

(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  
18 décembre 2014 (18.12.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2014/199345 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
C07D 407/04 (2006.01) C07D 493/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/IB2014/062194

(22) Date de dépôt international :  
13 juin 2014 (13.06.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
13/01375 14 juin 2013 (14.06.2013) FR

(71) Déposants : SYRAL BELGIUM NV [BE/BE]; Burchts-  
traat 10, B-9300 Aalst (BE). UNIVERSITÉ CLAUDE  
BERNARD LYON 1 [FR/FR]; Domaine Scientifique de  
la Doua, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622  
Villeurbanne Cedex (FR).

(72) Inventeurs : GOZLAN, Charlotte; Domaine Scientifique  
de la Doua, 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622  
Villeurbanne Cedex (FR). DUGUET, Nicolas; Domaine  
Scientifique de la Doua, 43, Boulevard du 11 Novembre  
1918, F-69622 Villeurbanne Cedex (FR). LEMAIRE,  
Marc; Domaine Scientifique de la Doua, 43, Boulevard du  
11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex (FR).  
QUENEAU, Yves; Domaine Scientifique de la Doua, 43,

Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne  
Cedex (FR). REDL, Andreas; Burchtstraat 10, B-9300  
Aalst (BE).

(74) Mandataires : CHIELENS, Kristof et al.; President Ken-  
nedypark 31 C, B-8500 Kortrijk (BE).

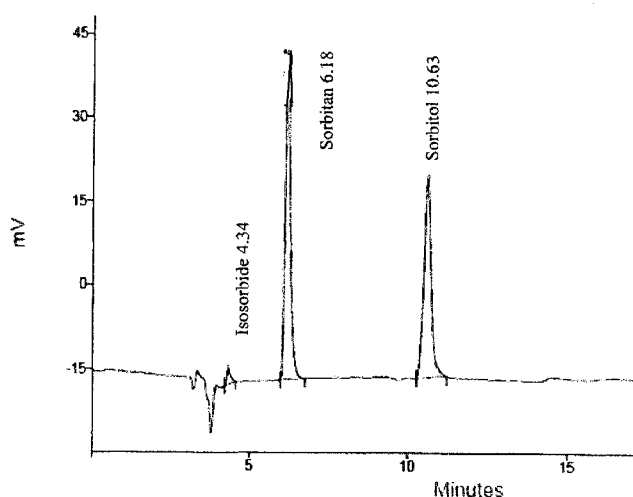
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,  
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR PREPARING LONG-CHAIN ALKYL CYCLIC ACETALS MADE FROM SUGARS

(54) Titre : PROCÉDÉ POUR LA PRÉPARATION D'ACÉTALS CYCLIQUES ALKYL À LONGUES CHAÎNES, À BASE DE SUCRES



**Fig. 1**

(57) Abstract : According to the present invention, it has  
been found that long-chain alkyl cyclic acetals made from  
sugars can be obtained by a method that comprises the  
steps consisting of: - dehydrating a hexitol in a mono-an-  
hydro-hexitol substrate; - reacting the obtained mono-an-  
hydro-hexitol substrate with an alkyl aldehyde reagent  
containing between 5 and 18 carbon atoms, by means of an  
acetalisation reaction with a substrate/reagent ratio of bet-  
ween 5:1 and 1:1, or with a derivative of an alkyl aldehyde  
reagent containing between 5 and 18 carbon atoms, via a  
trans-acetalisation reaction with a substrate/reagent ratio of  
between 1:1 and 1:3, in the presence of an acid catalyst and  
in an environment that is free of solvent or that consists of  
a non-aqueous polar solvent; - recovering the long-chain  
alkyl acetal hexitane from the obtained mixture.

(57) Abrégé : Selon la présente invention, il a été trouvé  
que les acétals cycliques alkyles à longue chaîne à base de  
sucres peut être obtenue par un procédé qui comprend les  
étapes consistant de: - la déshydratation d'un hexitol dans  
un substrat monoanhydro hexitol; - la réaction du substrat  
monoanhydro hexitol obtenu avec un réactif d'aldéhyde al-  
kyle contenant de 5 à 18 atomes de carbone, par l'intermé-  
diaire

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/199345 A1

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, **Publiée :**  
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

---

d'une réaction d'acétalysation dans un rapport de substrat/réactif entre 5:1 et 1:1, ou avec un dérivé d'un réactif d'aldéhyde alkyle contenant de 5 à 18 atomes de carbone, par l'intermédiaire d'une réaction de trans-acétalysation dans un rapport de substrat/réactif entre 1:1 et 1:3, en présence d'un catalyseur acide et dans un environnement qui est exempt de solvant ou qui se compose d'un solvant polaire non-aqueux; - la récupération de l'acétal alkyle à longue chaîne d'hexitane à partir du mélange obtenu.

**Procédé pour la préparation d'acétals cycliques alkyl à longues chaînes, à base de sucres**

La présente invention concerne un procédé pour la préparation d'acétals cycliques alkyle à chaînes longues, à base de sucres.

Dans la littérature scientifique et technique, les molécules tensioactives à base de sucre sont bien connues. Parmi elles, les esters d'acides gras de saccharose, les esters de sorbitan et les alkyles polyglucosides à longues chaînes ont été largement utilisés dans l'alimentation, les soins personnels, applications cosmétiques et pharmaceutiques. Également dans des applications de nettoyeurs domestiques et industrielles, et comme lubrifiants certains de ces tensioactifs ont trouvé une large acceptation.

Malgré leur utilisation et leur acceptation répandue, il est bien connu que les tensio-actifs à base d'esters ne sont stables que sur une étendue limitée de pH, tandis que les glucosides d'alkyle sont stables dans des conditions alcalines et neutres, mais pas dans des conditions acides.

