

(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
17 février 2005 (17.02.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/014518 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 67/08, 69/732, C10M 105/32,
C11C 3/04, H05B 6/64, C08G 63/06

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2004/002264

(22) Date de dépôt international : 13 juillet 2004 (13.07.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/09741 7 août 2003 (07.08.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : AL-
DIVIA S.A. [FR/FR]; 49, rue des Sources, F-69561 St Ge-
nis Laval (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CHAR-
LIER DE CHILY, Pierre [FR/FR]; 37, Côte Berthaud,
F-60540 Irigny (FR). RAYNARD, Mikaële [FR/FR]; 8,
avenue du Rozay, F-44250 Saint-Brevin-les-Pins (FR).

(74) Mandataire : RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel
Richebourg, Le Clos du Golf, 69, rue Saint-Simon,
F-42000 Saint-Etienne (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: ESTOLIDING METHOD USING DIELECTRIC HEATING

(54) Titre : PROCEDE D'ESTOLIDATION PAR CHAUFFAGE DIELECTRIQUE

(57) Abstract: The present invention relates to an estoliding method using dielectric heating (microwaves and high frequencies). Estoliding involves polycondensation between a hydroxyacid hydroxyl group and/or derivatives thereof and a carboxylic acid carboxyl group and/or derivatives thereof. The reagents are exposed to electromagnetic waves in frequency ranges between around 300 GHz and 3 MHz. The reagents are natural or synthetic and used alone or in a mixture. The estolides are used, e.g., as softeners and moisturisers in cosmetics, and are also valuable synthetic intermediates in esterification or transesterification reactions. Said estolides have remarkable properties of interest to lubricant manufacturers: biodegradability, oxidative stability, low temperature behaviour (pour point, cloud point) and wear resistance. The invention enables such compounds to be achieved far more quickly.

(57) Abrégé: La présente invention propose un procédé d'estolidation par chauffage diélectrique (micro-ondes et hautes fréquences). L'estolidation consiste en la polycondensation entre un groupe hydroxyle d'hydroxy-acides et/ou de leurs dérivés et un groupe carboxyle d'acides carboxyliques et/ou de leurs dérivés. Les réactifs sont soumis à des ondes électromagnétiques choisies dans les fréquences allant de environ 300 Ghz à 3 Mhz. Ils sont d'origine naturelle ou synthétique, et sont utilisés seuls ou en mélange. Les estolides sont utilisés par exemple comme émoullients et hydratants en cosmétique. ils représentent également d'intéressants intermédiaires de synthèse dans les réactions d'estérification ou de transestérification. Ils possèdent des propriétés remarquables pour le marché lubrifiant biodégradabilité, stabilité oxydative, comportement à froid (pour point, cloud point), anti-usure. L'invention permet d'obtenir ces composés bien plus rapidement.

WO 2005/014518 A1

Procédé d'estolidation par chauffage diélectrique.

Secteur technique de l'invention :

5 Les estolides et esters d'estolides trouvent de multiples applications.

En cosmétique, les estolides sont utilisés, par exemple, comme émoullissants et hydratants.

10 En lubrifiant, les estolides sont connus pour leur comportement remarquable à froid (pour point, cloud point...), leur biodégradabilité, leur stabilité à l'oxydation et leur performance anti-usure.

Ils représentent également d'intéressants intermédiaires de synthèse dans les réactions d'estérification ou de transestérification et de formation d'acides gras hydroxylés.

15

Problème posé :

20 Les procédés d'obtention d'estolides sont connus de l'homme de l'art. Néanmoins, ces procédés sont longs, coûteux et/ou nécessitent l'emploi de catalyseurs et/ou solvants, souvent toxiques.

La présente invention consiste en la fabrication d'estolides selon un procédé non toxique avec des gains de temps considérables.

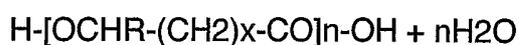
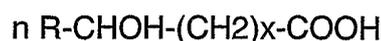
25

Art antérieur :

1- Réaction d'estolidation

30 L'estolidation consiste en la polycondensation entre un groupe hydroxyle d'hydroxy-acides et/ou de leurs dérivés d'acides carboxyliques (exemples non limitatifs : hydroxy-esters, hydroxy-amides) et un groupe carboxyle d'acides carboxyliques et/ou de leurs dérivés (exemples non limitatifs : hydroxy-acides, diacides).

Elle est effectuée à des températures allant de la température ambiante à la température limite de décomposition des réactifs, et de préférence entre 100 et 230°C, avec ou sans catalyseur, avec ou sans solvant, sous atmosphère normale ou riche en oxygène ou de préférence en présence de gaz inerte (dioxyde de carbone, azote, argon, ...) sous pression atmosphérique ou sous pression réduite, de préférence entre 10 et 50 mm de mercure, pour extraire complètement les molécules d'eau.



Avec

R : groupe aliphatique linéaire ou ramifié, insaturé ou saturé comprenant entre 1 et 23 carbones

x : entier compris entre 1 et 23

n : entier compris entre 2 et 16

La réaction est menée jusqu'au degré de polymérisation souhaité.

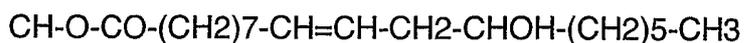
Les réactifs les plus utilisés pour cette réaction sont :

- l'huile de ricin et l'huile de lesquerelle, triglycérides comprenant respectivement 3 groupes hydroxyles et 2 groupes hydroxyles sur leurs chaînes carbonées
- et/ou leurs dérivés.

