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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
2 juin 2016 (02.06.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/083735 A1

(51) Classification internationale des brevets :
*C07C 51/353* (2006.01) *C07C 51/47* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/053211

(22) Date de dépôt international :
25 novembre 2015 (25.11.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1461684 28 novembre 2014 (28.11.2014) FR

(71) Déposants : **OLEON** [FR/FR]; 60280 Venette (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, 75016 Paris (FR). **ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE RENNES (E.N.S.C.R)** [FR/FR]; Avenue du Général Leclerc, CS50837, 35708 Rennes Cedex 7 (FR). **OMEGA CAT SYSTEM SARL** [FR/FR]; 22 rue de la Rigourdière, 35510 Cesson-sevigne (FR).

(72) Inventeurs : **ALLARD, Jessica**; 47 grande rue, 91510 Lardy (FR). **SAMBOU, Sophie**; 12 rue Jean Jaurès, 95470 Fosses (FR). **MAUDUIT, Marc**; 36, rue Nicolas Copernic, 35500 Vitre (FR). **CAIJO, Frédéric**; Le pâtis du moulinet, 35235 Thorigne Fouillard (FR). **TRIPOTEAU, Fabien**; 6, Le Val de la Morinais, 35137 Bedee (FR).

(74) Mandataire : **SANTARELLI**; 49 avenue des Champs-Elysées, 75008 Paris (FR).

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

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée** :

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

WO 2016/083735 A1

**(54) Title** : METHOD FOR METATHESIS OF A FATTY ACID OR FATTY ACIDS

**(54) Titre** : PROCEDE DE METATHESE D'ACIDE(S) GRAS

**(57) Abstract** : The present invention concerns a method for the metathesis of an olefin or olefins and, more specifically, of a fatty acid or fatty acids comprising at least one unsaturation. The method according to the invention comprises bringing said fatty acid into contact with a metathesis catalyst, in which the fatty acid is treated by a sorbent before being brought into contact with the metathesis catalyst, the sorbent having a pH lower than or equal to 7.5 and comprising at least 50% by weight of SiO2 and at least 5% by weight of Al2O3, the weight percentages being given relative to the total weight of sorbent.

**(57) Abrégé** : La présente invention concerne un procédé de métathèse d'oléfine(s) et plus particulièrement d'acide(s) gras comportant au moins une insaturation. Le procédé selon l'invention comporte la mise en contact dudit acide gras avec un catalyseur de métathèse, dans lequel l'acide gras est traité par un sorbant avant sa mise en contact 10 avec le catalyseur de métathèse, le sorbant présentant un pH inférieur ou égal à 7,5 et comportant au moins 50% en poids de SiO2 et au moins 5% en poids d'Al2O3, les pourcentages en poids étant donnés sur le poids total de sorbant.

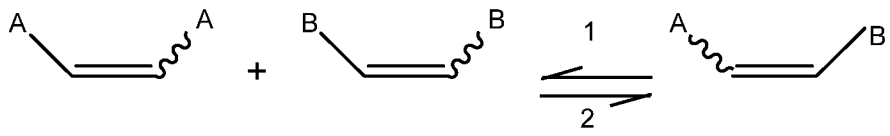
# PROCEDE DE METATHESE D'ACIDE(S) GRAS

La présente invention concerne un procédé de métathèse d'oléfine(s) et plus particulièrement d'acide(s) gras comportant au moins une insaturation.

Un des défis important de la chimie d'aujourd'hui est d'être plus respectueuse de l'environnement, qu'il soit animal ou végétal. Dans la chimie, le respect de l'environnement se traduit notamment par une utilisation raisonnée des solvants, et en particulier des solvants polluants, l'utilisation préférentielle de réactifs biosourcés, tels que des acides gras issus d'huiles végétales, la limitation du nombre d'étapes dans une synthèse, l'économie d'énergie, par exemple en limitant les étapes de chauffage, et la limitation des risques. Cette volonté de rendre la chimie plus respectueuse de l'environnement a conduit les chimistes à repenser les stratégies de synthèse des produits chimiques.

La métathèse est une réaction de formation d'une liaison carbone-carbone qui permet, dans de nombreux cas, de raccourcir considérablement les stratégies de synthèse. En outre, cette réaction présente l'avantage de produire peu de sous-produits et de déchets dangereux. Le mot métathèse vient du grec « meta » (changer) et « tera » (place). Cette réaction, dont le mécanisme a été élucidé par l'équipe d'Yves Chauvin en 1971, vise donc à changer de place des fragments.

Plus particulièrement, la métathèse d'oléfine(s) est une réaction chimique qui induit une redistribution des fragments alcylidènes par scission d'une double liaison carbone-carbone, par exemple selon le schéma suivant :




dans lequel A et B représentent chacun des substituants quelconques.

La réaction de métathèse peut avoir lieu entre deux oléfines différentes (sens 2 sur le schéma ci-avant); on parlera alors de métathèse croisée. Alternativement, la réaction de métathèse peut avoir lieu entre deux oléfines identiques (sens 1 sur le schéma ci-avant); on parlera alors d'homométathèse. Quelle que soit la réaction de métathèse, celle-ci nécessite la présence d'un catalyseur de métathèse tel que des catalyseurs à base de métaux de transition. Des métaux de transition particulièrement appropriés sont le ruthénium, le tungstène ou le molybdène,

mais aussi de façon moins courante à base d'osmium, de chrome ou de rhénium. Ces catalyseurs peuvent être supportés et/ou être en présence de liquide ionique.

Des catalyseurs particulièrement efficaces pour la métathèse sont les catalyseurs au ruthénium tels que ceux proposés par Grubbs et Hoveyda. Ces catalyseurs permettent d'obtenir non seulement d'excellentes conversions, mais présentent également l'avantage d'être stables à l'air. Cependant, leurs coûts peuvent s'avérer importants. En outre, bien que peu de données soient disponibles pour évaluer la toxicité du ruthénium, il semble que ce dernier soit à tout le moins génotoxique. L'EMEA (« European Medicines Agency ») a donc émis une recommandation pour que la limite d'exposition au ruthénium par voie orale soit de 10 ppm par jour (voir « *Guideline on the specification limits for residues of metal catalyst or metal reagents* », 21 février 2008).

Or, l'utilisation d'un catalyseur au cours d'une réaction chimique a pour conséquence qu'une quantité résiduelle de catalyseur reste présente dans le produit de réaction. La présence d'une quantité résiduelle de ruthénium peut être une source de problèmes tels que l'isomérisation d'oléfines durant une distillation éventuelle du produit de réaction, la décomposition du produit au cours du temps ou l'augmentation de sa toxicité. Ce dernier point est une donnée que les industriels doivent prendre en compte si ledit produit doit faire l'objet d'une application pharmaceutique, cosmétique ou alimentaire. Des procédés de décontamination existent, mais ont également un coût, et ils utilisent des produits qui sont parfois eux-mêmes toxiques et/ou ne sont pas forcément suffisamment efficaces pour atteindre une teneur en ruthénium satisfaisante dans le produit de réaction.

L'objectif des industriels est donc de réduire au minimum la quantité nécessaire de catalyseur pour rendre l'industrialisation du procédé de métathèse économiquement acceptable et plus respectueuse de l'environnement.

Une manière de réduire la quantité de catalyseur de métathèse est d'éviter d'éventuelles pertes d'efficacité dudit catalyseur. En effet, en augmentant l'efficacité et/ou la durée de vie du catalyseur, il est possible d'utiliser une quantité moindre au cours de la réaction. Une approche pour limiter les pertes d'efficacité du catalyseur est de réduire la quantité de poisons de catalyseur dans le milieu réactionnel.

Un poison de catalyseur est une substance qui bloque ou inhibe la réaction catalysée, le plus souvent en se liant au catalyseur, plus fortement que le réactif dont la réaction doit être catalysée. Dans le cas des catalyseurs de métathèse d'oléfines, les poisons empêchent l'oléfine de se lier au catalyseur. Afin d'augmenter

la performance des catalyseurs et les taux de conversion, une stratégie consiste donc à tenter de diminuer la quantité des poisons de catalyseurs. Dans le cas des acides gras, les principaux poisons sont des produits issus des dégradations oxydatives (produits d'oxydation primaire et secondaire), tels que les peroxydes, les hydroperoxydes et les aldéhydes. D'autres impuretés présentes dans les acides gras, qui sont susceptibles de nuire à l'efficacité du catalyseur sont le glycérol, l'eau, les alcools, les cétones, les nitriles, les polyoléfines conjuguées terminales, les résidus métalliques et les impuretés colorées de type indane, pyrène, phénanthrène, naphtalène et alkylbenzène.

