiques de formule (M) suivante :



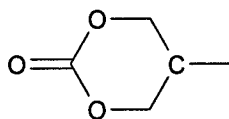
(M) dans lequel :

- o R1 est choisi dans le groupe formé :
 - du radical cyclo-carbonate glycérolique à cinq chaînons de formule générale (G) suivante ;



(G),

- du radical cyclo-carbonate glycérolique à six chaînons de formule générale (H) suivante ;



(H), et ;

- des radicaux cyclo-carbonates poly-glycéroliques à cinq chaînons ou à six chaînons ;

- R2 est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupe méthyle, et :
- R3 est un groupement hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 22 atomes de carbone.

5 8/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on réalise successivement l'addition de la quantité du premier composé organique aminé puis l'addition de la quantité du deuxième composé organique aminé dans un même réacteur de synthèse.

10 9/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on réalise l'addition de la quantité du premier composé organique aminé et l'addition de la quantité du deuxième composé organique aminé simultanément dans un même réacteur de synthèse.

15 10/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on prépare une solution de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique dans un milieu solvant choisi dans le groupe formé des dialkyle-carbonates et de leurs mélanges.

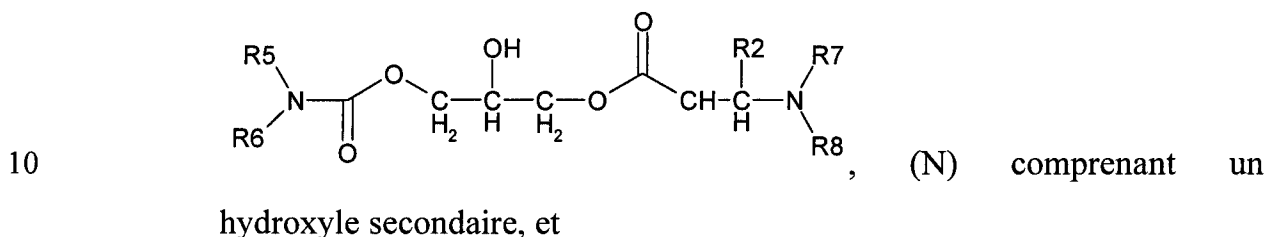
 11/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on réalise la synthèse du poly-hydroxy-uréthane glycérolique en l'absence de système catalytique.

20 12/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on réalise la synthèse du composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique sous agitation mécanique dans un réacteur adapté pour pouvoir permettre l'introduction de la quantité d'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique, de la quantité du premier composé organique aminé, de la quantité du
25 deuxième composé organique aminé et, le cas échéant le composé solvant, et pour pouvoir permettre un soutirage d'une suspension du composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique formé dans un milieu liquide contenant le premier composé organique aminé, le deuxième composé organique aminé, et une séparation dudit composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique et du milieu liquide et un recyclage
30 dudit milieu liquide dans le réacteur.

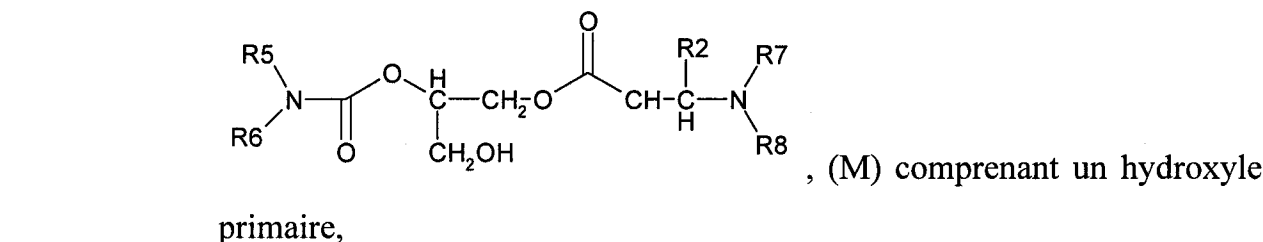
13/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on réalise la synthèse du composé poly-cyclo-carbonate à une température prédéterminée inférieure à chacune des températures d'ébullition de l'ester acrylique de cyclo-carbonate glycérolique, du premier composé organique aminé et du deuxième composé organique aminé.