D'autres inconvénients sont liés aux procédés utilisés pour l'obtention de ces dérivés. Dans le cas des glucosides d'alkyle supérieur, une trans-acétalisation est nécessaire. L'utilisation d'installations assez compliquées et coûteuses est nécessaire afin d'obtenir un produit suffisamment pur. Dans le cas des esters à base de sucres, notamment les esters de sorbitane, on a besoin de solvants coûteux et toxiques, ou des températures de réaction élevées pour obtenir les produits avec un rendement suffisamment haut.

Afin d'améliorer la stabilité acide des composés tensioactifs à base de sucre, un éther d'alcool de sucre a été proposé récemment dans le document WO 2012/148530. Cette demande décrit un procédé pour préparer ces éthers de polyols par lequel une masse en fusion de polyol est mise à réagir avec un aldéhyde alkyle supérieur dans des conditions d'alkylation réductrice. Ici aussi,

des conditions difficiles et extrêmes sont nécessaires, ceci en combinaison avec un équipement à haute pression afin de réaliser la réaction d'alkylation réductrice. Afin d'obtenir les produits désirés un excès d'alcool de sucre par rapport à l'aldéhyde est jugé nécessaire. Ceci résulte en une consommation d'énergie par mole d'éther d'alcool de sucre qui est élevée.

Un autre groupe de molécules tensioactives à base de sucre est représenté par les d'acétals cycliques alkyle à chaînes longues de sucres, comme décrit dans plusieurs publications scientifiques et techniques.

10 Dans *Carbohydrate Research* (1997) p.85-92, des acétals cycliques alkyles supérieurs de saccharose sont décrits, ainsi que des méthodes pour les obtenir. Les acétals ainsi obtenus pourraient présenter un intérêt dans le domaine des détergents car ces produits sont stables en milieu basique et neutre, ce qui est en contraste avec les dérivés d'esters. En outre, ils ont montré des valeurs CMC

15 intéressantes. En *OPPI Briefs* (1998) p.460-464, une méthode améliorée a été divulguée pour la préparation de tels composés à base de saccharose.

Dans le document US 6251937 (FR2761991) et *JAOCS* (1994) p.705-710, les acétals cycliques alkyles supérieurs des dérivés de l'acide gluconique sont décrits

20 qui présentent des propriétés tensioactives dans des milieux basiques et neutres. En même temps, ils ont également montré une forte capacité d'hydrolyse dans un milieu acide.

Dans le brevet EP 0 019 999, la préparation des acétals cycliques alkyle supérieurs de dérivés de sucre, en particulier de sorbitol, est divulguée. Ainsi un procédé amélioré est proposé utilisant l'acide acétique en tant que milieu réactionnel. Cette réaction produit un acétal d'alkyle de sorbitol partiellement substitué de groupes d'acétate. Dans ce même document, il est fait référence au

25 brevet US 4,031,112. Dans ce dernier document, il est mentionné que les conditions de réaction qui y sont décrites peuvent également être utilisées pour

30 préparer des acétals alkyles à chaînes longues de sorbitol. Cependant, il a été

constaté, comme mentionné dans le brevet EP 0 019 999, que les conditions décrites aboutissent à la vaste décomposition des produits et réactifs, par lequel le rendement et la qualité du produit sont devenu commercialement inacceptable.

5 Dans le brevet US 3,484,459, on fait référence à la préparation d'acétals cycliques de sorbitane. Dans ce document, on mentionne une large gamme d'aldéhydes et de cétones comme réactifs potentiels. Ces réactions d'acétalisation sont utilisées pour récupérer le 1,4- sorbitane résiduel à partir d'un mélange d' hexitanes, après  
10 séparation des acétals purs par distillation fractionnée. Le sorbitane acétal ainsi obtenu est hydrolysé, et le 1,4-sorbitane est récupéré par cristallisation. L'acétalisation est ainsi réalisée avec un large excès de réactif, en utilisant des temps de réaction longs. Les conditions utilisées ne sont pas très attrayantes d'un point de vue du processus.

15 De ce qui précède, il est clair que les produits et /ou procédés décrits à l'égard des acétals cycliques d'alkyles supérieurs à base de sucre montrent un certain nombre de lacunes. En dehors de l'éther de polyol décrit dans WO 2012/148530, toutes les autres molécules tensio-actives à base de sucre ne sont pas ou insuffisamment stables dans des conditions acides, tandis que dans la plupart des cas, les procédés  
20 utilisent des solvants ou des conditions de réaction qui ne sont pas sûres d'un point de vue environnemental, et /ou qui consomment beaucoup d'énergie et /ou ne sont pas rentable d'un point de vue industriel.

Par conséquent, il est évident qu'il demeure un besoin non satisfait de disposer  
25 d'acétals cycliques alkyles à longues chaînes à base de sucre qui montrent une stabilité améliorée à des conditions acides, en combinaison avec de bonnes propriétés d'émulsifiantes. En outre, il demeure également un besoin de disposer de procédés pour préparer ces composés, procédés qui sont acceptables pour l'environnement, qui sont avantageux dans la consommation d'énergie et qui sont  
30 faciles à mettre en œuvre industriellement.

Le but de l'invention est obtenu en fournissant un procédé pour la préparation d'un acétal cyclique alkyle à chaîne longue à base de sucres, dans lequel le procédé comprend les étapes suivantes:

- 5 - déshydratation d'un hexitol en formant un monoanhydro hexitol;
- la réaction du substrat monoanhydro hexitol obtenu avec un réactif d'aldéhyde alkyle contenant de 5 à 18 atomes de carbone, par l'intermédiaire d'une réaction d'acétalysation dans un rapport de substrat/réactif compris entre 5:1 et 1:1, ou avec un dérivé d'un réactif d'aldéhyde alkyle contenant de  
10 5 à 18 atomes de carbone, par l'intermédiaire d'une réaction de trans-acétalysation dans un rapport de substrat/réactif compris entre 1:1 et 1:3, préférentiellement, en présence d'un catalyseur acide et/ou dans un environnement qui est exempt de solvant ou qui se compose d'un solvant polaire non-aqueux;
- 15 - la récupération de l'acétal alkyle à longue chaîne d' hexitane à partir du mélange obtenu.