Des méthodes de traitement ont été décrites, permettant de réduire notamment la quantité de peroxydes.

WO2009/020665 décrit un procédé de métathèse d'un produit de départ, ledit produit de départ étant une huile naturelle ou un dérivé, dans lequel le produit de départ subit un traitement thermique à une température supérieure à 100°C, préalablement à l'introduction du catalyseur de métathèse, le traitement thermique ayant pour objectif de diminuer les poisons de catalyseur. A titre d'exemple, le dérivé d'huile naturelle peut être un acide gras. Pour diminuer encore plus la quantité de poison de catalyseurs, le produit de départ peut également être traité par des adsorbants. Bien que dans cette demande, les dérivés d'huile naturelle peuvent désigner des acides gras, seuls des esters méthyliques d'acide gras sont exemplifiés.

Il existe donc toujours un besoin pour un procédé de métathèse d'acide(s) gras, efficace et peu coûteux.

Le travail des inventeurs a permis de mettre en évidence que dans le cadre d'un procédé de métathèse d'acide(s) gras comportant au moins une insaturation, un traitement particulier dudit/desdits acide(s) gras permettait d'augmenter notablement la conversion de la réaction de métathèse.

La présente invention concerne donc un procédé de métathèse comportant la mise en contact d'au moins un acide gras avec un catalyseur de métathèse, ledit acide gras comportant au moins une insaturation, dans lequel l'acide gras est traité par un sorbant avant sa mise en contact avec le catalyseur de métathèse, le sorbant présentant un pH inférieur ou égal à 7,5 et comportant au moins 50% en poids de $SiO_2$ et au moins 5% en poids d'$Al_2O_3$, les pourcentages en poids étant donnés sur le poids total de sorbant.

Dans toute la présente demande, les gammes de valeurs s'entendent bornes incluses.

Par « sorbant », on désigne un adsorbant et/ou un absorbant.

Les sorbants choisis pour le traitement des acides gras dans le procédé de métathèse selon l'invention présentent des caractéristiques chimiques définies en termes de pH et de composition chimique.

Le pH du sorbant est mesuré selon la norme ISO 787-9 (voir l'Exemple 2). De préférence, le pH du sorbant est inférieur à 7, plus préférentiellement compris entre 2 et 7.

De préférence, le sorbant comporte au moins 60% en poids de $SiO_2$; plus préférentiellement, la teneur en $SiO_2$ du sorbant est comprise entre 60 et 85 % en poids, les pourcentages en poids étant donnés sur le poids total de sorbant.

Par ailleurs, le sorbant comporte préférentiellement au moins 7,5% en poids d'$Al_2O_3$, et plus préférentiellement encore, entre 8 et 20 % en poids, les pourcentages en poids étant donnés sur le poids total de sorbant.

Avantageusement, au moins une partie de la silice $SiO_2$ et de l'alumine $Al_2O_3$ du sorbant sont présentes sous forme d'argile, de préférence de type smectite.

Outre la silice et l'alumine (également désignée « oxyde d'aluminium »), le sorbant peut comporter d'autres composés choisis parmi les oxydes métalliques (tels que les oxydes de magnésium, de calcium, de sodium, de potassium, de fer et/ou de titane), les aluminosilicates, les titanosilicates, le charbon actif et/ou les tamis moléculaires (tels que les charbons microporeux, les zéolites, les aluminosilicates, etc.).

Avantageusement, le sorbant peut comporter de 1% à 10 %, plus préférentiellement de 2% à 8 % en poids de $Fe_2O_3$, les pourcentages en poids étant donnés sur le poids total de sorbant.

Le sorbant peut également comporter au moins 0,5% de MgO, préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, plus préférentiellement de 1 à 7% en poids, les pourcentages en poids étant donnés sur le poids total de sorbant.

Un sorbant préféré selon l'invention présente la composition suivante :

- au moins 50% en poids, préférentiellement de 60 à 85% en poids de $SiO_2$,
- au moins 5% en poids, préférentiellement au moins 7,5% en poids et plus préférentiellement de 8 à 20% en poids de $Al_2O_3$,
- optionnellement, de 1 à 10% en poids, préférentiellement de 2 à 8% de $Fe_2O_3$,
- optionnellement, de 0,5 à 10% en poids, préférentiellement de 1 à 7% de MgO,

les pourcentages en poids étant donnés sur le poids total de sorbant.

Un sorbant particulièrement préféré présente une composition entrant dans toutes les gammes préférées mentionnées ci-avant.

Avantageusement, le sorbant présente également une surface spécifique (BET) comprise entre 50 et 500 $m^2/g$, préférentiellement entre 50 et 300 $m^2/g$.

Selon un mode de réalisation préférentiel, le sorbant est une terre de décoloration.

Par « terre de décoloration » (également appelée « terre de blanchiment »), on vise une terre dont le but principal est d'éliminer les pigments colorés et divers composés indésirables contenus dans une huile. Une terre de décoloration met principalement en jeu un phénomène physique à savoir l'adsorption, même si ponctuellement, elle peut entraîner des modifications chimiques. En particulier par « terre de décoloration », on vise les argiles de type smectite, telles que la montmorillonite, la bentonite, la beidellite, la nontronite, la saponite, l'hormite (attapulgite, sepiolite) ou leurs mélanges.

L'argile peut avantageusement être une argile activée à l'acide.

De préférence, l'argile de type smectite est de la montmorillonite, de la bentonite et/ou de l'attapulgite.

La terre de décoloration peut être utilisée seule ou en mélange avec au moins un autre composé choisi dans la liste ci-avant, tel que par exemple, du charbon actif et/ou de la silice, dans la mesure où les caractéristiques de pH, de teneur en $SiO_2$ et en $Al_2O_3$ du sorbant dans le procédé selon l'invention sont respectées.

Plus préférentiellement, le sorbant est choisi parmi le groupe constitué par la Pure Flo® B80, le Tonsil® Supreme 112FF, le Fulcat® 22B et le Tonsil® Supreme 110FF.

La Pure Flo® B80 est une argile de type attapulgite/bentonite provenant des couches sédimentaires de l'Etat de Géorgie près de Ochlocknee. Elle est commercialisée par Oil-Dri, Illinois, USA. D'après nos analyses et les informations à notre disposition, la Pure Flo® B80 présente les caractéristiques suivantes :

| pH | Teneur en $SiO_2$* | Teneur en $Al_2O_3$* | Teneur en $Fe_2O_3$* | Teneur en MgO* | Surface spécifique |
|---|---|---|---|---|---|
| 6,6 | entre 71 et 75% | entre 11 et 16% | entre 3,5 et 7% | entre 2,5 et 6% | entre 100 et 150 $m^2/g$ |

* Les teneurs sont indiquées en % en poids sur le poids total de sorbant.

Le Tonsil® Supreme 112FF est une argile de type bentonite, commercialisée par Clariant Production, Moosburg, Allemagne. D'après nos analyses et les informations à notre disposition, le Tonsil® Supreme 112FF présente les caractéristiques suivantes :

| pH | Teneur en $SiO_2$* | Teneur en $Al_2O_3$* | Teneur en $Fe_2O_3$* | Teneur en MgO* | Surface spécifique |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,8 | 70,2% | 9,4% | 2,8% | 2,5% | 190 $m^2/g$ |

* Les teneurs sont indiquées en % en poids sur le poids total de sorbant.

Le Fulcat® 22B est une argile de type montmorillonite, commercialisée par Rockwood Clay Additives GmbH, Moosburg, Allemagne. D'après nos analyses et les informations à notre disposition, le Fulcat® 22B présente les caractéristiques suivantes :

| pH | Teneur en $SiO_2$* | Teneur en $Al_2O_3$* | Teneur en $Fe_2O_3$* | Teneur en MgO* | Surface spécifique |
|---|---|---|---|---|---|
| 2,4 | 64% | 15% | 6% | 2,9% | 250 $m^2/g$ |

* Les teneurs sont indiquées en % en poids sur le poids total de sorbant.