Huile de ricin :



|



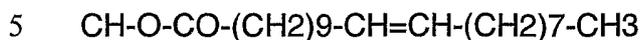
|



Huile de lesquerelle :



|



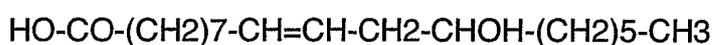
|



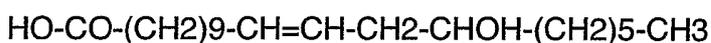
Et leurs dérivés :

10

Acide ricinoléique :



15 Acide lesquerolique :

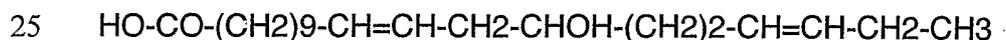


Acide densipolique:

20



Acide auricolique :



Les estolides peuvent servir ensuite d'intermédiaires de synthèse. On peut citer à titre d'exemples non limitatifs, les réactions d'estérification (donnant des esters d'estolides), de transestérification, d'étherification (donnant des esters d'estolides et des esters-ethers d'estolides), de formation d'hydroxy-acides.

30

Ils peuvent également subir des traitements tels que l'hydrogénation, la décoloration, la désodorisation.

35

2- Procédés de fabrication des estolides

Les procédés de production d'estolides sont nombreux et connus de l'homme de l'art.

5 Le brevet US 4,428,885 déposé en 1984 par The Nisshin Oil Mills, Ltd, « Esterification reaction products » décrit la formation d'esters d'estolides. Elle comprend deux étapes : l'estolidation et l'estérification avec des stérols. L'estolidation est effectuée à partir de l'acide 12 hydroxystéarique en présence de 0.3% de catalyseur de chlorure d'étain et de 5% de xylol, à 160-250°C pendant 7h. L'estolide obtenu a un indice d'acide de
10 50mgKOH/g. Les temps de réactions sont longs (7h) et le protocole utilise des catalyseurs et solvants toxiques.

Remarque : l'estérification de l'estolide avec des stérols a lieu entre 180 et 250°C, pendant 27h en présence de 0.3% de catalyseur de chlorure d'étain et de 5% de xylol.
15 L'ester d'estolide a un indice d'acide de 0.5mgKOH/g.

Le brevet 874,55 déposé en 1958 par Imperial Chemical Industries « Anti-foaming fatty acid ester-ethers » décrit un procédé d'obtention d'esters-ethers d'estolides en deux étapes : estolidation et esterification-étherification. Les estolides sont fabriqués par
20 polycondensation de l'acide ricinoléique (indice d'acide égal à 130 mgKOH/g) sur lui-même, à 160-170°C pendant 5h en présence de 0.25% de soude caustique et d'air. Les estolides obtenus ont un indice d'acide de 58.7 mgKOH/g et une viscosité à 100°C égale à 68.7cst.

Remarque : l'estérification-étherification des estolides formés est réalisée en milieu
25 alcalin par ajout de soude caustique, à 170-185°C, pendant 3h, sous un vide de 25-30psi. L'ester-ether obtenu a un indice de saponification égal à 103.2mg KOH/g.

Le brevet 5,204,375 déposé en 1993 par Itoh Seiyu Kabushiti Kaisha «Betaïne surface active agent having an estolide hydrophobic group » concerne la formation de bétaïne-
30 estolide en 3 étapes : estolidation, amidification et quaternisation. La réaction d'estolidation a lieu entre 170-230°C dans un temps qui peut varier entre 2h et 15h selon le degré de polymérisation à atteindre. Dans le cas de l'estolidation des acides gras d'huile de ricin (indice d'acide égal à 180 mgKOH/g), il faut 6h pour atteindre un dimère ayant un indice d'acide de 90 mgKOH/g.

Remarque : l'amidification par ajout d'amines est réalisée à 150-190°C, sous vide, dans une atmosphère dépourvue d'oxygène pendant 6h. La quaternisation par ajout d'un composé halogéné a lieu à 80°C pendant 6h en présence d'un catalyseur alcalin.

5

Le brevet US 6,316,649 déposé en 1998 par The United States of America « Biodegradable oleic estolide ester base stocks and lubricants » décrit la formation d'esters d'estolides en 2 étapes : estolidation, estérification. L'estolidation fait intervenir l'acide oléique comme matière première. Elle est réalisée en milieu acide H₂SO₄ à 10 55°C pendant 24h, sous un vide de 686mmHg. Dans ce cas, la réaction fait intervenir les insaturations de l'acide oléique et nécessite l'emploi d'un catalyseur toxique qu'il faut éliminer. Cela nécessite une étape de traitement supplémentaire et n'exclut pas la présence de traces de catalyseur et de dérivés tels que les esters d'acide sulfurique.

15 Remarque : l'estérification avec l'alcool 2ethyl hexanol nécessite 2h à 55°C sous vide. La réaction est suivie d'une étape de neutralisation et de décantation.

Le brevet 5,380,894 déposé en 1995 par The United States of America « Production of hydroxy fatty acids and estolide intermediates » décrit la formation d'estolides à partir 20 d'acides gras insaturés, en présence de catalyseur, d'eau, sous un vide de 30-60 psi à 230-250°C pendant 3h.

Dans ce cas, la réaction fait intervenir les insaturations des acides gras et non la liaison ester (groupes hydroxyl-acides carboxyliques).

25 Le brevet 2,049,072 déposé en 1933 par Louis A.Mikeska et Luther B.Turner, « lubricants and methods of preparing same » décrit la réaction d'estérification entre l'huile de ricin et un acide mono ou di carboxylique.

Si l'acide utilisé a un faible poids moléculaire, la réaction est menée à 100-150°C en présence de 0,1-1% de catalyseur acide.