Typiquement, par « alkyle à longue chaîne » on entend un radical alkyle comprenant préférentiellement, de 5 à 18 atomes de carbones, préférentiellement, 8 à 12 atomes de carbones.

- 20 Dans un procédé préféré selon l'invention, ledit hexitol est choisi dans le groupe constitué de: sorbitol, le mannitol, le galactitol et l'iditol. Le sorbitol est l'hexitol préféré.

- 25 Dans un procédé plus préféré de l'invention, ledit réactif d'aldéhyde alkyle contient de 8 à 12 atomes de carbone.

- 30 Lors de l'exécution de la réaction d'acétalysation avec un réactif aldéhyde, la réaction peut être effectuée avec ou sans solvant. Lors de l'utilisation d'un solvant, et selon un procédé avantageux selon l'invention, ledit solvant polaire non-aqueux est choisi dans le groupe constitué par: le DMF, le DMSO, le DMA, l'acétonitrile, le THF, le méthyl THF, ou de l'acétate d'éthyle.

Dans un procédé particulier conforme à l'invention ledit acétal alkyle à longue chaîne d'hexitane est récupéré par séparation.

- 5 Dans un procédé préféré selon l'invention, ledit substrat monoanhydro hexitol est du 1,4 sorbitane purifié.

Dans un procédé plus particulièrement selon l'invention, ledit acétal alkyle à longue chaîne d'hexitane est composé de quatre diastéréoisomères.

10

Cette invention va maintenant être décrite plus en détail et illustrée par des graphiques et des exemples qui doivent être considérés comme ne pas limitant la portée de l'invention en tant que telle et telle qu'elle est exprimée dans les revendications suivantes ci-dessous, dans lequel les numéros de référence sont  
15 utilisés pour désigner les dessins annexés dans lesquels :

- *figure 1: représente un chromatogramme du mélange de réaction obtenu au cours de la réaction de déshydratation;*
- *figure 2: représente un chromatogramme du mélange de réaction obtenu par*  
20 *trans-acétalisation sans solvant selon l'exemple 8.*

Selon cette invention, il a été constaté d'une façon surprenante que les acétals cycliques alkyle à longue chaîne à base de sucre peuvent être obtenus par un procédé qui comprend les étapes suivantes:

- 25 - la déshydratation d'un hexitol dans un monoanhydro hexitol,
- la réaction du substrat monoanhydro hexitol obtenu avec un réactif d'aldéhyde alkyle contenant de 5 à 18 atomes de carbone, par l'intermédiaire d'une réaction d'acétalisation dans un rapport de substrat/réactif entre 5:1 et 1:1, ou avec un dérivé d'un réactif d'aldéhyde alkyle contenant de 5 à 18  
30 atomes de carbone, par l'intermédiaire d'une réaction de trans-acétalisation dans un rapport de substrat/réactif entre 1:1 et 1:3, en présence d'un

6

catalyseur acide et dans un environnement qui est exempt de solvant ou qui se compose d'un solvant polaire non-aqueux,

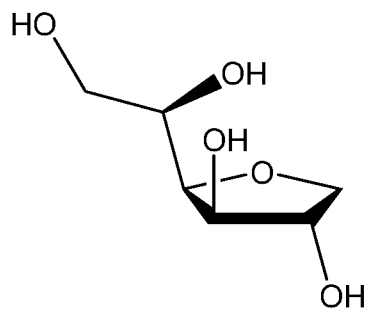
- et à récupérer l'acétal alkyle à longue chaîne d'hexitane à partir du mélange obtenu.

5

Hexitols typiques sont le sorbitol, le mannitol, le galactitol et l'iditol, par laquelle le sorbitol est de loin le plus abondant.

La formation de monoanhydro sorbitol a déjà été décrite dans plusieurs publications. Ainsi différentes méthodes ont été décrits pour l'obtention de ce composé intermédiaire.

Dans un mode de réalisation, le sorbitol est dissous dans l'eau en présence d'un catalyseur acide et chauffé dans des conditions atmosphériques pendant un temps suffisant pour obtenir la teneur maximale de 1,4-sorbitane. Un tel procédé est décrit dans Acta Chemical Scandinavica B (1981) p.441-449. Aussi des procédés ont été divulgués où la réaction est effectuée sous pression réduite (US 2,390,395 et US 2007173651) ou sous pression d'hydrogène modérée (US2007173654). Dans cette demande de brevet US2007173654 un co-catalyseur de métal noble est utilisé ce qui aboutissait à des concentrations assez élevées de l'isosorbide, à la place du 1,4-sorbitane.



25

1, 4-sorbitane

Selon la demande de brevet actuel, il a été constaté que selon une forme de réalisation préférée, le produit intermédiaire 1,4-sorbitane pourrait être obtenu avec un bon rendement par traitement d'une masse fondue de sorbitol avec un catalyseur acide solide dans une atmosphère d'hydrogène à une pression de 20 à 50 bar, ceci à  
5 une température de réaction qui peut varier entre 120 et 170 ° C, pendant une période de temps suffisante afin d'obtenir un rendement optimal de sorbitane. Les températures de réaction préférées sont comprises entre 130 et 140 ° C.

Le mélange réactionnel ainsi obtenu est constitué de 1,4-sorbitane, de sorbitol qui n'a  
10 pas réagi, de l'isosorbide et de quantités mineures de sous-produits, comme illustré sur le chromatogramme représenté sur la fig. 1. Un des avantages observés ainsi est la baisse du niveau de coloration, ceci en contraste avec les procédés antérieurs classiques.