Le Tonsil® Supreme 110FF est une argile de type bentonite, commercialisée par Clariant Production, Moosburg, Allemagne. D'après nos analyses et les informations à notre disposition, le Tonsil® Supreme 110FF présente les caractéristiques suivantes :

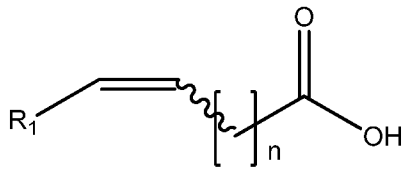
| pH | Teneur en $SiO_2$* | Teneur en $Al_2O_3$* | Teneur en $Fe_2O_3$* | Teneur en MgO* | Surface spécifique |
|---|---|---|---|---|---|
| 3,2 | 75,5% | 12% | 2,4% | 1,4% | 285 $m^2/g$ |

* Les teneurs sont indiquées en % en poids sur le poids total de sorbant.

Dans le procédé selon l'invention, le sorbant est avantageusement séché à une température d'au moins 60°C, préférentiellement d'au moins 80°C préalablement au traitement de l'acide gras comportant au moins une insaturation. Avantageusement, le temps de séchage est d'au moins 30 minutes, préférentiellement d'au moins 1 heure.

Le procédé de métathèse selon l'invention concerne les acides gras comportant au moins une insaturation.

De préférence, dans le procédé de métathèse selon l'invention, l'acide gras comportant au moins une insaturation est de formule (I) suivante :




(I)

dans laquelle :

- n est un nombre entier compris entre 1 et 21,
- $R_1$ est un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifiée, de 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substituée par un ou plusieurs groupements hydroxyle(s) et/ou carboxyle(s).

En particulier, lorsque $R_1$ est une chaîne alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifiée, de 1 à 20 atomes de carbone, substituée par un groupement carboxyle, l'acide gras est un diacide.

Plus préférentiellement, l'acide gras est de formule (I) dans laquelle :

- n est un nombre entier compris entre 5 et 13,
- $R_1$ est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de 2 à 10 atomes de carbone, éventuellement substituée par un groupement hydroxyle.

Plus préférentiellement encore, l'acide gras est de formule (I) dans laquelle :

- n est un nombre entier compris entre 7 et 11,
- $R_1$ est une chaîne alkyle linéaire de 4 à 8 atomes de carbone, éventuellement substituée par un groupement hydroxyle.

En particulier, l'acide gras est préférentiellement un acide gras monoinsaturé et peut être de l'acide myristoléique (*cis*-9-tétradécénoïque), palmitoléique (*cis*-9-hexadécénoïque), oléique (*cis*-9-octadécénoïque), élaidique (*trans*-9-octadécénoïque), ricinoléique (12-hydroxy-9-*cis*-octadécénoïque), gadoléique (*cis*-9-eicosénoïque) et/ou érucique (*cis*-13-docosénoïque). De préférence, l'acide gras est l'acide oléique.

Alternativement, l'acide gras peut être polyinsaturé, tel que l'acide linoléique ((9Z,12Z)-octadéca-9,12-diénoïque) ou ses isomères, l'acide γ-linolénique ((6Z,9Z,12Z)–octadéca-6,9,12-triénoïque) et/ou l'acide α-linolénique ((9Z,12Z,15Z)-octadéca-9,12,15-triénoïque).

Selon un autre mode de réalisation préférentiel, le procédé de métathèse selon l'invention est réalisé sur un produit à traiter, comportant au moins un acide gras comportant une insaturation.

Le produit à traiter peut comporter un seul type d'acide gras comportant au moins une insaturation ou un mélange de différents acides gras, dont au moins un comporte au moins une insaturation.

En effet, les acides gras mis en œuvre dans le procédé selon l'invention sont avantageusement d'origine naturelle, c'est-à-dire issus d'un végétal, d'un animal ou d'une algue. Plus particulièrement, les acides gras utilisés peuvent être issus d'huile de colza, de tournesol, de soja, de tournesol oléique, de ricin, de carthame, de coprah, de palme, de suif, de lard, d'olive, de coton, de lin, de maïs, de bois de chine, d'arachide, de calendula, de pépin de raisin.

Par conséquent, le produit à traiter peut être une huile végétale hydrolysée, telle qu'une huile oléagineuse hydrolysée, ou des triglycérides hydrolysés, ayant éventuellement subi une purification, telle qu'une distillation, afin d'enrichir le produit à traiter en acide(s) gras comportant au moins une insaturation. Des impuretés peuvent donc être présentes dans le produit à traiter. Celles-ci peuvent être diverses selon l'origine de l'huile ou des triglycérides et plus ou moins nombreuses, selon le degré de purification.

Par produit à traiter, on vise donc préférentiellement un acide gras comportant au moins une insaturation, ou un mélange d'acides gras dont au moins un comporte au moins une insaturation, dans tous ses degrés de pureté et plus particulièrement, un acide gras de formule (I) ou un mélange d'acides gras dont au moins un est de formule (I) dans tous ses degrés de pureté. De préférence, le degré de pureté du produit à traiter est d'au moins 50%, préférentiellement d'au moins 60%, plus préférentiellement d'au moins 70%, encore plus préférentiellement d'au moins 80%. A titre d'exemple, le produit à traiter comportant l'acide oléique, mis en œuvre dans les exemples présente un degré de pureté en acide oléique de 85% ou 90%.

Avantageusement, le traitement avec le sorbant est effectué avec une quantité de sorbant comprise entre 0,01 et 10% en poids sur le poids total de produit à traiter. De préférence, la quantité de sorbant est comprise entre 0,05 et 5%, plus préférentiellement, entre 0,1 et 3,5%. Plus préférentiellement encore, le traitement avec le sorbant est effectué avec une quantité de sorbant comprise entre 0,1 et 1,0%, par exemple à une quantité d'environ 0,9%, plus ou moins 0,1%, en poids, sur le poids de produit à traiter. Alternativement, le traitement avec le sorbant est effectué avec une quantité de sorbant d'environ 3%, plus ou moins 0,1%, en poids, sur le poids de produit à traiter.

Alternativement, la quantité de sorbant à introduire pour le traitement peut être évaluée sur le poids total d'acide(s) gras comportant au moins une insaturation. Dans ce cas, la quantité de sorbant est comprise entre 0,02 et 20% en poids,

préférentiellement entre 0,01 et 10% en poids, plus préférentiellement, entre 0,2 et 5% en poids sur le poids total d'acide(s) gras comportant au moins une insaturation.

La température à laquelle est effectué le traitement avec le sorbant dans le procédé selon l'invention est de préférence comprise entre 20 et 80°C. De plus, le traitement est effectué pendant au moins une heure.

Plus préférentiellement, la température est comprise entre 40 et 60°C. Plus préférentiellement encore, le traitement est effectué à une température d'environ 50°C.

De plus, le traitement avec le sorbant s'effectue préférentiellement pendant au moins une heure et demi, plus préférentiellement encore, pendant deux heures. Alternativement, dans le cas où la réaction du procédé selon l'invention est une homométathèse, le traitement avec le sorbant peut s'effectuer pendant au moins six heures, préférentiellement, pendant quinze heures.

Il est à noter que selon un mode avantageux de réalisation du procédé selon l'invention, l'acide gras comportant une insaturation ne subit pas de traitement thermique. Par traitement thermique, on vise un traitement à une température supérieure ou égale à 100°C.

Au contraire, dans le procédé selon l'invention, l'acide gras est maintenu à une température inférieure à 100°C. En effet, comme cela peut se constater d'une comparaison des Exemples 1 et 3, et contrairement aux idées reçues, le traitement thermique non seulement n'améliore pas la conversion des acides gras comportant au moins une insaturation, mais encore nuit à cette conversion.

Par conséquent, dans le procédé selon l'invention, l'acide gras est maintenu préférentiellement à une température inférieure à 80°C, plus préférentiellement encore à une température inférieure à 65°C.

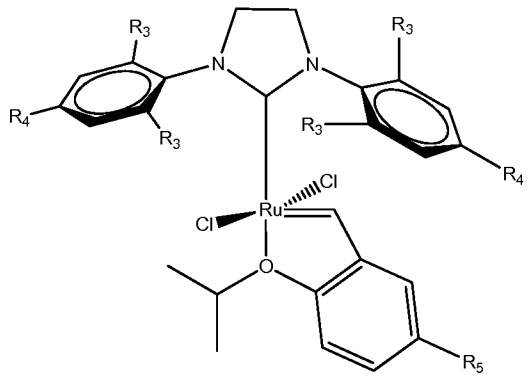
Dans le procédé selon l'invention, le traitement de l'acide gras peut être effectué avant et éventuellement pendant la mise en contact avec le catalyseur de métathèse.

Si le traitement de l'acide gras comportant au moins une insaturation est effectué uniquement avant la mise en contact avec le catalyseur de métathèse, alors le procédé de métathèse comporte en outre une étape de filtration du sorbant avant la mise en contact dudit acide gras avec le catalyseur de métathèse.

