

(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
13 septembre 2012 (13.09.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/120018 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 407/12 (2006.01) C07C 43/13 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/053845

(22) Date de dépôt international :
7 mars 2012 (07.03.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1151822 7 mars 2011 (07.03.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-DIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40, rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **JACQUOT, Roland** [FR/FR]; 15, rue des Pinsons, F-69340 Francheville (FR). **MIGNANI, Gérard** [FR/FR]; 2 avenue des Frères Lumière, F-69008 Lyon (FR).

(74) Mandataires : **COLOMBET, Alain** et al.; CABINET LA-VOIX, 62, rue de Bonnel, F-69003 LYON (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

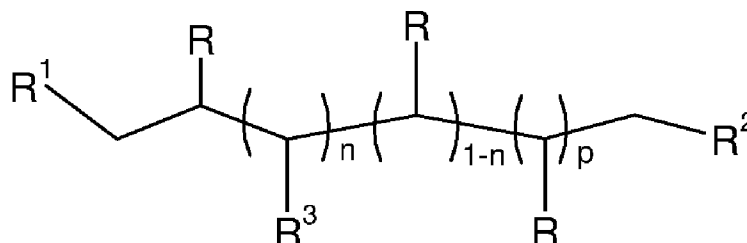
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,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

Publiée :

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

(54) Title : ETHER OBTAINED FROM POLYOL AND CORRESPONDING PROCESS FOR PREPARING SAME

(54) Titre : ETHER OBTENU À PARTIR DE POLYOL ET LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION CORRESPONDANT



(I)

(57) Abstract : The process of the invention relates to a compound of formula (I), the process for preparing same from reduced sugar and aldehyde and the uses of these compounds in particular as surfactant.

(57) Abrégé : Le procédé de l'invention concerne un composé de formule (I), son procédé de préparation à partir de sucre déduit et d'aldéhyde et les utilisations de ces composés notamment en tant que tensioactif.

WO 2012/120018 A1

Ether obtenu à partir de polyol et leur procédé de préparation correspondant

La présente invention concerne la préparation d'éthers à partir de polyol et les éthers ainsi obtenus.

5

On connaît de WO96/03412 un procédé de préparation d'alkyl (poly)glucoside. Les éthers de sucre sous forme hémiacétal sont utilisés notamment en tant que tensioactif. Cependant, le groupe hémiacétal est peu stable, il est notamment peu stable thermiquement et peu stable dans des conditions acide ou basique. Ainsi, ces composés ne sont pas des tensioactifs universels, en effet, ils ne sont notamment pas compatibles avec des utilisations en cosmétiques et en traitement des métaux.

10

Les polyols, notamment les sucres réduits (provenant de la réduction du groupe carbonyle d'un sucre) sont produits en quantité importante et à faible coût par les industries sucrières. Ils servent notamment dans le traitement des métaux, le traitement des surfaces (hydrophilisation des surfaces) et également le traitement des eaux. Ces composés sont stables thermiquement et stables en milieu acide ou basique.

15

Il existe un intérêt grandissant à trouver d'autres applications à ces sucres réduits.

Un objectif de la présente invention est de fournir de nouveaux composés de type éther, notamment éther gras, obtenu à partir de polyol, utiles notamment comme tensioactif non ionique ou ionique.

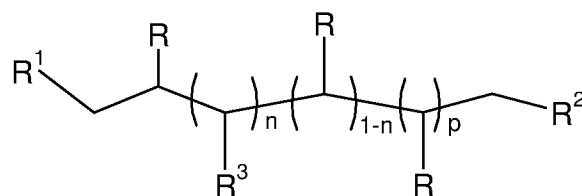
20

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé de préparation de ces composés qui soit de mise en œuvre industrielle aisée et de faible coût.

25

D'autres objectifs apparaîtront à la lecture de la description de la présente invention.