Ce mélange réactionnel peut ensuite être utilisé dans l'étape suivante tel quel, mais il  
15 est préférable de récupérer et purifier le 1,4-sorbitane de ce mélange et à recycler le reste vers l'étape de déshydratation. Dans un mode de réalisation particulier, le 1,4-sorbitane est récupéré et purifié par cristallisation. Dans un autre mode de réalisation préféré le 1,4-sorbitane est récupéré et purifié par moyen d'un processus chromatographique. Ce 1,4-sorbitane purifié est utilisé de préférence en tant que  
20 substrat pour la réaction d'acétalysation.

La réaction d'acétalysation peut être réalisée avec un réactif d'aldéhyde alkyle, dans lequel le réactif aldéhyde contient de 5 à 18 atomes de carbone. Ces aldéhydes peuvent être choisis parmi les aldéhydes linéaires ou ramifiés, et parmi les aldéhydes  
25 aliphatiques ou aromatiques. Dans un mode de réalisation préféré, les aldéhydes alkyle contiennent de 8 à 12 atomes de carbone. Certains représentants typiques des aldéhydes sont: le pentanal, l'hexanal, l'heptanal, l'octanal, le nonanal, le decanal et le dodécanal.

L'acétalysation peut également être effectuée en utilisant les acétals de di-alkyle des  
30 aldéhydes correspondants, les acétals de di-méthyle et les acétals de di-éthyle étant préférés.

Lors de l'exécution de la réaction d'acétalysation avec un réactif d'aldéhyde, la réaction peut être effectuée avec ou sans solvant. Lors de l'utilisation d'un solvant, celui peut être choisi parmi les solvants polaires tels que le DMF, le DMSO, DMA, l'acétonitrile, le THF, THF méthyle ou l'acétate d'éthyle. Du travail expérimental étendu a permis de sélectionner ainsi des conditions assurant des taux de conversion et des rendements optimaux. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque le rapport molaire du substrat au réactif est entre 5:1 et 1:1, de préférence compris entre 4:1 et 1:1, et de manière plus préférée entre 3:1 et 2:1.

10

Lorsque la réaction est effectuée sans solvant, le 1,4-sorbitane est d'abord chauffé entre 90 et 110 ° C, puis le réactif aldéhyde est ajouté lentement, suivi de l'addition du catalyseur. Les catalyseurs acides utilisés peuvent être choisis parmi les acides solides ou liquides, organiques ou inorganiques, des acides solides étant préférés. En particulier, les acides préférés sont choisis parmi l'acide para-toluène sulfonique, l'acide méthane sulfonique et CSA (acide sulfonique de camphre).

15

De plus des réactions de trans-acétalysation peuvent être réalisées en présence ou en absence d'un solvant afin d'obtenir des acétals cycliques alkyle à chaînes longues, à base de sucres. Dans le cas où un solvant est utilisé, il est préférable d'utiliser de l'alcool correspondant au réactif acétal utilisé. A partir du travail expérimental il a été constaté que dans les réactions de trans-acétalisation, des rendements et des taux de conversion optimaux ont été obtenus lorsque le rapport molaire du substrat au réactif est entre 1 :1 et 1 :3, et de préférence entre 2 :3 et 2 :5. Les mêmes catalyseurs sont utilisés que ceux utilisés dans les réactions d'acétalysation.

25

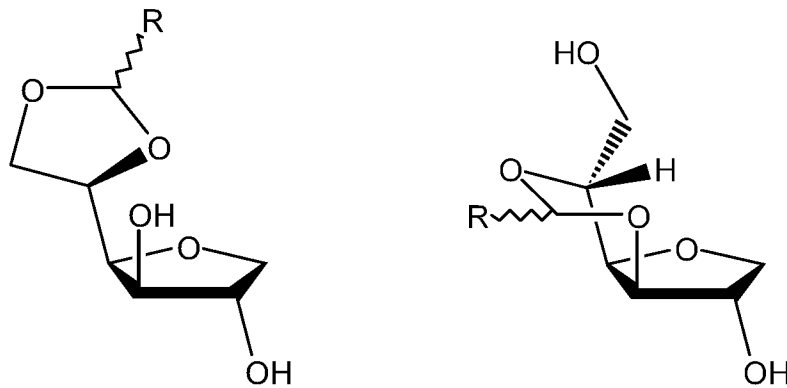
Lors de la réalisation des réactions d'acétalysation, les mélanges réactionnels sont chauffés à des températures variant entre 70 ° C et 100 ° C, en fonction des réactifs et des solvants utilisés. Le temps de réaction est déterminé par le degré de conversion atteint.

30

Les mélanges de réaction bruts ainsi obtenus sont ensuite traités afin de récupérer les acétals alkyle d'hexitane selon l'invention. La récupération est faite par des méthodes de séparation généralement connus dans l'état de la technique. Les méthodes typiques qui peuvent être utilisés sont, entre autre, l'extraction, la séparation chromatographique et la cristallisation.

Les compositions d'acétal de sorbitane obtenus par les procédés décrits ci-dessus sont composé de 4 diastéréoisomères. Deux diastéréoisomères correspondent avec une sorbitane 5,6-acétal et les deux autres correspondent à une sorbitane 3,5-acétal.

10 Ainsi R est une chaîne aliphatique linéaire en C4 à C17.



5,6- and 3,5-acétals of sorbitane

15

Des tests de stabilité des compositions d'acétals d'alkyle sorbitane selon l'invention ont été réalisés dans de l'éthanol et de l'eau à différentes valeurs de pH. Ainsi il a été constaté que moins de 1% a été hydrolysé dans l'éthanol au bout de 3 heures à un pH = 1 et à 80 ° C.