30 Si l'acide utilisé a un fort poids moléculaire, les conditions opératoires préconisées sont : 180-220°C en l'absence de catalyseur.

Les estolides peuvent être stabilisés par hydrogénation, halogénéation, alkylation, arylation, et/ou hydroxylation suivie d'une estérification. Il est conseillé d'utiliser 5 à 50%

de ces produits dans une formule lubrifiante à base d'huile minérale et d'additifs complémentaires

Dans ce dit brevet, aucune information sur le temps réactionnel n'est donnée.

- 5 Le brevet 657,659 déposé en 1948 par Marks&Clerk "Improvements in and relating to emulsifying agents and to processes and compositions in which, or in the preparation of which, emulsifying agents are used" consiste en l'estérification des estolides par le glycerol.

La première phase est l'estolidation à partir de l'acide 9-10 dihydroxystéarique à 180°C.

- 10 L'indice d'acide de l'estolide doit être égal à 140 mgKOH/g.

Dans ce dit brevet, aucune information sur le temps réactionnel n'est donnée.

- Remarque : la seconde phase consiste à estérifier les estolides formés par du glycérol en présence de glycéroxyde de sodium à 196-198°C pendant 1h10. Les esters ont un indice d'acide égal à 10,9 mgKOH/g et un indice de saponification égal à 157 mg
- 15 KOH/g.

En présence d'acide sulfurique H₂SO₄, la réaction dure 4h.

- 20 Le brevet japonais 213,387 déposé en 1990 par Yamaguchi et Al décrit le procédé de fabrication d'estolides par voie enzymatique d'acides gras hydroxylés.

- Le brevet 0,665,284,A2 déposé en 1995 par The Lubrizol Corporation « Oils thickened with estolides of hydroxy-containing triglycerides » consiste en la formation d'esters d'estolides de triglycérides à partir d'huile hydroxylée (exemples : huile de ricin, huile de lesquerelle) et d'acides mono ou dicarboxyliques, en présence de xylène et d'un catalyseur acide comme l'acide paratoluène sulfonique, à 150°C. La réaction est facilitée par l'emploi d'un excès d'acide ou par évacuation permanente de l'eau produite.
- 25

- Le protocole utilise des solvants toxiques qu'il faut éliminer nécessitant des étapes de traitement supplémentaires. Ces étapes sont longues et coûteuses.
- 30

Résumé de l'invention :

La présente invention propose un nouveau procédé industriel, permettant l'estolidation entre un groupe hydroxyle d'hydroxy-acides et/ou de leurs dérivés d'acides
5 carboxyliques (exemples non limitatifs : hydroxy-esters, hydroxy-amides) et un groupe carboxyle d'acides carboxyliques et/ou de leurs dérivés (exemples non limitatifs : hydroxy-acides, diacides), d'origine naturelle ou synthétiques, seuls ou en mélange.

Ce procédé utilise les ondes électromagnétiques. Il est non toxique et permet des gains de temps considérables.

10

Description de l'invention :

La présente invention propose un procédé industriel nouveau, utilisant les ondes
15 électromagnétiques pour fabriquer des estolides.

Ce procédé permet de réduire de manière tout à fait considérable les temps de réaction et d'économiser de l'énergie avec des coûts d'investissement plus faibles.

20 Les bénéfices de la présente invention sont :

- 1- de réduire de manière significative les temps de réaction ;
- 2- de réaliser la réaction en une seule étape ;
- 3- de ne pas utiliser de solvant
- 4- d'économiser de l'énergie (avec des temps significativement plus courts) ;
- 25 5- d'éviter le « burn-up » et les sous-réactions indésirées.

Le Demandeur a déposé une demande de brevet FR 98 13770 et une demande de brevet PCT WO 00/26265 (PCT/FR99/02646) concernant un procédé original de chauffage diélectrique.

30

Ce brevet ne donne pas d'exemple d'estolidation.

Il n'était de plus pas évident que le chauffage diélectrique donne d'excellents résultats dans la réaction d'estolidation, car cette réaction est très particulière, comme le montrent les brevets précités, et il n'était pas évident que la généralité du brevet WO 00/26265 s'applique à cette sélection.

5

1- Principe du chauffage diélectrique

On utilisera le chauffage diélectrique, c'est-à-dire un chauffage sous fréquences micro-ondes ou hautes fréquences, comme décrit dans les brevets précités, dont on donne ci-dessous un extrait pour la convenance de l'homme de métier, et auquel celui-ci pourra se reporter utilement pour les détails de mise en œuvre.

10

Le procédé d'estolidation selon la présente invention est caractérisé par le fait que le réactif ou le mélange réactionnel est soumis à un chauffage diélectrique pendant la réaction.

15

De préférence :

Le chauffage est effectué par utilisation de fréquences micro-ondes ou bien par utilisation de fréquence radio.

20

Il est mis en œuvre avec ou sans catalyseur.

On peut ajouter au réactif ou au mélange réactionnel des catalyseurs hétérogènes ou homogènes.

25

On peut ajouter au réactif ou au mélange réactionnel des catalyseurs répondant aux fréquences-radio ou aux fréquences micro-ondes, tels que l'acétate de sodium.

Le réactif ou mélange réactionnel, et éventuellement le(s) catalyseur(s), est placé dans un réacteur de type batch ou discontinu adapté pour recevoir des fréquences micro-ondes ou fréquences radio.

30

Le réactif ou le mélange réactionnel, et éventuellement le(s) catalyseur(s), peut aussi être placé dans un réacteur adapté pour faire des réactions en continu.

Les fréquences sont comprises entre environ 30 GHz et environ 300 MHz.

Les fréquences sont 2.45 GHz ou 915 MHz.

Les fréquences sont comprises entre environ 300 MHz et environ 3 MHz.