La présente invention concerne un composé de formule (I)



30

(I)

dans laquelle :

- R, identiques ou différents, représentent un groupe –OH ou un groupe de formule –O-L-C(O)OY dans laquelle :

- L représente un radical C₁-C₅-alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé, éventuellement substitué et

5 - Y représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin ou alcalino-terreux par exemple sodium ou potassium ;

de préférence au plus un des R représente un groupe de formule –LC(O)OY ;

- l'un de R¹ ou R² représente un radical de formule -O-CH₂-R⁴ dans laquelle R⁴ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé
10 (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé), comprenant de 1 à 36 atomes de carbone ;

- l'autre de R¹ ou R² représente :

- un groupe hydroxy (-OH) ;

- un radical de formule –NR⁵R⁶ ou –N⁺R⁵R⁶Q dans lesquelles :

15 R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;

R⁶ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀ ; ou

20 - un radical –O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH ou par des groupes –O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH, par exemple –CH₂-OH ;

- R³ représente un radical –O-hétérocycle en C₅ ou C₆, substitué ou non substitué,
25 notamment par

- des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH ou

- des groupes –O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH ;

- n représente 0 ou 1 ;

30 - p représente un entier allant de 0 à 7 ;

à l'exception des composés pour lesquels n représente 1 et R¹ et/ou R² représente un radical -O-hétéroaryle ;

ainsi que ses diastéréoisomères.

35 De préférence, l'invention concerne un composé de formule (I) dans laquelle :

- l'un de R¹ ou R² représente un radical de formule -O-CH₂-R⁴, dans laquelle R⁴ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé

(notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé), comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ;

5 - l'autre de R^1 ou R^2 représente :

- un groupe hydroxy (-OH) ; ou

- un radical de formule $-NR^5R^6$ ou $-N^+R^5R^6Q$ dans lesquelles

R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 , de préférence en C_1 à C_5 ;

10 R^6 est un radical méthyle et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , par exemple en C_1 , C_4 , C_5 ou C_6 ; ou

- un radical -O-hétérocycle en C_5 ou C_6 , substitué par

des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, par exemple $-\text{CH}_2\text{OH}$, ou

15 des groupes -O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, par exemple $-\text{CH}_2\text{OH}$.

De façon particulièrement préférée, dans le composé de formule (I) :

20 - l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-\text{O-CH}_2-R^4$ dans laquelle R^4 représente un alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone ;

- l'autre de R^1 ou R^2 représente :

- un radical de formule $-NR^5R^6$ ou $-N^+R^5R^6Q$ dans lesquelles

25 R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;

R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle ; et

30 Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , par exemple en C_1 , C_4 , C_5 ou C_6 ; ou

- un radical -O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, par exemple $-\text{CH}_2\text{OH}$, ou

35 des groupes -O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, par exemple $-\text{CH}_2\text{OH}$.

Dans un mode de réalisation, dans le composé de formule (I) :

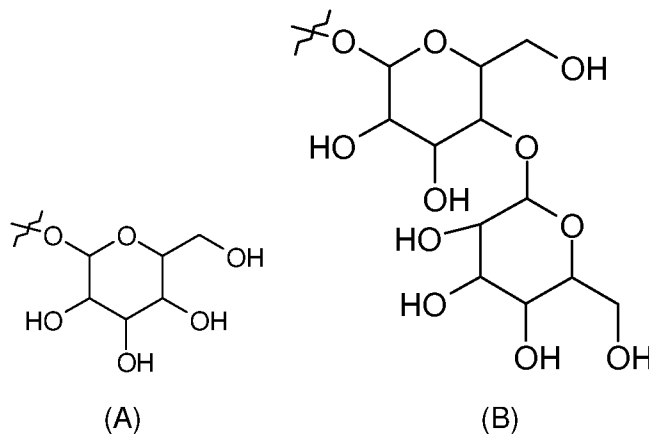
- l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-O-CH_2-R^4$ tel que défini ci-dessus ; et
- l'autre de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-NR^5R^6$ ou de formule $-N^+R^5R^6Q$ tel que définies ci-dessus.

5

Dans un autre mode de réalisation, dans le composé de formule (I) :

- l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-O-CH_2-R^4$ tel que défini ci-dessus et
- l'autre de R^1 ou R^2 représente un radical $-O$ -hétérocycle tel que défini ci-dessus.

- 10 De préférence lorsque de R^1 ou R^2 représente un radical $-O$ -hétéroaryl alors il est de formule (A) ou (B) ;



- 15 De préférence dans les composés de formule (I) Q représente un alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 , par exemple en C_1 , C_4 , C_5 ou C_6 .