Préférentiellement, le traitement de l'acide gras comportant au moins une insaturation est effectué avant et pendant la mise en contact avec le catalyseur de métathèse. Ainsi, le sorbant est maintenu dans le milieu réactionnel, après ajout

du catalyseur de métathèse et tout au long de la réaction de métathèse. En effet, de manière surprenante, ce mode de réalisation ne conduit pas à un empoisonnement du catalyseur par le sorbant, mais présente l'avantage d'améliorer le taux de conversion de l'acide gras comportant au moins une insaturation.

Le catalyseur de métathèse dans le procédé selon l'invention est de préférence un catalyseur au ruthénium, et de préférence un catalyseur présentant la formule (II) suivante :




(II)

dans laquelle :

- $R_3$ est une chaîne alkyle de 1 à 5 atomes de carbones, éventuellement ramifiée,
- $R_4$ est un atome d'hydrogène, une chaîne alkyle de 1 à 3 atomes de carbone ou un alkyle éther avec une chaîne alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, et
- $R_5$ est un atome d'hydrogène ou un groupement –NH-CO-$R_6$, dans lequel $R_6$ est une chaîne oxyalkyle de 1 à 15 atomes de carbone, éventuellement ramifiée ou une chaîne alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, éventuellement substituée par des atomes d'halogène.

Dans la formule (II), on notera que la liaison entre le groupement diamino et le ruthénium possède un caractère de liaison double.

Préférentiellement, le catalyseur présente la formule (II) ci-avant dans laquelle :

- $R_3$ est une chaîne alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, éventuellement ramifiée,
- $R_4$ est un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle de 1 à 3 atomes de carbone, et
- $R_5$ est un atome d'hydrogène ou un groupement –NH-CO-$R_6$, dans lequel $R_6$ est une chaîne oxyalkyle de 1 à 15 atomes de carbone, éventuellement ramifiée ou une chaîne alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, éventuellement substituée par des atomes d'halogène.

Plus préférentiellement encore, le catalyseur présente la formule (II) ci-avant dans laquelle :

- $R_3$ est une chaîne alkyle de 1 à 3 atomes de carbone, éventuellement ramifiée, plus préférentiellement, un méthyle ou un isopropyle,
- $R_4$ est un atome d'hydrogène ou un méthyle, et
- $R_5$ est un atome d'hydrogène ou un groupement –NH-CO-$R_6$, dans lequel $R_6$ est une chaîne oxyalkyle de 1 à 5 atomes de carbone ramifiée, chaîne oxyalkyle de 7 à 12 atomes de carbone non ramifiée ou un trifluorométhyle.

Ces catalyseurs permettent d'obtenir de très bons taux de conversion des acides gras comportant au moins une insaturation.

Des exemples particulièrement avantageux de catalyseur sont donnés en Figure 1 A et B. Il s'agit des catalyseurs $M7_1$-SIPr, $M7_3$-SIPr, $M7_3$-like($^t$Bu), $M7_3$-like(C12), disponibles auprès d'Omega Cat System, Cesson-Sévigné, France et des catalyseurs Hoveyda-Grubbs 2 et Hoveyda-Grubbs 2-SIPr (commercialisés par Materia Inc., Pasadena, USA.

Le catalyseur utilisé dans la réaction de métathèse peut être éventuellement supporté. Les supports peuvent être variés et peuvent être choisis parmi le groupe constitué par les résines, les polymères, les PEGs ou les gels de silice ayant un groupement amino, hydroxy, alkylthio, haloalkyl ou carboxyle de surface ou terminal. Les nanotubes de carbone et les bio-polymères peuvent également être des supports envisageables.

Le catalyseur peut être ajouté sous forme dissoute dans un solvant organique tel que, par exemple, le dichlorométhane, en particulier le dichlorométhane dégazé et distillé, soit sous forme de poudre dans le milieu réactionnel initial. Le catalyseur peut être additionné au milieu réactionnel soit en une seule fois (addition du catalyseur sur une période de temps inférieure à 5 min, préférentiellement 30 s), soit de façon continue/plusieurs fois sur une période de temps supérieure ou égale à 5 min à au maximum la durée de la réaction de métathèse. A titre d'exemple, pour l'addition en continue du catalyseur, on peut citer une période de temps de 30 min, 1h ou de 2h dans le cas d'une réaction de métathèse croisée ou même 12h ou 24h dans le cas d'une réaction d'homométathèse.

De préférence, la réaction de métathèse s'effectue à une température supérieure à 25°C et inférieure à 100°C, préférentiellement à une température comprise entre 40 et 80°C, plus préférentiellement à une température comprise entre

45 et 65°C. La réaction peut également être conduite à une pression comprise entre 1 et 100 bar(s), préférentiellement entre 1 et 30 bar(s).

Avantageusement, lorsque l'acide gras comportant une insaturation est l'acide oléique, la réaction de métathèse s'effectue à une température comprise entre 48 à 55°C, préférentiellement à une température d'environ 50°C, c'est-à-dire 50 plus ou moins 1°C.

Le procédé de métathèse selon l'invention peut être effectué en présence ou non de solvant et/ou de liquide ionique. De préférence, dans le procédé selon l'invention, la réaction de métathèse s'effectue en l'absence de solvant. Alternativement, la réaction de métathèse peut être effectuée en présence de solvant et/ou de liquides ioniques. Les liquides ioniques peuvent être choisis parmi le groupe constitué par les sels liquides de formule générale $Q^+A^-$ dans laquelle $Q^+$ représente un ammonium quaternaire, un phosphonium quaternaire, un guanidinium quaternaire ou un sulphonium quaternaire et $A^-$ représente un anion capable de former un sel liquide en dessous de 90°C.

Dans la mesure du possible, la présence d'air et plus particulièrement de dioxygène est évitée lors de la réaction de métathèse. Par exemple, la réaction peut être effectuée sous atmosphère inerte, par exemple, sous atmosphère d'azote ou d'argon.

La réaction de métathèse dans le procédé selon l'invention peut être une réaction de métathèse croisée ou une réaction d'homométathèse.

Dans le cas d'une réaction de métathèse croisée, celle-ci peut en particulier s'effectuer entre un acide gras comportant au moins une insaturation tel que ceux mentionnés ci-avant et un composé hydrocarbure choisi parmi les hydrocarbures insaturés comprenant au moins une double liaison et constitué d'un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 10, préférentiellement de 2 à 5.

De préférence, ce composé hydrocarbure est choisi parmi le groupe constitué par l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 2-butène, l'isobutène, le 1-pentène, le 2-pentène, le3-pentène, le 2-méthyl-1-butène, le 2-méthyl-2-butène, le 3-méthyl-1-butène, le cyclopentène et un mélange de ces composés. L'éthylène et le butène sont particulièrement préférés pour effectuer la métathèse dans le cadre du procédé selon l'invention.

Avantageusement, le composé hydrocarbure est introduit dans le milieu réactionnel sous forme de gaz. Ceci est particulièrement avantageux, car une telle

procédure permet de chasser toute présence d'air et de dioxygène qui pourrait être en contact avec le milieu réactionnel.

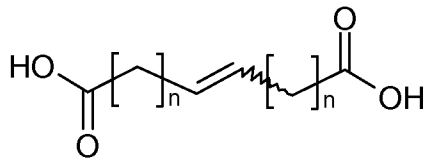
Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un très bon taux de conversion de l'acide gras comportant au moins une insaturation, avec un temps de réaction de métathèse limité. Par conversion, on désigne la transformation du composé de formule (I) obtenue par sa mise en contact avec un catalyseur de métathèse. Par temps de réaction limité, on vise, pour une réaction de métathèse croisée, un temps inférieur à 6h, préférentiellement inférieur à 4h, plus préférentiellement encore de l'ordre de 2h et pour une réaction d'homométathèse, un temps inférieur à 48h, préférentiellement inférieur à 36h, plus préférentiellement encore de l'ordre de 24h.

Dans ce temps de réaction, le taux de conversion obtenu est supérieur à 80%, préférentiellement supérieur à 85%.

La réaction de métathèse du procédé selon l'invention peut permettre d'obtenir différents produits de réaction, en particulier un diacide et/ou un ou plusieurs acide(s) monocarboxylique(s) (voir les schémas de réaction décrits à l'Exemple 1).

Selon les conditions de réaction, il est possible d'obtenir préférentiellement le diacide ou le(s) monoacide(s).