20

Des tests dans l'eau ont été effectués à 3 valeurs de pH: 7, 5 et 1. A pH = 5 et pH=7 pas de dégradation substantielle a été observée après 48 heures, à des températures de 20 ° C et 40 ° C. A un pH = 1, au bout de 4 heures à 20 ° C, 40% est hydrolysé, tel que déterminé par HPLC. En comparaison avec les acétals, décrit dans JAOCS 1994, p.705-710, il s'agit d'une amélioration nette de la stabilité acide par rapport à ces

25

composés.

Les compositions ainsi obtenues peuvent donc être utilisés comme agent tensioactif non ionique, comme émulsifiant, comme lubrifiant ou agent de dispersion dans une  
5 large gamme d'applications alimentaires et non alimentaires.

Sans limiter la portée de l'invention, l'invention va maintenant être davantage illustrée à l'aide d'un certain nombre d'exemples décrivant les méthodes de préparation de ces dérivés.

10

### **Exemple 1 :**

#### **La déshydratation du sorbitol:**

15 D-sorbitol (20 g, 110 mmol) et de 0,1% en moles d'acide camphosulfonique sont ajoutés dans un autoclave de 150 ml en acier inoxydable. Le réacteur est hermétiquement fermé, purgé trois fois avec de l'hydrogène et ensuite l'hydrogène a été introduit jusqu'à une pression de 50 bars. Le système est ensuite chauffé à 140 °C et agité avec un agitateur mécanique pendant 15 heures. Après refroidissement à  
20 température ambiante, la pression d'hydrogène a été libérée et la mousse blanche a été diluée dans de l'éthanol (200 ml) pour obtenir un mélange homogène jaune. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est ensuite cristallisé à partir de méthanol froid et filtré sous vide. Le matériau cristallin a été lavé avec du méthanol froid pour donner le 1,4-sorbitane (5,88 g, 35% sur théorique) comme un solide  
25 blanc. La pureté est de > 98%, tel que déterminé par HPLC, tandis que les cristaux ont montré un point de fusion de 113-114 ° C. Le degré de conversion de la réaction a été déterminée à 73%, grâce à quoi on obtient un mélange de sorbitol, de 1,4-sorbitane, d'isosorbide et de quelques sous-produits en quantité très limité, de sorte que le rapport du 1,4-sorbitane: isosorbide a été déterminé comme étant de 80: 20.

30

**Exemple 2:****5 Acétalysation de sorbitanee dans le DMF:**

Dans un tube scellé, 1,4 sorbitane (X) (0,5 g, 3 mmol) a été dissous dans du DMF (1,4 ml). Valeraldehyde (Y) (107 $\mu$ l, 1 mmol) a été ajouté goutte par goutte sous argon suivi par l'addition d'acide camphosulfonique (10 mg, 10% p / p) avant de  
10 fermer le tube. Le mélange est chauffé à 95 °C et sous agitation magnétique. Après 15 heures, le mélange réactionnel foncé a été refroidi et le solvant évaporé sous pression réduite. Un degré de conversion de 95% a été atteint. Le résidu a été dilué dans de l'acétate d'éthyle et l'excédent de 1,4 sorbitane a été filtré et lavé avec de l'acétate d'éthyle. Le filtrat a été concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié  
15 par chromatographie flash (EtOAc: cyclohexane 80:20 à 100:0) pour donner le sorbitane acétal (0,22 g, 89% de rendement isolé) comme une huile incolore. Le HPLC a révélé un mélange de 4 diastéréoisomères.

**Exemple 3:**

20

Dans cet exemple, différents ratios de sorbitane contre le réactif aldéhyde ont été testés. Les mêmes conditions de réaction que dans l'exemple 2 ont été utilisés, mais le rapport sorbitane: aldéhyde a été varié entre 1 :1 et 3 :1. Les résultats sont présentés dans le tableau 1, ci-dessous.

25

30

Tableau 1: Effet du rapport sorbitane: aldéhyde sur le degré de conversion et le rendement isolé

<b>Rapport X/Y</b>	<b>Conversion</b>	<b>Rendement isolé (% en poids)</b>
1 :1	96%	62%
2 :1	81%	83%
3 :1	95%	89%

Exemple 4:

5

Avec un ratio sorbitane: aldéhyde de 3:1 de différents réactifs aldéhydes ont été utilisés pour fournir des produits de réaction acétal sorbitane. Les mêmes conditions de réaction et les mêmes étapes de purification comme dans l'exemple 2 ont été utilisés.

10 Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2:

<b>Aldéhyde</b>	<b>Conversion</b>	<b>Rendement isolé</b>
Hexanal	100%	98%
Octanal	89%	95%
Decanal	69%	85%
Dodecanal	61%	80%

15 Exemple 5:

Outre l'utilisation du DMF comme solvant, aussi d'autres solvants ont été utilisés pour préparer les compositions de sorbitane acétal. Ici aussi, les mêmes réactifs ont été utilisés et la même procédure a été suivie comme dans l'exemple 2, sauf que les températures de réaction étaient aux environs de 80 ° C. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

20

Tableau 3:

Solvant	Conversion	Rendement isolé
Acétonitrile	100%	n.d.
Acétate d'éthyle	98%	n.d.
DMF	83%	83%

### 5 Exemple 6:

#### Acétalisation de sorbitane sans solvant:

Dans un tube scellé, 1,4 sorbitane (X) (0,5 g, 3 mmol) a été chauffé à 95 ° C. Valeraldehyde (Y) (107µl, 1 mmol) a été ajouté goutte par goutte, sous argon, puis de l'acide camphosulfonique (10 mg, 10% p / p) avant de refermer le tube. Le mélange est chauffé à 95 ° C sous agitation magnétique. Après 15 heures, le mélange réactionnel foncé a été refroidi et dilué dans l'acétate d'éthyle (2 ml) et le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Un degré de conversion de 80% a été obtenu. Le résidu a été à nouveau dilué dans l'acétate d'éthyle et l'excédent de 1,4 sorbitane a été filtré et lavé avec de l'acétate d'éthyle. Le filtrat a été concentré sous pression réduite. Le résidu est purifié par chromatographie flash (EtOAc: cyclohexane 80:20 à 100:0) pour donner l'acétal de sorbitane (0,13 g, 54% de rendement isolé) comme une huile incolore. Le HPLC a révélé un mélange de 4 diastéréoisomères.