De préférence, dans le composé de formule (I), R^3 représente :

- un radical $-O$ -hétérocycle en C_5 ou C_6 , substitué par
- 20
- des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)$ alkyle-OH, par exemple $-CH_2OH$, ou
 - des groupes $-O$ -hétérocycle en C_5 à C_6 , substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)$ alkyle-OH, par exemple $-CH_2OH$.

- 25 De préférence dans le composé de formule (I), R^3 est un radical de formule (A) ou (B), de préférence (B).

- 30 De préférence dans le composé de formule (I) L représente un radical C_1-C_5 -alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé, éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy, de préférence un radical $-CH_2-$, un radical $-CH(CH_3)-$, un radical $-CH_2-CH_2-$ ou un radical $-CH_2-CH(OH)-$.

De préférence dans le composé de formule (I) :

- R⁴ est un groupe alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone,

5

De manière particulièrement préférée, dans le composé de formule (I) :

- n représente 1 et
- R⁴ est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comprenant de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

10

De façon particulière, dans les composés de formule (I) R⁴ peut éventuellement comprendre au moins une insaturation.

15

De préférence, dans les composés de formule (I), chaque groupe R représente OH.

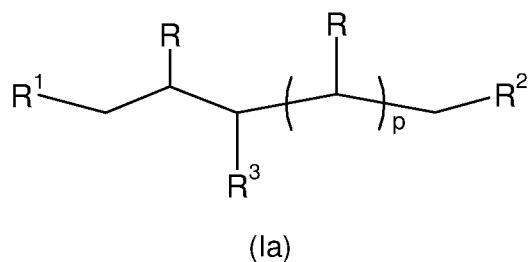
De préférence, dans le composé de formule (I), p représente un entier allant de 0 à 4, de préférence de 1 à 4.

20

Les préférences des groupements R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶ et des définitions de p et n peuvent être combinées pour former des sous-familles particulières de composés de formule (I).

25

L'invention concerne également un composé de formule (Ia)



dans laquelle

30

- R, identiques ou différents, représentent un groupe
 - -OH ; ou
 - un groupe de formule -LC(O)OY dans laquelle

L représente un C₁-C₅-alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé, éventuellement substitué ; et

Y représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin ou alcalino-terreux par exemple sodium ou potassium ;

5 de préférence au plus un des R représente un groupe de formule –LC(O)OY ;

- l'un des R¹ ou R² représente un radical de formule –O-CH₂-R⁴, dans laquelle R⁴ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé), comprenant de 1 à 36 atomes de carbone ;

10 - l'autre de R¹ ou R² représente

- un groupe hydroxy (-OH) ou

- un radical de formule –NR⁵R⁶ ou –N⁺R⁵R⁶Q dans lesquelles

R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;

15

R⁶ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀ ;

- R³ représente un radical –O-hétérocycle en C₅ ou C₆, substitué ou non substitué, notamment par

20

- des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH, par exemple –CH₂OH, ou

- des groupes –O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH, par exemple –CH₂OH ;

- p représente un entier allant de 0 à 7 ;

25 ainsi que ses diastéréoisomères.

De préférence, dans le composé de formule (Ia) :

- l'un de R¹ ou R² représente un radical de formule –O-CH₂-R⁴ dans laquelle R⁴ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé (notamment un radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé), comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ;

30

- l'autre de R¹ ou R² représente :

35

- un groupe hydroxy (-OH) ;

- un radical de formule –NR⁵R⁶ ou –N⁺R⁵R⁶Q dans lesquelles

R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 , de préférence en C_1 à C_5 ;

R^6 est un radical méthyle ; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} .

5

De façon particulièrement préférée, dans le composé de formule (Ia) :

- l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-O-CH_2-R^4$ dans laquelle R^4 représente un alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone ;

10 - l'autre de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-NR^5R^6$ ou $-N^+R^5R^6Q$ dans lesquelles R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;

R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle ; et

15 Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} .

De préférence dans le composé de formule (Ia) R^4 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comprenant de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

20

De façon particulière, dans les composés de formule (Ia) R^4 peut éventuellement comprendre au moins une insaturation.