Les fréquences sont 13.56 MHz ou 27.12 Mhz.

2- Le procédé d'estolidation

5

L'invention consiste à soumettre des hydroxy-acides et/ou leurs dérivés d'acides carboxyliques (exemples non limitatifs : hydroxy-esters, hydroxy-amides) avec des acides carboxyliques et/ou leurs dérivés (exemples non limitatifs : hydroxy-acides, diacides) à un champ électromagnétique et à les condenser pour former des estolides.

10 On soumet les réactifs, seuls ou en mélange, à des ondes électromagnétiques choisies dans les fréquences allant de environ 30 GHz à environ 3 MHz.

Les fréquences micro-ondes sont comprises entre environ 300 Mhz et environ 30 Ghz, préférentiellement à 915 MHz (fréquence autorisée avec une tolérance de 1.4%) ou à
15 2.45 GHz (fréquence autorisée avec une tolérance de 2%)

Les hautes fréquences sont comprises entre environ 3 MHz et environ 300 MHz, préférentiellement à 13.56 MHz (fréquence autorisée avec une tolérance de 0.05%) ou à 27.112 MHz (fréquence autorisée avec une tolérance de 0.6%).
20

Les températures de réaction se situent entre 50 et 300 °C et, mieux encore, entre 150 et 300 °C, sous agitation permanente et préférentiellement sans catalyseur. On réalise l'opération sous atmosphère normale ou riche en oxygène ou de préférence en présence de gaz inerte (dioxyde de carbone, azote, argon,...) sous pression
25 atmosphérique ou sous pression réduite, de préférence entre 10 et 50 mm de mercure, si l'on désire extraire complètement les molécules d'eau.

Les températures de réaction dépendent des réactifs utilisés et de leur température de décomposition. Plus les réactifs ont un poids moléculaire faible, plus la température réactionnelle est basse. Inversement, les réactifs à haut, poids moléculaire autorisent
30 une température réactionnelle plus élevée.

Le temps total de réaction est fonction du dispositif utilisé, de la température atteinte et du produit que l'on souhaite obtenir (autrement dit du degré d'estolidation que l'on souhaite atteindre).

- 5 Les estolides sont réalisés en une seule étape d'une manière avantageuse ou en plusieurs étapes. On réalise l'opération en batch ou, de manière avantageuse, en continu.

- 10 On arrête l'estolidation en laissant refroidir ou en refroidissant le réactif ou le mélange réactionnel à une température inférieure à la température de réaction et ce, suivant le degré d'estolidation que l'on souhaite obtenir.

- 15 Le degré d'estolidation et la composition de l'estolide obtenu sont déterminés par diverses analyses : quantité d'eau formée au cours de la synthèse, indice de réfraction, indice d'acide, indice de saponification, viscosité, chromatographie, indice d'hydroxyle...

3- Les réactifs

- 20 Par la présente invention, les réactifs peuvent être choisis parmi tous les hydroxyacides, les acides carboxyliques et leurs dérivés, d'origine végétale ou synthétique.

- 25 En tant que composés hydroxylés, on entend par exemple, les hydroxyacides, les hydroxyesters, glycols, polyglycols, polyglycérols, alcools, composés aminés hydroxylés, estolides, lactones, lactides et dérivés.

- 30 En tant qu'hydroxyacides, on peut mentionner, entre autre, l'acide ricinoléique, l'acide 12 hydroxystéarique, l'acide lesquerolique, l'acide densipolique, l'acide auricolique, l'acide dimorphecolique, les 2 hydroxyacides (α hydroxyacides) tels que l'acide nervonique, l'acide cerebronique.

- En tant qu'hydroxyesters, on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, huile de ricin, huile de lesquerelle, huile ergot, huile kamala, huile munch (sebastiana

commersaniana), ricinoléate de méthyle, ricinoléate d'éthyle, 12 hydroxystéarate de méthyle, 12 hydroxystéarate d'éthyle, huile de lanoline, cire de lanoline

5 En tant qu'acides monocarboxyliques, on entend par exemple l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide oléique, l'acide stéarique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, l'acide caprylique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide butanoïque, l'acide hexanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide undecanoïque, l'acide dodecanoïque, l'acide octanoïque.

10 En tant qu'acides dicarboxyliques, on peut mentionner à titre d'exemples non limitatifs l'acide phtalique, l'acide sebacique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimelique, l'acide subérique, l'acide azelaïque, l'acide sebacique, l'acide maléique, l'acide fumarique.

15 En tant qu'acides aryl carboxyliques, on peut citer, à titre d'exemples non limitatifs, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide hemimellitic, l'acide trimellitique, l'acide trimerique, l'acide pyromellitic, l'acide benzoïque.

20 En tant qu'alcool polyhydrique, on peut mentionner, entre autres, le glycérol, le sorbitol, le sucrose, le mannitol, le xylitol, le néopentylglycol, le pentaérythritol, le saccharose, la galactose, le glucose, le maltose, le fructose, le maltitol, le lactitol, l'altrose, le gulose, les polyalkylèneglycols, les polyglycérols, les polyphénols, les alkylpolyglucosides, les polyglucosides, le glycol, le pentaérythritol, l'éthane 1,2 diol, le 1,4 butanediol, 1,6 hexanediol, les aminoalcools (par exemple la diéthanolamine DEA la triéthanolamine TEA, 3-amino 1,2 propanediol), les époxyalcools et leurs analogues.