#### Exemple 7:

### 20 Trans-acétalisation de sorbitane dans l'éthanol:

Dans un ballon à fond rond du 1,4-sorbitane (0,5 g, 3 mmol) a été dissous dans de l'éthanol (7,5 ml) et le 1,1-diéthoxypentane (1,15 ml, 6 mmol) a été ajouté sous un flux d'argon, puis de l'acide camphosulfonique (50 mg; 10% p/p). Le mélange est chauffé à 80 ° C et sous agitation magnétique. Après 3 heures, le mélange a été neutralisé et concentré sous pression réduite. Le résidu a été purifié par chromatographie flash (acétate d'éthyle / cyclohexane 80:20 à 100:0) pour donner

l'acétal de sorbitane (0,43 g, 66% de rendement isolé) comme une huile incolore. Le HPLC a révélé un mélange de 4 diastéréoisomères.

**Exemple 8:**

**5 Trans-acétalysation de sorbitane sans solvant:**

Dans un ballon à fond rond du 1,4-sorbitane (0,5 g, 3 mmol) et du 1,1-diéthoxypentane (1,1-DEP) (1,15 ml, 6 mmol) (rapport molaire 1:2) ont été ajoutés sous flux d'argon, puis de l'acide camphosulfonique (50 mg; 10w / w%). Le mélange est chauffé à 80 ° C et sous agitation magnétique. Après 3 heures, le mélange a été  
 10 directement purifié par chromatographie flash (acétate d'éthyle / cyclohexane 80:20 à 100:0) pour donner l'acétal de sorbitane (0,517 g, 73% de rendement isolé) comme une huile incolore. Le HPLC a révélé un mélange de 4 diastéréoisomères. (Fig. 2)

**Exemple 9:**

15 Trans-acétalysations sans solvant ont été réalisées en utilisant différents rapports molaires, de différents réactifs (1,1-diméthoxypentane), de différentes températures de réaction et de différents temps de réaction, le catalyseur étant la même. La purification des mélanges de réaction a été réalisée par chromatographie flash, comme dans l'exemple 8.

20 Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4:

Réactif	Sorbitane/réactif ratio	Temps (h)	Température	Conversion	Rendement isolé
1,1-DMP	1:1	15	70°C	99%	66%
1,1-DEP	1:1	15	70°C	81%	66%
1,1-DEP	1:1	15	80°C	-	49%
1,1-DEP	1:2	3	80°C	80%	73%