25 De préférence, dans le composé de formule (Ia), R^3 représente un radical $-O$ -hétérocycle en C_5 ou C_6 , éventuellement substitué par :

- des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)$ alkyle-OH, par exemple $-CH_2OH$, ou

- des groupes $-O$ -hétérocycle en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)$ alkyle-OH, par exemple $-CH_2OH$.

30

De préférence, dans le composé de formule (Ia) R^3 est un radical de formule (A) ou (B), de préférence (B).

De préférence dans le composé de formule (Ia), R représente un groupe OH.

35

De préférence, dans le composé de formule (Ia), p représente un entier allant de 0 à 4, de préférence de 1 à 4.

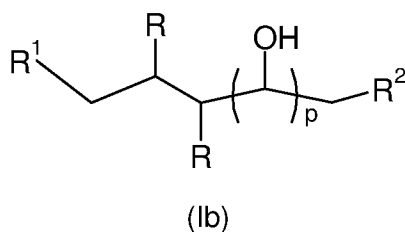
De préférence dans le composé de formule (Ia) L représente un radical C₁-C₅-alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé, éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy, de préférence un radical –CH₂–, un radical –CH(CH₃)–, un radical –CH₂-CH₂– ou un radical –CH₂-CH(OH)–.

5

De préférence dans les composés de formule (Ia) Q représente un alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₆, par exemple en C₁, C₄, C₅ ou C₆.

10 Les préférences des définitions des groupements R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶ et des définitions de p et n peuvent être combinées pour former des sous familles particulières de composés de formule (Ia).

L'invention concerne également un composé de formule (Ib)



15

dans laquelle

- R, identiques ou différents, représentent un groupe

- –OH ou

20

- un groupe de formule –LC(O)OY dans laquelle

L représente un C₁-C₅-alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé, éventuellement substitué et

Y représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin ou alcalino-terreux par exemple sodium ou potassium ;

25 de préférence au plus un des R représente un groupe de formule –LC(O)OY ;

- l'un de R¹ ou R² représente un radical de formule –O-CH₂-R⁴, dans laquelle R⁴ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé), comprenant de 1 à 36 atomes de carbone ;

30 - l'autre de R¹ ou R² représente

- un groupe hydroxy (–OH) ; ou

- un radical de formule –NR⁵R⁶ ou –N⁺R⁵R⁶Q dans lesquelles

- R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;
- R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ; et
- Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} ; ou
- un radical -O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitué ou non substitué, notamment par :
des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, par exemple $-\text{CH}_2\text{OH}$, ou
des groupes -O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, par exemple $-\text{CH}_2\text{OH}$;
- p représente un entier allant de 0 à 7 ;
ainsi que ses diastéréoisomères.
- De préférence, dans le composé de formule (Ib) :
- l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-\text{O-CH}_2\text{-R}^4$, dans laquelle R^4 représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé (notamment radical alkyle totalement ou partiellement insaturé ou saturé), comprenant de 1 à 36 atomes de carbone, de préférence 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone ;
- l'autre de R^1 ou R^2 représente
- un groupe hydroxy ($-\text{OH}$) ; ou
- un radical de formule $-\text{NR}^5\text{R}^6$ ou $-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{Q}$ dans lesquelles
- R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 , de préférence en C_1 à C_5
- R^6 est un radical méthyle ; et
- Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} ; ou
- un radical -O-hétérocycle en C_5 ou C_6 , substitué par
des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, par exemple $-\text{CH}_2\text{OH}$, ou
des groupes O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, par exemple $-\text{CH}_2\text{OH}$; de préférence.
- De façon particulièrement préférée, dans le composé de formule (Ib) :

- l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-O-CH_2-R^4$ dans laquelle R^4 représente un alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comprenant de 1 à 36 atomes de carbone ;

- l'autre de R^1 ou R^2 représente un radical de formule

5 - $-NR^5R^6$ ou $-N^+R^5R^6Q$ dans lesquelles

R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;

10 R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle ; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} ; ou

15 - un radical $-O$ -hétérocycle en C_5 à C_6 , substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)alkyle-OH$, par exemple $-CH_2-OH$, ou des groupes $-O$ -hétérocycle en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)alkyle-OH$, par exemple $-CH_2-OH$.