25 En tant qu'alcool monohydrique, on peut utiliser seul ou en mélange, les alcools gras saturés ou insaturés, les vitamines (par exemple tocophérol, acide ascorbique, rétinol), les stérols (dont les phytostérols), les hémiacétals (par exemple 1-éthoxy -1-éthanol), les aminoalcools (par exemple 2-2'-amino éthoxy éthanol), les époxyalcools (par
30 exemple 2-3 époxy-1-propanol) et leurs analogues.

Les réactifs peuvent subir un traitement préalable visant à les rendre plus réactifs ou au contraire moins réactifs comme par exemple l'hydrogénation, l'hydroxylation, l'époxydation, la phosphitation, la sulfonation.

- 5 Parmi les catalyseurs ou adjuvants, on entendra à titre d'exemples non limitatifs les catalyseurs acides usuels (acide paratoluènesulfonique, acide sulfurique, acide phosphorique, acide perchlorique...), les catalyseurs basiques usuels (soude, potasse, alcoolate de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux, acétate de sodium, triéthylamines, dérivés de pyridine...), les résines acides et/ou basiques de type
10 Amberlite™, Amberlyst™, Purolite™, Dowex™, Lewatit™, les zéolithes, les enzymes, les noirs de carbone et les fibres de carbone activées.

Applications :

- 15 Le Demandeur a découvert un procédé d'estolidation pour le marché cosmétique, dermatologique, pharmaceutique, alimentaire et pour l'industrie.

Les estolides sont utilisés notamment :

- 20
- comme base pour la synthèse d'esters,
 - comme émoullient et hydratant dans la fabrication de produits cosmétiques, dermatologiques, vétérinaires, pharmaceutiques,
 - comme fluides hydrauliques ou lubrifiant en industrie.

- 25 Parmi ces applications, les estolides servent de base pour la synthèse d'esters.

La fabrication des esters d'alcools polyhydriques fait l'objet d'une demande de brevet FR n°02 05396 du 25 avril 2002.

- 30 Ils peuvent être en effet partiellement transestérifiés avec des huiles végétales ou avec des huiles végétales polymérisées ou oxypolymérisées ou ils peuvent être partiellement estérifiés avec des acides gras saturés ou insaturés pour être utilisés :

- dans des applications cosmétiques comme émoullissants et hydratants dans la fabrication de bains moussants, shampooings, démaquillants, crèmes de soins pour tout type de peaux, crèmes pour le corps, lotions...

5

- dans des applications pharmaceutiques et dermatologiques dans la fabrication d'onguents, de produits dermatologiques...
- dans des applications alimentaires comme additifs alimentaires,

10

- dans des applications industrielles comme l'industrie textile, papier, des lubrifiants, des plastiques, des adhésifs

Cette liste n'est pas exhaustive. Ces estolides sont utilisables dans toutes les applications actuelles et futures de ces produits.

15

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont être maintenant présentés.

20

EXEMPLES

Les exemples suivants sont réalisés à une fréquence de 2,45 Ghz ou de 915 MHz.

25

Comme indiqué dans ce présent brevet, le chauffage diélectrique, c'est-à-dire le chauffage sous fréquences micro-ondes ou hautes fréquences, permet des gains de temps et d'énergie, combinés à un coût d'investissement plus faible.

Les tableaux ci-dessous montrent l'efficacité du chauffage diélectrique comparé au chauffage classique.

30

I- COMPARAISON AVEC ITOH SEIYU KABUSHITI KAISHA

Le brevet 5,204,375 déposé en 1993 par Itoh Seiyu Kabushiti Kaisha «Betaïne surface active agent having an estolide hydrophobic group »

- 5 Dans le cas de l'estolidation des acides gras d'huile de ricin (indice d'acide égal à 180 mgKOH/g), il faut 6h, sous azote, pour atteindre un dimère ayant un indice d'acide de 90 mgKOH/g.

Société	Réactifs	Qt (g)	catalyseur	T (°C)	t (h)	IA' mgKOH/g	estolide
10 ITOH"	Acide ricinoléique	641		170-200	6	90	dimère
Invention	Acide ricinoléique	1200		170	6	87	dimère
Invention	Acide ricinoléique	1200		200	6	56	trimère

Avec :

- 15 Qt(g) : quantité de réactifs utilisés, en g
 IA' : indice d'acide de l'estolide formé, en mgKOH/g
 ITOH" : ITOH SEIYU KABUSHITI KAISHA

20 II- RESULTATS de la présente invention

1- estolidation entre l'huile de ricin ou l'huile de ricin hydrogénée et l'acide oléique

- 25 Les synthèses sont effectuées sans catalyseur et sous vide.

Les exemples 1,2, 4 sont des réactions de 3h.

Pour l'exemple 3, le temps réactionnel est de 1h30.

- 30 Les exemples 1 et 2 sont des mélanges avec excès d'acide.
 L'exemple 3 est réalisé dans des conditions stoéchiométriques.

Ex	Ri	Rih	C18 : 1	mol	T	R %	AG d	Eau d	Tot g	IA	II	diènes	v
1	44	0	56	1/ 4.5	230	45	51	27	78	74	93	-	59
2	0	44	56	1/ 4.5	230	85	10	52	62	47	59	-	82
3	54	0	46	1/3	230	70	0	54	54	27	93	-	85
4	100	0	0		230	0	0	0	0	0	84	-	175

Avec :

Ex = exemples

10 Ri = huile de ricin

Ri H = huile de ricin hydrogénée

C18 :1 acide oléique

Mol : ratio molaire

T = température

15 R% = rendement de la réaction

AG d = quantité d'acides gras distillés en g

Eau d = quantité d'eau distillée en g

Tot g = Ag d+ eau d

IA = indice d'acide du produit formé en mgKOH/g

20 II = indice d'iode du produit formé en gI₂/100g

Diènes = quantité de diènes conjugués

V = viscosité à 40°C, en cP

L'estolidation se traduit par :

25 - une formation d'eau (eau d) accompagnée de distillation d'acides gras (AG d)

- une diminution de l'indice d'acide IA

Ces résultats permettent d'en déduire le rendement de la réaction R%.