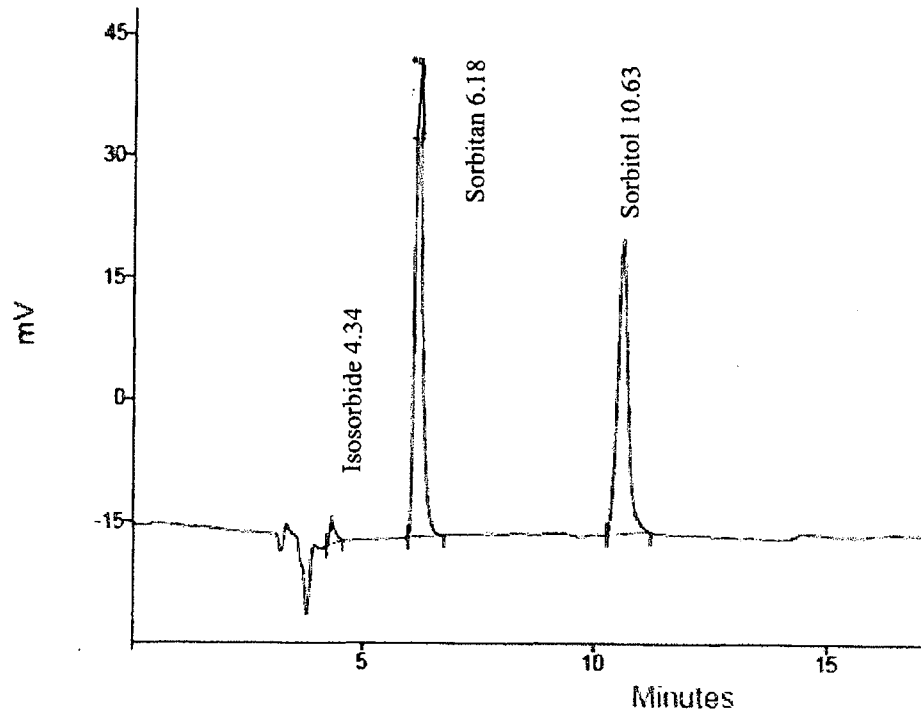
REVENDEICATIONS

---

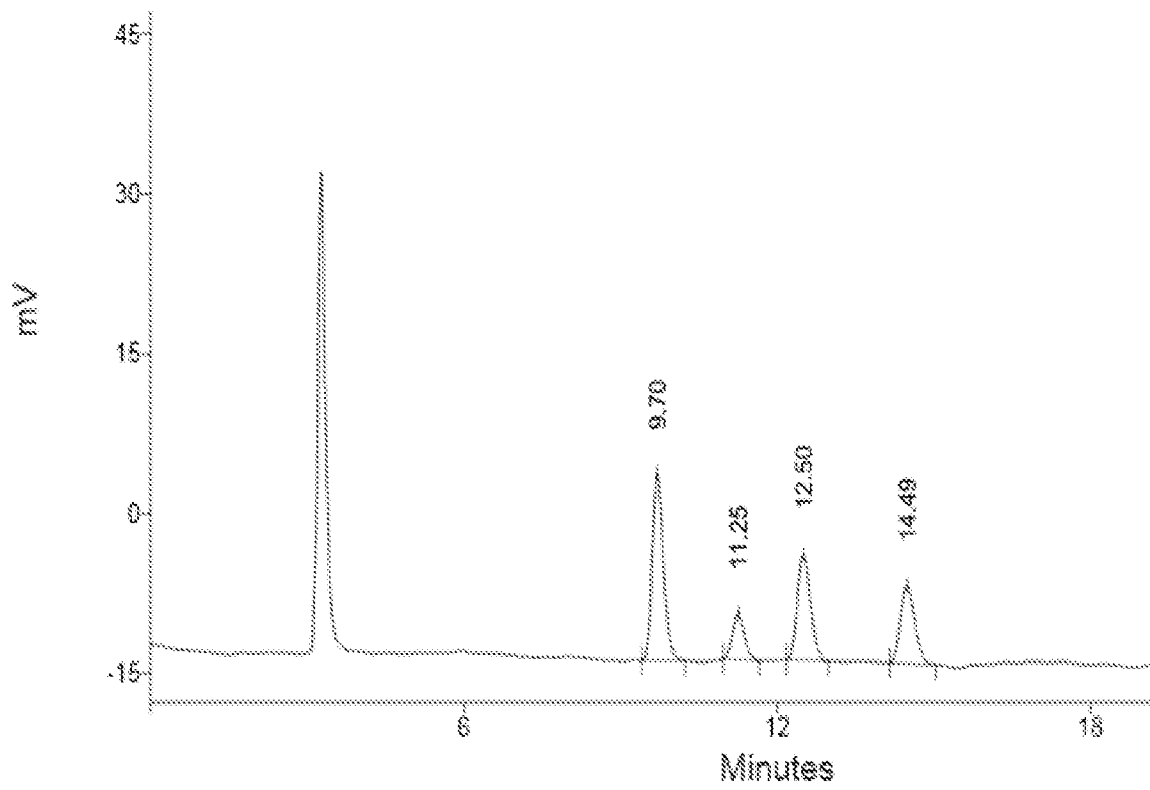
1. Procédé pour la préparation d'acétals cycliques alkyle à chaînes longues, à base  
5 de sucres, **caractérisé en ce que** le procédé comprend les étapes suivantes consistant à:
  - la déshydratation d'un hexitol dans un substrat monoanhydro hexitol;
  - la réaction du substrat monoanhydro hexitol obtenu avec un réactif  
10 d'aldéhyde alkyle contenant de 5 à 18 atomes de carbone, par l'intermédiaire d'une réaction d'acétalysation dans un rapport de substrat/réactif compris entre 5:1 et 1:1, ou avec un dérivé d'un réactif d'aldéhyde alkyle contenant de 5 à 18 atomes de carbone, par l'intermédiaire d'une réaction de trans-acétalysation dans un rapport de substrat/réactif compris entre 1:1 et 1:3, en  
15 présence d'un catalyseur acide et dans un environnement qui est exempt de solvant ou qui se compose d'un solvant polaire non-aqueux;
  - la récupération de l'acétal alkyle à longue chaîne d'hexitane à partir du mélange obtenu.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'hexitol est choisi dans le groupe  
20 comprenant: le sorbitol, le mannitol, le galactitol ou iditol.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'hexitol est le sorbitol.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit  
25 réactif d'aldéhyde alkyle contient de 8 à 12 atomes de carbone.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit solvant polaire non-aqueux est choisi dans le groupe constitué par: le DMF, le DMSO, le DMA, l'acétonitrile, le THF, le méthyl THF, ou de l'acétate d'éthyle.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'acétal alkyle à longue chaîne d'hexitane est récupéré par séparation.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, dans lequel ledit substrat monoanhydro hexitol est du 1,4 sorbitane purifié.
- 5 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel ledit acétal alkyle à longue chaîne d'hexitane est composé de quatre diastéréoisomères.

1/2



**Fig. 1**



5

**Fig. 2**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2014/062194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C07D407/04 C07D493/04  
 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)  
 C07D

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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Neil Baggett ET AL: "SYNTHESIS OF SOME MONOACETALS OF 1,4-ANHYDRO-D-MANNITOL", Carbohydrate Research, 1 January 1983 (1983-01-01), pages 49-60, XP055078058,            Retrieved from the Internet:            URL:http://ac.els-cdn.com/S0008621500909522/1-s2.0-S0008621500909522-main.pdf?_tid=1d7e2f9e-16fa-11e3-94b0-00000aacb362&amp;acdnat=1378475104_dbaae70aa8379c1e813b7e826f39021a            [retrieved on 2013-09-06]            page 58; compound 17</p> <p style="text-align: center;">-----            -/--</p>	1-8