Selon un premier mode particulier de réalisation de l'invention, la réaction de métathèse est réalisée de manière à obtenir préférentiellement le diacide, par exemple un composé de formule (III) ci-après:




(III)

dans laquelle

- n est un nombre entier de 1 à 21,

ce composé de formule (III) étant obtenu par réaction de métathèse à partir d'un acide de formule (I) ci-avant dans lequel n est un nombre entier de 1 à 21.

La réaction de métathèse est alors préférentiellement conduite à une température inférieure ou égale à la température à laquelle le composé de formule (III) précipite. De surcroît, il est avantageux de choisir cette température de façon à ce qu'elle soit supérieure ou égale au point de fusion du composé de formule (I) et/ou des autres composés produits lors de la réaction de métathèse. Cette gamme de température permet ainsi de faire précipiter sélectivement et rapidement le composé

de formule (III), tout en maintenant les autres composés du milieu réactionnel sous forme soluble. Ceci permet de favoriser les déplacements d'équilibre dans le sens souhaité.

Avantageusement, la réaction de métathèse peut s'effectuer en présence d'un composé hydrocarbure sous forme gazeuse et/ou à une pression comprise entre la pression atmosphérique (dans les conditions normales de température et de pression) et 100 bars. Préférentiellement, la réaction est conduite à une pression allant de 2 à 30 bars, plus préférentiellement de 5 à 20 bars, plus préférentiellement encore de 1 à 3 bars. Avantageusement, la réaction est conduite à une pression allant de 1,5 bars à 2,5 bars, de manière encore préférée de 1,7 à 2,3 bars, typiquement la pression est de 2 bars plus ou moins 1 bar.

Dans ces conditions, le procédé permet d'obtenir un très bon taux de conversion d'au moins 80% pour conduire majoritairement à un rendement supérieur à 20% en composé de formule (III).

Selon un second mode particulier de réalisation de l'invention, la réaction de métathèse est réalisée de manière à obtenir préférentiellement le(s) monoacide(s).

Selon ce mode particulier, la réaction de métathèse peut également s'effectuer en présence d'un composé hydrocarbure tel que ceux décrits ci-avant sous forme gazeuse et/ou à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 100 bars. Préférentiellement, la réaction est conduite à une pression allant de 10 à 50 bars, et plus préférentiellement de 20 à 40 bars. Typiquement la pression est de 30 bars.

Dans ces conditions, le procédé permet d'obtenir un très bon taux de conversion d'au moins 80% pour conduire majoritairement à un rendement supérieur à 30% en monoacide(s).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans les exemples qui suivent, donnés à titre illustratif, et avec référence aux figures :

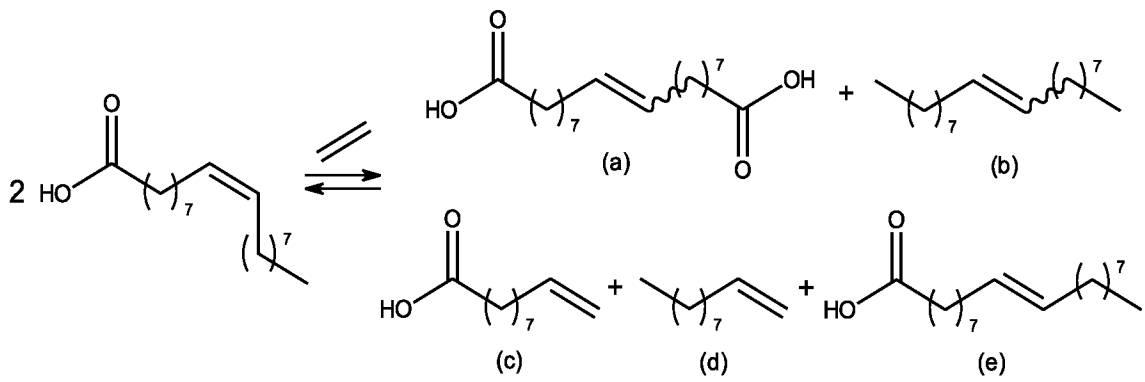
- la Figure 1 (A et B) représente une liste de structures chimiques de catalyseurs pouvant être utilisés pour mettre en œuvre l'invention, et
- la Figure 2 est un diagramme comparatif présentant les taux de conversion de l'acide oléique et les pourcentages en poids (massique) d'acide octadèc-9-ènedioïque, l'acide oléique ayant été prétraité avec différents sorbants.

**Exemple 1 : Procédé de métathèse selon l'invention**

a) Métathèse croisée : réaction d'éthènolyse

Dans un autoclave, introduire 3,52 g d'acide oléique à 85% (Nouracid HE 1885, Oleon) (soit 10,6 mmol d'acide oléique) et 105 mg de Tonsil® Supreme 110 FF (préalablement séchés à l'étuve à 90°C). Mettre sous vide puis sous azote. Agiter et chauffer à 50°C durant 2 heures. Ajouter 100 µL ($2{,}1.10^{-3}$ mmol, 0,02% mol) de solution de $M7_1$-SIPr à 17,5 g/L dans du dichlorométhane dégazé et distillé. Effectuer deux purges du réacteur avec de l'éthylène. Ajuster la pression en éthylène à 2 bars. Arrêter la réaction par retour sous atmosphère d'air et par ajout de quelques gouttes d'éthyle vinyle éther au bout de 2 heures.

Le schéma de la réaction est le suivant :



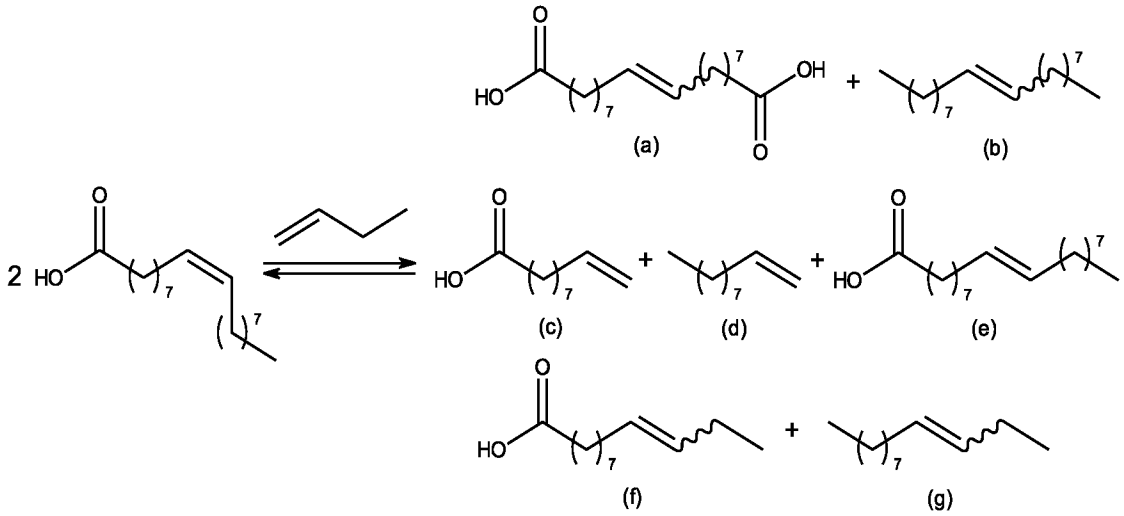

Le brut réactionnel est traité par du ($BF_3$.MeOH) afin d'estérifier les fonctions acides puis est analysé par chromatographie en phase gazeuse. La conversion de l'acide oléique est de 91%. Le pourcentage en poids d'acide octadèc-9-ènedioïque (a) est de 30,47%, le pourcentage en poids d'octadèc-9-ène (b) est de 13,76%, le pourcentage en poids d'acide élaïdique (e) est de 20,29%. On observe également la formation de 2,1% en poids de produits d'éthènolyse (acide déc-9-ènoïque (c) + 1-décène (d)), les pourcentages en poids étant donnés sur le poids total de brut réactionnel.

b) <u>Métathèse croisée : réaction de butènolyse</u>

Dans un autoclave, introduire 3,52 g d'acide oléique à 85% (Nouracid HE 1885, Oleon) (soit 10,6 mmol d'acide oléique) et 35 mg de Tonsil® Supreme 110 FF (préalablement séchés à l'étuve à 90°C). Mettre sous vide puis sous azote. Agiter et chauffer à 50°C durant 15 heures. Ajouter 50 mL ($1{,}05.10^{-3}$ mmol, 0,01% mol) de solution de $M7_1$-SIPr à 17,5 g/L dans du dichlorométhane dégazé et distillé. Effectuer deux purges du réacteur avec un mélange de 1-butène à 15% dans l'azote. Ajuster la pression du mélange de 1-butène à 15% dans l'azote à 2 bars.