14/ Composé poly-hydroxy-uréthane glycérolique obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 13, présentant au moins un groupement choisi dans le groupe formé :

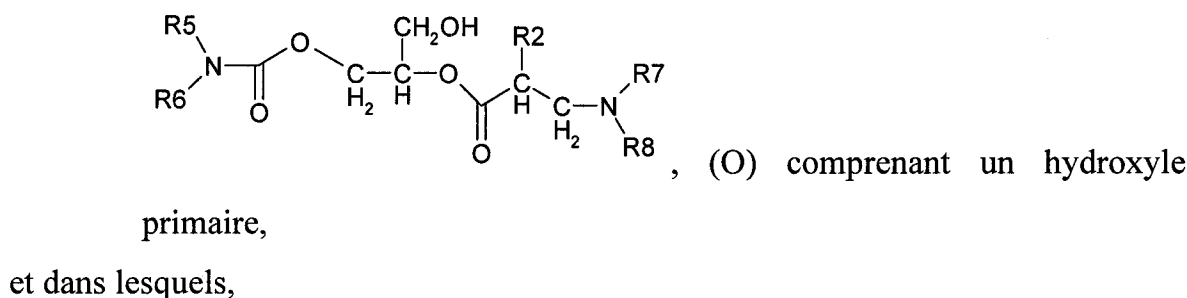
- d'un groupement de structure générale (N) suivante :



- d'un groupement de structure générale (M) suivante :



- un groupement de structure générale (O) suivante :



- R2 est choisi dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un groupement méthyle, et
- R5, R6, R7 et R8 sont choisis indépendamment les uns des autres dans le groupe formé d'un hydrogène et d'un substituant organique formé de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

15/ Composé selon la revendication 14 caractérisé en ce qu'il présente une masse molaire supérieure à $2 \cdot 10^4$ g/mole.

16/ Composé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un matériau en forme de mousse, en forme de résine rigide ou de granules solides.