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

29 July 2014

Date of mailing of the international search report

08/08/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jeanjean, Fabien

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2014/062194

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALBERT L. RAYMOND ET AL: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 70, no. 8, 19 August 1948 (1948-08-19), pages 2785-2791, XP055078063, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja01188a045 page 2790  -----	1-8
A	M. Csiba ET AL: "Liquid Crystalline 5,6-O-Acetals of L-Galactono-1,4-Lactone Prepared by a Microwave Irradiation on Montmorillonite", Tetrahedron Letters, 1 January 1993 (1993-01-01), pages 1787-1790, XP055078175, Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://ac.els-cdn.com/S0040403900607797/1-s2.0-S0040403900607797-main.pdf?_tid=fbebc4d8-1931-11e3-8968-00000aab0f02&amp;acdnat=1378719002_49e6d4ff77eb031c251bcbfbd10396f3">http://ac.els-cdn.com/S0040403900607797/1-s2.0-S0040403900607797-main.pdf?_tid=fbebc4d8-1931-11e3-8968-00000aab0f02&amp;acdnat=1378719002_49e6d4ff77eb031c251bcbfbd10396f3</a> [retrieved on 2013-09-09] page 1787; compounds 2-7  -----	1-8
A	EP 0 019 999 A1 (ICI PLC [GB]) 10 December 1980 (1980-12-10) cited in the application page 8; example 1  -----	1-8
A	US 3 484 459 A (HARTMANN LUDWIG A) 16 December 1969 (1969-12-16) cited in the application column 3; example 1 column 4; example 3 column 5; example 5 column 7; claims 1-2 column 8; claim 9  -----	1-8
A	FANTON E ET AL: "Long-chain acetals derived from sucrose as a new class of surfactants", CARBOHYDRATE RESEARCH, PERGAMON, GB, vol. 298, no. 1-2, 20 February 1997 (1997-02-20), pages 85-92, XP004109759, ISSN: 0008-6215, DOI: 10.1016/S0008-6215(96)00300-X page 86; compounds 2b-7b  -----  -/--	1-8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2014/062194

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DUCLOS A ET AL: "A SIMPLE CONVERSION OF POLYOLS INTO ANHYDROALDITOLS", SYNTHESIS, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, DE, vol. 10, 1 October 1994 (1994-10-01), pages 1087-1090, XP001056553, ISSN: 0039-7881, DOI: 10.1055/S-1994-25643 page 1088; compound 1 -----	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2014/062194

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0019999	A1	10-12-1980	
		AU 5764480 A	06-11-1980
		DE 3064734 D1	13-10-1983
		EP 0019999 A1	10-12-1980
		ES 8104174 A1	01-07-1981
		JP S55157581 A	08-12-1980
		US 4459418 A	10-07-1984
		US 4537980 A	27-08-1985
-----			
US 3484459	A	16-12-1969	NONE
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2014/062194

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C07D407/04 C07D493/04 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07D				
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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
A	Neil Baggett ET AL: "SYNTHESIS OF SOME MONOACETALS OF 1,4-ANHYDRO-D-MANNITOL", Carbohydrate Research, 1 janvier 1983 (1983-01-01), pages 49-60, XP055078058, Extrait de l'Internet: URL: <a href="http://ac.els-cdn.com/S0008621500909522/1-s2.0-S0008621500909522-main.pdf?_tid=1d7e2f9e-16fa-11e3-94b0-00000aacb362&amp;acdnt=1378475104_dbaae70aa8379c1e813b7e826f39021a">http://ac.els-cdn.com/S0008621500909522/1-s2.0-S0008621500909522-main.pdf?_tid=1d7e2f9e-16fa-11e3-94b0-00000aacb362&amp;acdnt=1378475104_dbaae70aa8379c1e813b7e826f39021a</a> [extrait le 2013-09-06] page 58; composé 17 ----- -/--	1-8		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents				
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe				
* Catégories spéciales de documents cités:				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 29 juillet 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 08/08/2014		
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Jeanjean, Fabien		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	ALBERT L. RAYMOND ET AL: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 70, no. 8, 19 août 1948 (1948-08-19), pages 2785-2791, XP055078063, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja01188a045 page 2790 -----	1-8
A	M. Csiba ET AL: "Liquid Crystalline 5,6-O-Acetals of L-Galactono-1,4-Lactone Prepared by a Microwave Irradiation on Montmorillonite", Tetrahedron Letters, 1 janvier 1993 (1993-01-01), pages 1787-1790, XP055078175, Extrait de l'Internet: URL: <a href="http://ac.els-cdn.com/S0040403900607797/1-s2.0-S0040403900607797-main.pdf?_tid=fbebc4d8-1931-11e3-8968-00000aab0f02&amp;acdnat=1378719002_49e6d4ff77eb031c251bcbfbd10396f3">http://ac.els-cdn.com/S0040403900607797/1-s2.0-S0040403900607797-main.pdf?_tid=fbebc4d8-1931-11e3-8968-00000aab0f02&amp;acdnat=1378719002_49e6d4ff77eb031c251bcbfbd10396f3</a> [extrait le 2013-09-09] page 1787; composés 2-7 -----	1-8
A	EP 0 019 999 A1 (ICI PLC [GB]) 10 décembre 1980 (1980-12-10) cité dans la demande page 8; exemple 1 -----	1-8
A	US 3 484 459 A (HARTMANN LUDWIG A) 16 décembre 1969 (1969-12-16) cité dans la demande colonne 3; exemple 1 colonne 4; exemple 3 colonne 5; exemple 5 colonne 7; revendications 1-2 colonne 8; revendication 9 -----	1-8
A	FANTON E ET AL: "Long-chain acetals derived from sucrose as a new class of surfactants", CARBOHYDRATE RESEARCH, PERGAMON, GB, vol. 298, no. 1-2, 20 février 1997 (1997-02-20), pages 85-92, XP004109759, ISSN: 0008-6215, DOI: 10.1016/S0008-6215(96)00300-X page 86; composés 2b-7b -----	1-8
A	DUCLOS A ET AL: "A SIMPLE CONVERSION OF POLYOLS INTO ANHYDROALDITOLS", SYNTHESIS, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART, DE, vol. 10, 1 octobre 1994 (1994-10-01), pages 1087-1090, XP001056553, ISSN: 0039-7881, DOI: 10.1055/S-1994-25643 page 1088; composé 1 -----	1-8

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2014/062194

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0019999	A1	10-12-1980	AU	5764480 A	06-11-1980
			DE	3064734 D1	13-10-1983
			EP	0019999 A1	10-12-1980
			ES	8104174 A1	01-07-1981
			JP	S55157581 A	08-12-1980
			US	4459418 A	10-07-1984
			US	4537980 A	27-08-1985
-----					
US 3484459	A	16-12-1969	AUCUN		
-----					