Arrêter la réaction par retour sous atmosphère d'air et par ajout de quelques gouttes d'éthyle vinyle éther au bout de 2 heures.

Le schéma de la réaction est le suivant :

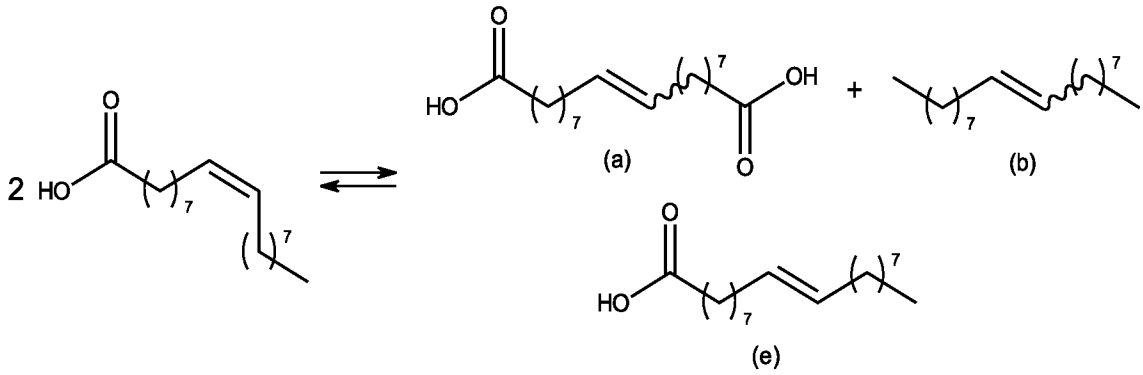



Le brut réactionnel est traité par du ($BF_3$.MeOH) afin d'estérifier les fonctions acides puis est analysé par chromatographie en phase gazeuse. La conversion de l'acide oléique est de 94%. Le pourcentage en poids d'acide octadèc-9-ènedioïque (a) est de 28,68%, le pourcentage en poids d'octadèc-9-ène (b) est de 11,51%, le pourcentage en poids d'acide élaïdique (e) est de 20,31%. On observe également la formation de 6,43% en poids de produits d'éthènolyse (acide déc-9-ènoïque (c) + 1-décène (d)) et de butènolyse (acide dodéc-9-ènoïque (f) + dodéc-1-ène (g)), les pourcentages en poids étant donnés sur le poids total de brut réactionnel.

c) Réaction d'homométathèse

Dans un ballon tricol de 250 mL, introduire 89 g d'acide oléique à 90% (Technical Grade, Sigma-Aldrich) (soit 0,315 mol d'acide oléique) et 890 mg de Tonsil® Supreme 112 FF (préalablement séchés à l'étuve à 90°C). Mettre sous vide puis sous azote. Agiter et chauffer à 50°C durant 15 heures. Ajouter 26 mg (0,031 mmol, 0,01% mol) de $M7_1$-SIPr. Agiter (agitation mécanique, pâle demi-lune, 330 tour/min) puis chauffer à 50°C durant 24h. Arrêter la réaction par ajout de 20 mL d'éthyle vinyle éther.

Le schéma de la réaction est le suivant :




Le brut réactionnel est traité par du ($BF_3$.MeOH) afin d'estérifier les fonctions acides puis est analysé par chromatographie en phase gazeuse. La conversion de l'acide oléique est de 91%. Le pourcentage en poids d'acide octadèc-9-ènedioïque (a) est de 34,82%, le pourcentage en poids d'octadèc-9-ène (b) est de 17,4%, le pourcentage en poids d'acide élaïdique (e) est de 18,81%, les pourcentages en poids étant donnés sur le poids total de brut réactionnel.

**Exemple 2 : Procédé de métathèse selon l'invention avec différents sorbants**

Dans un autoclave, introduire 3,52 g d'acide oléique à 85% (Nouracid HE 1885, Oleon) (soit 10,6 mmol d'acide oléique) et 105 mg de sorbants (préalablement séchés à l'étuve à 90°C). Mettre sous vide puis sous azote. Agiter et chauffer à 50°C durant 2 heures. Ajouter 100 µL ($2,1.10^{-3}$ mmol, 0,02% mol) de solution de $M7_1$-SIPr à 17,5 g/L dans le dichlorométhane dégazé et distillé. Effectuer deux purges du réacteur avec de l'éthylène. Ajuster la pression en éthylène à 2 bars. Arrêter la réaction par retour sous atmosphère d'air et par ajout de quelques gouttes d'éthyle vinyle éther au bout de 2 heures.

Le brut réactionnel est traité par du ($BF_3$.MeOH) afin d'estérifier les fonctions acides puis est analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Le pH des différents sorbants a été mesuré selon la méthode proposée par la norme ISO 787-9 décrite ci-après :

- Dans un bécher, peser 4 g de sorbant.
- Ajouter 48 g de méthanol et 48 g d'eau.
- Le mélange est agité durant 5 minutes avec un agitateur magnétique (vitesse 600-1000 rpm).
- Arrêter l'agitation et mesurer le pH de la suspension après une minute à l'aide d'un pH mètre.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1 ci-après :

**Tableau 1**

| Sorbant | pH |
|---|---|
| Fulcat 200 | 8,7 |
| Fulcat 400 | 9,3 |
| Pure Flo Natural B80 | 6,6 |
| Magnesol D60 | 9,8 |
| Magnesol R60 | 9,0 |
| Durcal 2 | 8,8 |
| Trisyl | 7,9 |
| Fulcat 22B | 2,4 |
| Trisyl 300 | 2,9 |
| Tonsil Supreme 110FF | 3,2 |
| Tonsil Supreme 112FF | 2,8 |

Les résultats de la synthèse sont présentés à la figure 2. Ceux-ci sont donnés en pourcentage de conversion de l'acide oléique et en pourcentages en poids d'acide octadèc-9-ènedioïque (a), les pourcentages en poids (ou massiques) étant donnés sur le poids total de brut réactionnel.

**Exemple 3 : Procédé de métathèse selon l'invention incluant un traitement thermique préalable de l'acide gras**

Dans un autoclave, introduire 3,52 g d'acide oléique à 85% (Nouracid HE 1885, Oleon) (soit 10,6 mmol d'acide oléique) et 105 mg de Tonsil® Supreme 110 FF (préalablement séchés à l'étuve à 90°C). Mettre sous vide puis sous azote. Agiter et chauffer à 100°C durant 2 heures sous vide (0,1 mbar). De nouveau à 50°C, ajouter 100 µL ($2{,}1.10^{-3}$ mmol, 0,02% mol) de solution de $M7_1$-SIPr à 17,5 g/L dans le dichlorométhane dégazé et distillé. Effectuer deux purges du réacteur avec de l'éthylène. Ajuster la pression en éthylène à 2 bars. Arrêter la réaction par retour sous atmosphère d'air et par ajout de quelques gouttes d'éthyle vinyle éther au bout de 2 heures.

Le brut réactionnel est traité par du ($BF_3$.MeOH) afin d'estérifier les fonctions acides puis est analysé par chromatographie en phase gazeuse. La conversion de l'acide oléique est de 86%. Le pourcentage en poids d'acide octadèc-9-ènedioïque (a) est de 27,98%, le pourcentage en poids étant donnés sur le poids total de brut réactionnel.

**Exemple 4 : Essai comparatif aux Exemples 1 et 3 - Procédé de métathèse sans traitement préalable de l'acide gras**

Dans un autoclave, introduire 3,52 g (10,6 mmol) d'acide oléique à 85% (Nouracid HE 1885, Oleon). Agiter à 50°C et ajouter 100 µL ($2{,}1.10^{-3}$ mmol, 0,02% mol) de solution de $M7_1$-SIPr à 17,5 g/L dans le dichlorométhane dégazé et distillé. Effectuer deux purges du réacteur avec de l'éthylène. Ajuster la pression en éthylène à 2 bars. Arrêter la réaction par retour sous atmosphère d'air et par ajout de quelques gouttes d'éthyle vinyle éther au bout de 2 heures.

Le brut réactionnel est traité par du ($BF_3$.MeOH) afin d'estérifier les fonctions acides puis est analysé par chromatographie en phase gazeuse. La conversion de l'acide oléique est de 20%. Le pourcentage en poids d'acide octadèc-9-ènedioïque (a) est de 5,37%, le pourcentage en poids étant donnés sur le poids total de brut réactionnel.