30 Il n'y a pas de réaction de déshydratation à 230°C, confirmé par :

- les indices d'iode

Remarque : valeurs théoriques des indices d'iode II :

II(Ri)=85 gI2/100g

II(Rih)=0 gI2/100g

II(C18 :1)=90 gI2/100g

- 5 On en déduit les indices d'iode théoriques des mélanges :
- Lot 1 II (1) = 88
- Lot 2 II(2)=51
- Lot 3 II(3)=88

- 10 - les résultats de diènes conjugués (pas d'isomérisation)

2- estolidation entre esters d'huile de ricin

- 15 Les synthèses sont réalisées à une température comprise entre 250 et 300°C pendant 2h00.

Ex	Ri h	Huile soja h	Huile polyinsaturée	AcNa	Iii	Iipolym	II
5	0	0	50	0.1	80	53	80
6	0	50	50	0.1	80	53	57

20

Avec :

Ex = exemples

Ri H = huile de ricin hydrogénée

Huile de soja H = huile de soja hydrogénée

- 25 AcNa = acétate de sodium

Iii = indice d'iode initial en gI2/100g

Iipolym = indice d'iode de l'estolide formé sans déshydratation en gI2/100g

II = indice d'iode de l'estolide formé en gI2/100g

- 30 Cette réaction s'accompagne de déshydratation dans le cas d'utilisation d'huile de ricin (Ri) :

Exemple 5 : 71% déshydratation

REVENDICATIONS

- 5 1 Procédé d'estolidation caractérisé en ce qu'il consiste en ce que la polycondensation entre un groupe hydroxyle d'hydroxy-acides et/ou de leurs dérivés d'acides carboxyliques (exemples non limitatifs : hydroxy-esters, hydroxy-amides) et un groupe carboxyle d'acides carboxyliques et/ou de leurs dérivés (exemples non limitatifs : hydroxy-acides, diacides), seuls ou en mélanges est mise en œuvre sous chauffage diélectrique.
- 10 2 Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le temps de réaction, qui, est fonction du dispositif utilisé, de la température atteinte et du produit que l'on souhaite obtenir (autrement dit du degré d'estolidation que l'on souhaite atteindre) est généralement compris entre environ
- 15 1 heure et environ 3 heures.
- 3 3 Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il n'utilise pas de solvant.
- 20 4 Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le chauffage diélectrique est réalisé de préférence dans une atmosphère dépourvue d'oxygène.
- 25 5 Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le chauffage est effectué par utilisation de fréquences choisies parmi les fréquences micro-ondes ou hautes fréquences.
- 30 6 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que les fréquences des ondes électromagnétiques utilisé dans le chauffage diélectrique varient de 30 Ghz à 3 Mhz.

- 7 Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que les fréquences micro-ondes MO sont comprises entre environ 300 MHz et environ 30GHz, préférentiellement à 915 MHz qui représente une fréquence autorisée avec une tolérance de 1.4% ou à 2.45 GHz qui représente une fréquence autorisée avec une tolérance de 2%.
- 8 Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que les hautes fréquences HF sont comprises entre environ 3 MHz et environ 300MHz, préférentiellement à 13.56 MHz qui représente une fréquence autorisée avec une tolérance de 0.05% ou à 27.12 MHz qui représente une fréquence autorisée avec une tolérance de 0.6%.
- 9 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que la température à laquelle est soumis le réactif ou le mélange réactionnel, et éventuellement le(s) catalyseur(s), est comprise entre 50 et 300°C, préférentiellement entre 150 et 300°C.
- 10 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le temps de montée en température est choisi entre 3 et 150 minutes.
- 11 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisé en ce que le temps de réaction dépend de l'estolide que l'on souhaite obtenir et du degré d'estolidation attendu.
- 12 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre avec ou sans catalyseurs.
- 13 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 caractérisé en ce qu'on ajoute au réactif ou au mélange réactionnel des catalyseurs hétérogènes ou homogènes, et de préférence des catalyseurs acides.

- 14 Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce qu'on ajoute au réactif ou au mélange réactionnel des catalyseurs répondant aux fréquences-radio ou aux fréquences micro-ondes.
- 5 15 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que le réactif ou le mélange réactionnel, et éventuellement le(s) catalyseur(s), est placé dans un réacteur de type batch ou discontinu adapté pour recevoir des fréquences micro-ondes ou fréquences radio.
- 10 16 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 caractérisé en ce que le réactif ou le mélange réactionnel, et éventuellement le(s) catalyseur(s), est placé dans un réacteur adapté pour faire des réactions en continu.
- 15 17 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 caractérisé en ce qu'il comporte une polycondensation sous atmosphère normale ou riche en oxygène ou de préférence inerte ; sous pression atmosphérique ou sous pression réduite, de préférence entre 50 et 10 mm de mercure ; en renouvelant régulièrement l'atmosphère, sous agitation permanente.
- 20 18 Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce qu'il comporte une étape d'arrêt de la réaction de polycondensation en laissant refroidir ou en refroidissant le réactif ou le mélange réactionnel.
- 25 19 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 caractérisé en ce que les réactifs sont choisis parmi les hydroxyacides, les hydroxyesters, les acides monocarboxyliques, les acides dicarboxyliques, les alcools monohydriques, les alcools polyhydriques et leurs dérivés, d'origine naturelle ou synthétique.
- 30 20 Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce que, en tant que hydroxyacides, on utilise l'acide ricinoléique, l'acide 12 hydroxystéarique, l'acide lesquerolique, l'acide densipolique, l'acide auricolique, l'acide

dimorphecolique, les 2 hydroxyacides (α hydroxyacides) tels que l'acide nervonique, l'acide cerebronique.