1 / 1

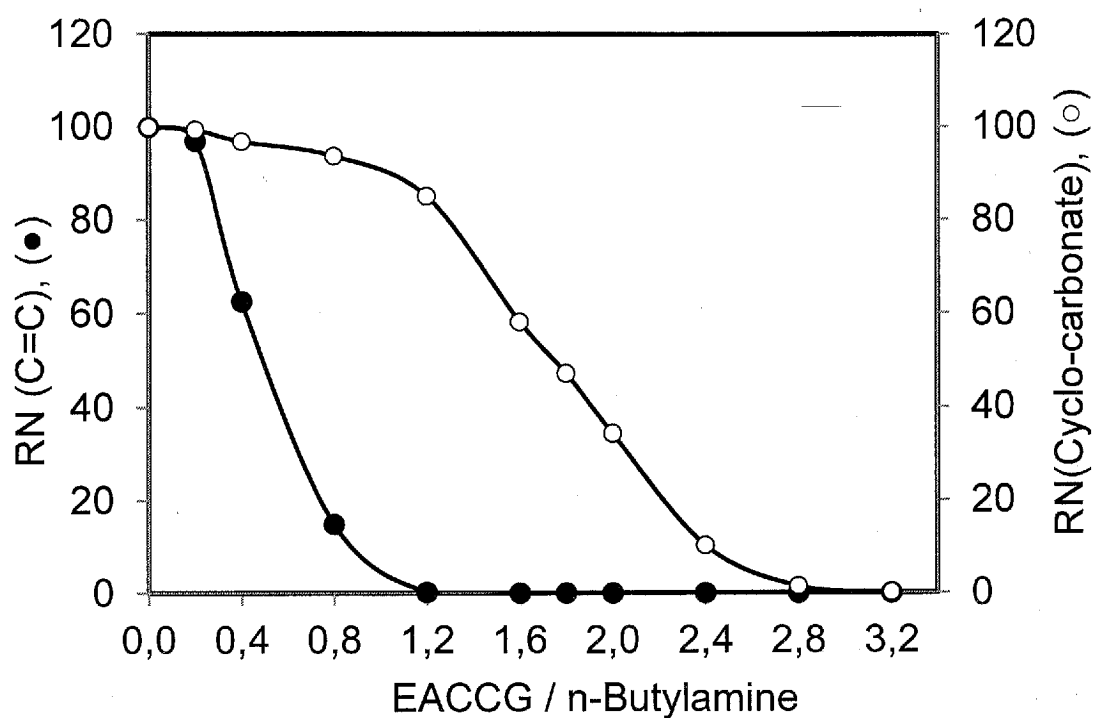


Fig 1

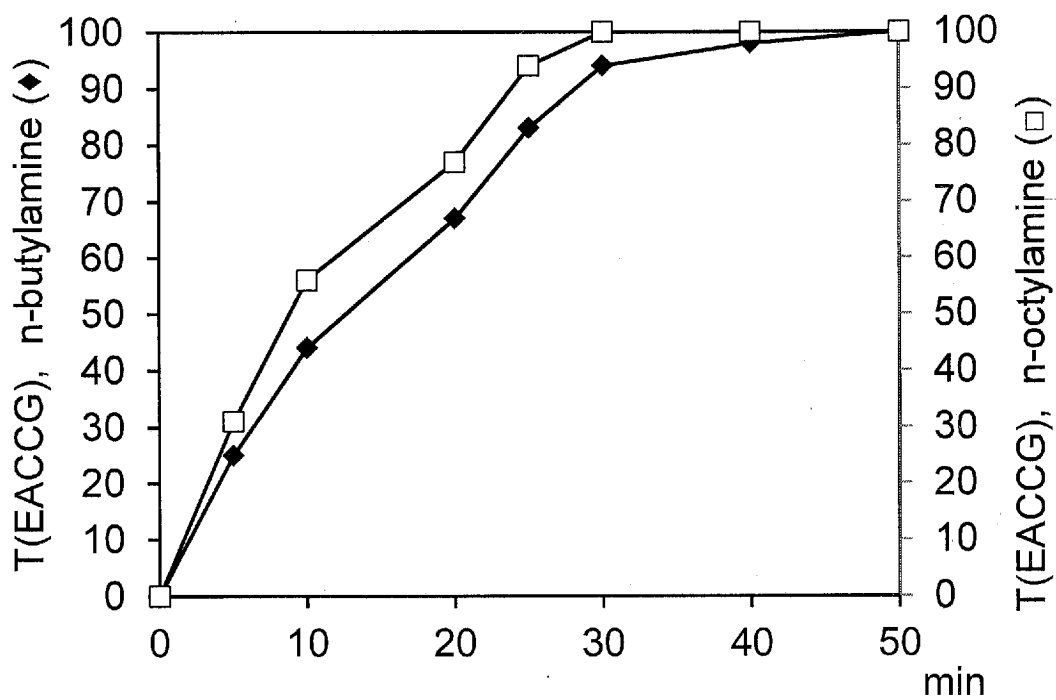


Fig 2

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 766330
FR 1255061

| 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 | | |
| A,D | KIHARA NOBUHIRO ET AL: "Synthesis and properties of poly(hydroxyurethanes)", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE. PART A, POLYMER CHEMISTRY, JOHN WILEY & SONS, INC, US, vol. 31, no. 11, 1 janvier 1993 (1993-01-01), pages 2765-2773, XP002599514, ISSN: 0887-624X * le document en entier * ----- | 1-16 | C08G71/04 |
| A | US 5 175 231 A (RAPPOPORT LEONID [US] ET AL) 29 décembre 1992 (1992-12-29) * colonne 1, ligne 5-32 * * colonne 2, ligne 5 - colonne 4, ligne 44 * ----- | 1-16 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) |
| | | | C08G |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 12 mars 2013 | | Lartigue, M | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | 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 & : membre de la même famille, document correspondant | |
| 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 | | | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1255061 FA 766330**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-03-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 5175231 A | 29-12-1992 | AU 4106293 A | 18-11-1993 |
| | | US 5175231 A | 29-12-1992 |
| | | WO 9321251 A1 | 28-10-1993 |
| ----- | | | |