**Exemple 5 : Essai comparatif aux Exemples 1 et 3 - Procédé de métathèse avec traitement thermique de l'acide gras uniquement (sans traitement avec un sorbant)**

Dans un autoclave, introduire 3,52 g d'acide oléique à 85% (Nouracid HE 1885, Oleon) (soit 10,6 mmol d'acide oléique). Agiter à 100°C sous vide (0,1 mbar) durant 2 heures. Refroidir le milieu sous azote. A 50°C, ajouter 100 µL ($2{,}1.10^{-3}$ mmol, 0,02% mol) de solution de $M7_1$-SIPr à 17,5 g/L dans du dichlorométhane dégazé et distillé. Effectuer deux purges du réacteur avec de l'éthylène. Ajuster la pression en éthylène à 2 bars. Arrêter la réaction par retour sous atmosphère d'air et par ajout de quelques gouttes d'éthyle vinyle éther au bout de 2 heures.

Le brut réactionnel est traité par du ($BF_3$.MeOH) afin d'estérifier les fonctions acides puis est analysé par chromatographie en phase gazeuse. La conversion de l'acide oléique est de 84%. Le pourcentage en poids d'acide octadèc-9-ènedioïque (a) est de 21,19%, le pourcentage en poids étant donnés sur le poids total de brut réactionnel.

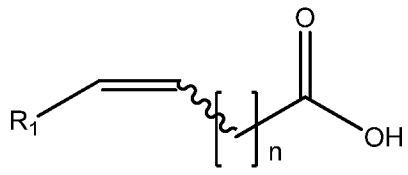
# REVENDICATIONS

1. Procédé de métathèse comportant la mise en contact d'au moins un acide gras avec un catalyseur de métathèse, ledit acide gras comportant au moins une insaturation, dans lequel l'acide gras est traité par un sorbant avant sa mise en contact avec le catalyseur de métathèse, le sorbant présentant un pH inférieur ou égal à 7,5 et comportant au moins 50% en poids de $SiO_2$ et au moins 5% en poids d'$Al_2O_3$, les pourcentages en poids étant donnés sur le poids total de sorbant.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel au moins une partie de la silice et de l'alumine sont présentes sous forme d'argile de type smectite.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'argile de type smectite est de la montmorillonite, de la bentonite et/ou de l'attapulgite.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'acide gras est de formule (I) suivante :




(I)

dans laquelle :

- n est un nombre entier compris entre 1 et 21,
- $R_1$ est un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle ou alcényle, linéaire ou ramifiée, de 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substituée par un ou plusieurs groupements hydroxyle(s) et/ou carboxyle(s).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel :

- n est un nombre entier compris entre 5 et 13,
- $R_1$ est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de 2 à 10 atomes de carbone, éventuellement substituée par un groupement hydroxyle.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'acide gras est un acide gras monoinsaturé choisi parmi l'acide myristoléique, palmitoléique, oléique, élaidique, ricinoléique, gadoléique et/ou érucique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'acide gras est l'acide oléique.

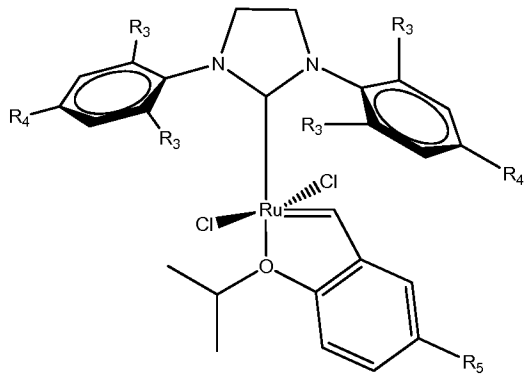
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le traitement avec le sorbant est effectué avec une quantité de sorbant comprise entre

0,01 et 10% en poids sur le poids total de produit à traiter, le produit à traiter comportant l'acide gras.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le traitement avec le sorbant est effectué à une température de 20 à 80°C pendant au moins une heure.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le catalyseur de métathèse est un catalyseur au ruthénium.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le catalyseur présente la formule (II) suivante :




(II)

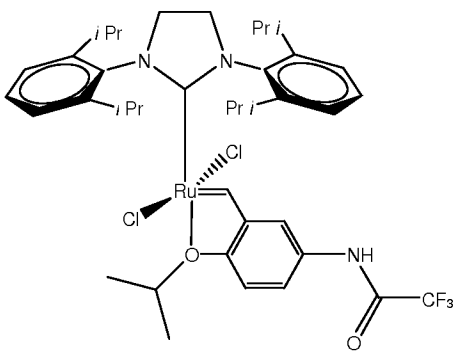
dans laquelle :

- $R_3$ est une chaîne alkyle de 1 à 5 atomes de carbones, éventuellement ramifiée,
- $R_4$ est un atome d'hydrogène, une chaîne alkyle de 1 à 3 atomes de carbone ou un alkyle éther avec une chaîne alkyle de 1 à 10 atomes de carbone,
- $R_5$ est un atome d'hydrogène ou un groupement –NH-CO-$R_6$, dans lequel $R_6$ est une chaîne oxyalkyle de 1 à 15 atomes de carbone, éventuellement ramifiée ou une chaîne alkyle de 1 à 5 atomes de carbone, éventuellement substituée par des atomes d'halogène.

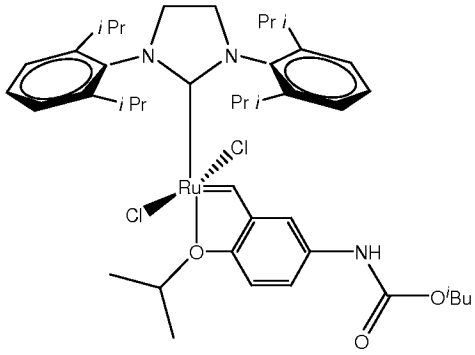
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le catalyseur est choisi parmi le groupe constitué par $M7_1$-SIPr, $M7_3$-SIPr, $M7_3$-like($^t$Bu), $M7_3$-like(C12), Hoveyda-Grubbs 2 et Hoveyda-Grubbs 2-SIPr.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le traitement de l'acide gras est effectué avant et éventuellement pendant la mise en contact avec le catalyseur de métathèse.

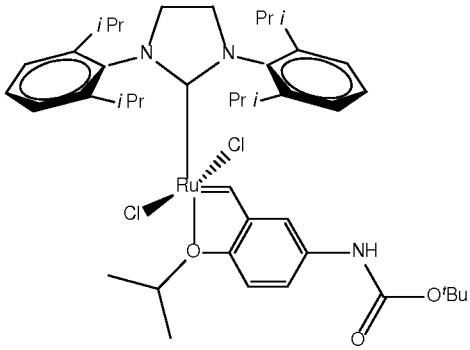
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le sorbant est maintenu dans le milieu réactionnel lors de la mise en contact de l'acide gras avec le catalyseur de métathèse.



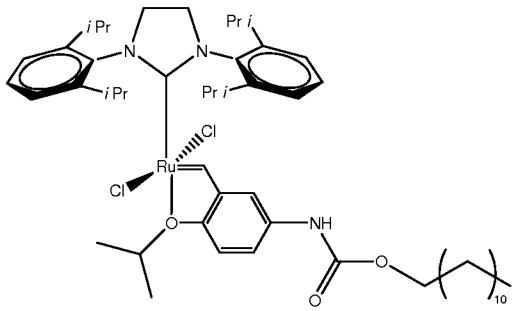

M7$_1$-SIPr




M7$_3$-SIPr

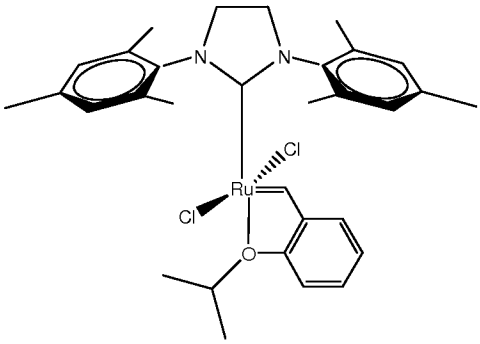



M7$_3$-like ($^t$Bu)

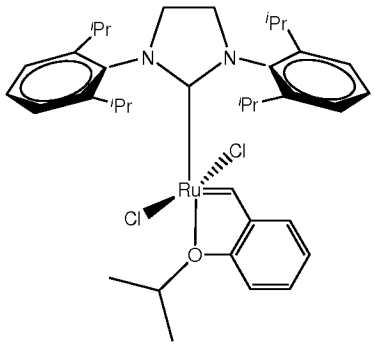



M7$_3$-like (C12)