- 5
10
15
20
25
30
- 21 Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce qu'en tant qu'hydroxyesters, on utilise l'huile de ricin, huile de lesquerelle, huile ergot, huile kamala, huile munch (sebastiana commersaniana), ricinoléate de méthyle, ricinoléate d'éthyle, 12 hydroxystéarate de méthyle, 12 hydroxystéarate d'éthyle, huile de lanoline, cire de lanoline, les polymères de triglycérides.
- 22 Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce qu'en tant qu'acides monocarboxyliques, on utilise l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide oléique, l'acide stéarique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, l'acide caprylique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide butanoïque, l'acide hexanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide undecanoïque, l'acide dodecanoïque, l'acide octanoïque.
- 23 Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce qu'en tant qu'acides dicarboxyliques, on utilise l'acide phtalique, l'acide sebacique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimelique, l'acide subérique, l'acide azelaïque, l'acide sebacique, l'acide maléique, l'acide fumarique.
- 24 Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce qu'en tant qu'acides aryl carboxyliques, on utilise l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide terephtalique, l'acide hemimellitic, l'acide trimellitique, l'acide trimerique, l'acide pyromellitic, l'acide benzoïque.
- 25 Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce qu'en tant qu'alcool polyhydrique, on peut mentionner, entre autres, le glycérol, le sorbitol, le sucrose, le mannitol, le xylitol, le néopentylglycol, le pentaérythritol, le saccharose, la galactose, le glucose, le maltose, le fructose, le maltitol, le lactitol, l'altrose, le gulose, les polyalkylène glycols, les polyglycérols, les

polyphénols, les alkylpolyglucosides, les polyglucosides, le glycol, le pentaérythritol, l'éthane 1,2 diol, le 1,4 butanediol, 1,6 hexanediol, les aminoalcools (par exemple la diéthanolamine DEA la triéthanolamine TEA, 3-amino 1,2 propanediol), les époxyalcools et leurs analogues.

5

26 Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce qu'en tant qu'alcool monohydrique, on peut utiliser seul ou en mélange, les alcools gras saturés ou insaturés, les vitamines (par exemple tocophérol, acide ascorbique, rétinol), les stérols (dont les phytostérols), les hémiacétals (par exemple 1-éthoxy -1-éthanol), les aminoalcools (par exemple 2-2'-amino éthoxy éthanol), les époxyalcools (par exemple 2-3 époxy-1-propanol) et leurs analogues.

10

27 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 26 caractérisé en ce qu'on utilise un réactif isolé ou un mélange réactionnel comportant deux ou plusieurs composants, ces mélanges réactionnels comportant des proportions équivalentes de chaque composant ou certains composants peuvent être majoritaires.

15

28 Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 26 caractérisé en ce que les réactifs subissent un traitement préalable visant à les rendre plus réactifs ou au contraire moins réactifs comme par exemple l'hydrogénation, l'hydroxylation, l'époxydation, la phosphitation, la sulfonation.

20

29 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 28 caractérisé en ce que, parmi les catalyseurs ou adjuvants, on utilise les catalyseurs acides usuels (acide paratoluènesulfonique, acide sulfurique, acide phosphorique, acide perchlorique), les catalyseurs basiques usuels (soude, potasse, alcoolate de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux, acétate de sodium, triéthylamines, dérivés de pyridine), les résines acides et/ou basiques de type Amberlite™, Amberlyst™, Purolite™, Dowex™, Lewatit™, les zéolithes et les enzymes, les noirs de carbone et les fibres de carbone activées.

25
30

- 5 30 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 29 caractérisé en ce que les produits sont partiellement transestérifiés avec des esters d'acides gras saturés et/ou insaturés, des huiles végétales ou avec des huiles végétales polymérisées ou oxypolymérisées ou ils peuvent être partiellement estérifiés avec des acides gras saturés ou insaturés en cours de synthèse ou en fin de synthèse.
- 10 31 Produits caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 30.
- 15 32 Produits selon la revendication 31 caractérisés en ce qu'ils peuvent être partiellement transestérifiés avec des esters d'acides gras saturés et/ou insaturés, des huiles végétales ou avec des huiles végétales polymérisées ou oxypolymérisées ou ils peuvent être partiellement estérifiés avec des acides gras saturés ou insaturés.
- 20 33 Application des produits selon la revendication 31 ou 32 dans les domaines suivants : marché cosmétique, dermatologique, pharmaceutique, alimentaire et pour l'industrie, notamment : comme base pour la synthèse d'esters d'alcools polyhydriques :
- 25 - comme humectant dans la fabrication de produits cosmétiques, dermatologiques, vétérinaires, pharmaceutiques ;
 - comme fluides hydrauliques ou lubrifiant en industrie.

Parmi ces applications, les polymères comportant des fonctions hydroxyles servent essentiellement de base pour la synthèse d'esters.

- 30 34 Application des produits selon la revendication 32 ou 33 dans les domaines suivants :

- dans des applications cosmétiques comme émoullients et hydratants dans la fabrication de bains moussants, shampooings, démaquillants, crèmes de soins pour tout type de peaux, crèmes pour le corps, lotions...
- 5
- dans des applications pharmaceutiques et dermatologiques dans la fabrication d'onguents, de produits dermatologiques...
- 10
- dans des applications alimentaires comme additifs alimentaires, comme produits de base d'émulsifiants (chocolats, margarine), comme alicaments...
- dans des applications industrielles comme l'industrie textile, papier, des lubrifiants, des plastiques, des adhésifs.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/IB2004/002264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C67/08 C07C69/732 C10M105/32 C11C3/04 H05B6/64
 C08G63/06

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)
 IPC 7 C07C C10M C11C H05B C08G

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 practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 204 375 A (SAIGUSA YUKA ET AL) 20 April 1993 (1993-04-20) cited in the application	1-30
X	column 3; examples 1-7	31-34
Y	US 4 428 885 A (HIGAKI YUZO ET AL) 31 January 1984 (1984-01-31) cited in the application	1-30
X	abstract; claim; example 1	31-34
Y	US 5 387 397 A (STRAUSS CHRISTOPHER R ET AL) 7 February 1995 (1995-02-07) abstract; claims columns 8-9 column 14; table 1	1-30
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 November 2004	15/11/2004

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center;">Kiernan, A</p>
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/IB2004/002264

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 021 242 A (BASF CANADA INC) 7 January 1981 (1981-01-07) abstract; claims examples 8,11	1-30
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 115 (C-578), 20 March 1989 (1989-03-20) & JP 63 289020 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 25 November 1988 (1988-11-25) abstract	1,3,5, 11,12, 15,19, 27,31, 33,34
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199608 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1996-074805 XP002276597 & JP 07 330667 A (SHINOZAKI K) 19 December 1995 (1995-12-19) abstract	1-30
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 197727 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1977-48323Y XP002226439 & SU 528 300 A (SHEKHTER YU N) 15 September 1976 (1976-09-15) abstract	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB2004/002264

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5204375	A	20-04-1993	JP 3171863 B2	04-06-2001
			JP 4235730 A	24-08-1992
US 4428885	A	31-01-1984	JP 1396582 C	24-08-1987
			JP 57045199 A	13-03-1982
			JP 61057838 B	09-12-1986
US 5387397	A	07-02-1995	AT 112978 T	15-11-1994
			AU 635903 B2	08-04-1993
			AU 4404089 A	01-05-1990
			WO 9003840 A1	19-04-1990
			CA 2000351 A1	10-04-1990
			DE 68918950 D1	24-11-1994
			DE 68918950 T2	16-03-1995
			EP 0437480 A1	24-07-1991
			KR 9710331 B1	25-06-1997
			NZ 230952 A	25-10-1991
EP 0021242	A	07-01-1981	AT 816 T	15-04-1982
			DE 3060279 D1	19-05-1982
			EP 0021242 A1	07-01-1981
			ES 8105255 A1	16-08-1981
			JP 56007740 A	27-01-1981
JP 63289020	A	25-11-1988	NONE	
JP 7330667	A	19-12-1995	NONE	
SU 528300	A	15-09-1976	SU 528300 A1	15-09-1976

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Deposition Internationale No

PCT/IB2004/002264

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C67/08 C07C69/732 C10M105/32 C11C3/04 H05B6/64
C08G63/06

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)

CIB 7 C07C C10M C11C H05B C08G

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 204 375 A (SAIGUSA YUKA ET AL) 20 avril 1993 (1993-04-20) cité dans la demande	1-30
X	colonne 3; exemples 1-7 -----	31-34
Y	US 4 428 885 A (HIGAKI YUZO ET AL) 31 janvier 1984 (1984-01-31) cité dans la demande	1-30
X	abrégé; revendication; exemple 1 -----	31-34
Y	US 5 387 397 A (STRAUSS CHRISTOPHER R ET AL) 7 février 1995 (1995-02-07) abrégé; revendications colonnes 8-9 colonne 14; tableau 1 -----	1-30
	-/--	

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

8 novembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/11/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kiernan, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem...e Internationale No

PCT/IB2004/002264

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 021 242 A (BASF CANADA INC) 7 janvier 1981 (1981-01-07) abrégé; revendications exemples 8,11 -----	1-30
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 115 (C-578), 20 mars 1989 (1989-03-20) & JP 63 289020 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 25 novembre 1988 (1988-11-25) abrégé -----	1,3,5, 11,12, 15,19, 27,31, 33,34
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199608 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A41, AN 1996-074805 XP002276597 & JP 07 330667 A (SHINOZAKI K) 19 décembre 1995 (1995-12-19) abrégé -----	1-30
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 197727 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E17, AN 1977-48323Y XP002226439 & SU 528 300 A (SHEKHTER YU N) 15 septembre 1976 (1976-09-15) abrégé -----	1-30

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/IB2004/002264

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5204375	A	20-04-1993	JP 3171863 B2	04-06-2001
			JP 4235730 A	24-08-1992
US 4428885	A	31-01-1984	JP 1396582 C	24-08-1987
			JP 57045199 A	13-03-1982
			JP 61057838 B	09-12-1986
US 5387397	A	07-02-1995	AT 112978 T	15-11-1994
			AU 635903 B2	08-04-1993
			AU 4404089 A	01-05-1990
			WO 9003840 A1	19-04-1990
			CA 2000351 A1	10-04-1990
			DE 68918950 D1	24-11-1994
			DE 68918950 T2	16-03-1995
			EP 0437480 A1	24-07-1991
			KR 9710331 B1	25-06-1997
			NZ 230952 A	25-10-1991
EP 0021242	A	07-01-1981	AT 816 T	15-04-1982
			DE 3060279 D1	19-05-1982
			EP 0021242 A1	07-01-1981
			ES 8105255 A1	16-08-1981
			JP 56007740 A	27-01-1981
JP 63289020	A	25-11-1988	AUCUN	
JP 7330667	A	19-12-1995	AUCUN	
SU 528300	A	15-09-1976	SU 528300 A1	15-09-1976