**FIG. 1A**




Hoveyda-Grubbs 2




Hoveyda-Grubbs 2-SIPr

**FIG. 1B**

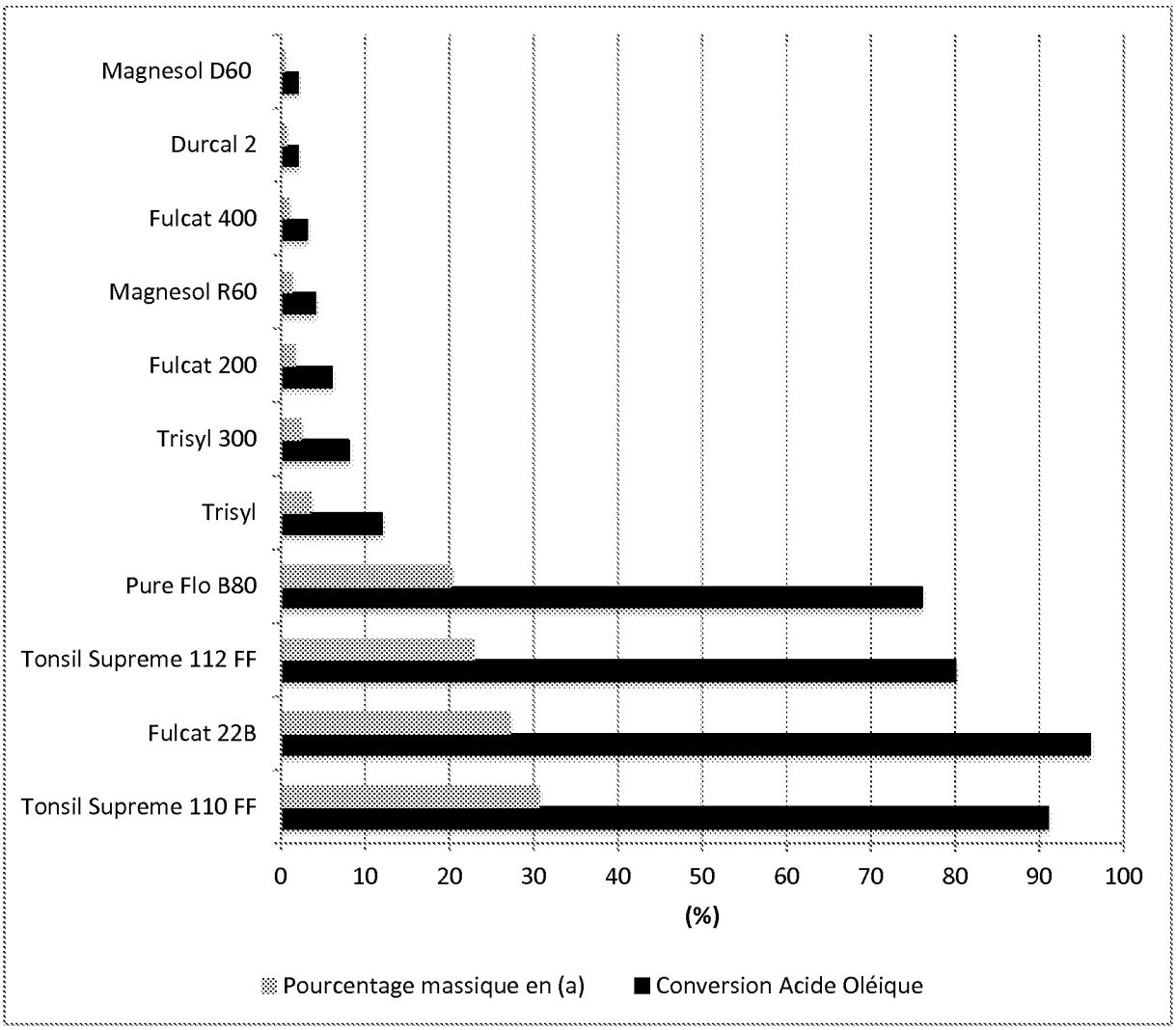

Magnesol D60
Durcal 2
Fulcat 400
Magnesol R60
Fulcat 200
Trisyl 300
Trisyl
Pure Flo B80
Tonsil Supreme 112 FF
Fulcat 22B
Tonsil Supreme 110 FF
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
(%)
Pourcentage massique en (a)
Conversion Acide Oléique

FIG. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C51/353 C07C51/47
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | WO 2008/140468 A2 (ELEVANCE RENEWABLE SCIENCES [US]; ABRAHAM TIMOTHY W [US]; KAIDO HIROKI) 20 November 2008 (2008-11-20) the whole document | 1-14 |
| A | WO 03/093215 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; LYSENKO ZENON [US]; MAUGHON BOB R [U) 13 November 2003 (2003-11-13) the whole document | 1-14 |

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 16 February 2016 | 01/03/2016 |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Fritz, Martin |

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2015/053211

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| WO 2008140468 A2 | 20-11-2008 | CN 101558027 A | 14-10-2009 |
| | | EP 2121546 A2 | 25-11-2009 |
| | | US 2009264672 A1 | 22-10-2009 |
| | | US 2015307438 A1 | 29-10-2015 |
| | | WO 2008140468 A2 | 20-11-2008 |
| WO 03093215 A1 | 13-11-2003 | AR 039482 A1 | 23-02-2005 |
| | | AU 2003241300 A1 | 17-11-2003 |
| | | BR 0309359 A | 22-02-2005 |
| | | CA 2482654 A1 | 13-11-2003 |
| | | CA 2701533 A1 | 13-11-2003 |
| | | CN 1649822 A | 03-08-2005 |
| | | CN 101172952 A | 07-05-2008 |
| | | CN 102936536 A | 20-02-2013 |
| | | EP 1501784 A1 | 02-02-2005 |
| | | JP 2005523931 A | 11-08-2005 |
| | | KR 20040111565 A | 31-12-2004 |
| | | MX PA04010803 A | 07-03-2005 |
| | | MY 144017 A | 29-07-2011 |
| | | RU 2352549 C2 | 20-04-2009 |
| | | US 2005154221 A1 | 14-07-2005 |
| | | US 2009143544 A1 | 04-06-2009 |
| | | WO 03093215 A1 | 13-11-2003 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2015/053211

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C51/353 C07C51/47
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|---|---|---|
| A | WO 2008/140468 A2 (ELEVANCE RENEWABLE SCIENCES [US]; ABRAHAM TIMOTHY W [US]; KAIDO HIROKI) 20 novembre 2008 (2008-11-20) le document en entier | 1-14 |
| | ----- | |
| A | WO 03/093215 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; LYSENKO ZENON [US]; MAUGHON BOB R [U) 13 novembre 2003 (2003-11-13) le document en entier | 1-14 |
| | ----- | |

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

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
|---|---|
| 16 février 2016 | 01/03/2016 |

| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale | Fonctionnaire autorisé |
|---|---|
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Fritz, Martin |



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

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

**Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets**

**Demande internationale n°**
PCT/FR2015/053211

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|---|---|
| WO 2008140468 A2 | 20-11-2008 | CN 101558027 A | 14-10-2009 |
| | | EP 2121546 A2 | 25-11-2009 |
| | | US 2009264672 A1 | 22-10-2009 |
| | | US 2015307438 A1 | 29-10-2015 |
| | | WO 2008140468 A2 | 20-11-2008 |
| WO 03093215 A1 | 13-11-2003 | AR 039482 A1 | 23-02-2005 |
| | | AU 2003241300 A1 | 17-11-2003 |
| | | BR 0309359 A | 22-02-2005 |
| | | CA 2482654 A1 | 13-11-2003 |
| | | CA 2701533 A1 | 13-11-2003 |
| | | CN 1649822 A | 03-08-2005 |
| | | CN 101172952 A | 07-05-2008 |
| | | CN 102936536 A | 20-02-2013 |
| | | EP 1501784 A1 | 02-02-2005 |
| | | JP 2005523931 A | 11-08-2005 |
| | | KR 20040111565 A | 31-12-2004 |
| | | MX PA04010803 A | 07-03-2005 |
| | | MY 144017 A | 29-07-2011 |
| | | RU 2352549 C2 | 20-04-2009 |
| | | US 2005154221 A1 | 14-07-2005 |
| | | US 2009143544 A1 | 04-06-2009 |
| | | WO 03093215 A1 | 13-11-2003 |