Dans un mode de réalisation, dans le composé de formule (Ib) :

20 - l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-O-CH_2-R^4$ tel que défini ci-dessus et

- l'autre de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-NR^5R^6$ ou $-N^+R^5R^6Q$ tel que définies ci-dessus.

Dans un autre mode de réalisation, dans le composé de formule (Ib) :

25 - l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-O-CH_2-R^4$ tel que défini ci-dessus et

- l'autre de R^1 ou R^2 représente un radical $-O$ -hétérocycle tel que défini ci-dessus.

De préférence, lorsque l'un de R^1 ou R^2 est un radical $-O$ -hétérocycle alors il est de préférence un radical de formule (A) ou (B).

30

De préférence, dans le composé de formule (Ib), p représente un entier allant de 0 à 4, de préférence de 1 à 4.

De préférence dans le composé de formule (Ib), R représente un groupe OH .

35

De préférence dans le composé de formule (Ib), R^4 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comprenant de 12 à 36

atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

De façon particulière, dans les composés de formule (Ib) R^4 peut éventuellement comprendre au moins une insaturation.

5

De préférence dans le composé de formule (Ib) L représente un radical C_1 - C_5 -alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé, éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy, de préférence un radical $-CH_2-$, un radical $-CH(CH_3)-$, un radical $-CH_2-CH_2-$ ou un radical $-CH_2-CH(OH)-$.

10

De préférence dans les composés de formule (Ib) Q représente un alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_6 , par exemple en C_1 , C_4 , C_5 ou C_6 .

15

Les préférences des définitions des groupements R, R^1 , R^2 , R^4 , R^5 et R^6 et des définitions de p et n peuvent être combinées pour former des sous-familles particulières de composés de formule (Ib).

20

De préférence dans les composés de formule (I), (Ia) ou (Ib) lorsque l'un des R est un groupe de formule $-OLC(O)OY$ alors ni R^1 ni R^2 ne représente un groupe de formule NR^5R^6 ou $N^+R^5R^6Q$.

Les composés selon la présente invention conjuguent une partie hydrophile stable thermiquement et stable en présence d'acide ou de base et une partie hydrophobe.

25

Les composés de l'invention peuvent ainsi et de façon avantageuse être utilisés en tant que tensio-actif ionique (cationique ou anionique) ou non-ionique, notamment dans des compositions cosmétiques, des détergents, le traitement des métaux, le traitement des surfaces, le traitement de l'eau.

30

En outre, les composés de formule (I), (Ia) ou (Ib) pour lesquels l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-N^+R^5R^6Q$ peuvent avantageusement être utilisés comme tensioactif. Ces composés peuvent notamment être obtenu par quaternarisation de la fonction amine de composés pour lesquels l'un de R^1 ou R^2 est un groupe $-NR^5R^6$ par réaction de ce groupe avec un halogénure d'alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , par

35

exemple en C_1 , C_4 , C_5 ou C_6 .

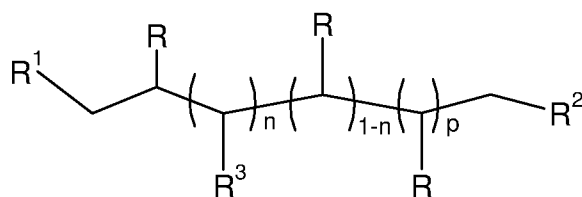
Les composés de formules (I), (Ia) ou (Ib) pour lesquels l'un des R est un groupe de formule LC(O)OY peuvent être obtenus par réaction d'un des R représentant une fonction (-OH) du composé de formule (I), (Ia) ou (Ib) avec un composé de formule X-L-C(O)OH ou un de ses sels, par exemple sel de sodium ou de potassium, dans laquelle X représente un atome d'halogène, par exemple, fluor, chlore, brome ou iode, de préférence chlore.

Par exemple, le composé de formule X-L-C(O)OH peut être choisi parmi Cl-CH₂-C(O)OH ; Cl-(CH₂)₂-C(O)OH ; Cl-CH₂-CH(OH)-C(O)OH ; Cl-CH(CH₃)-C(O)OH, ou leurs sels, notamment sels de sodium ou de potassium.

Pour ces composés de formule (I), (Ia) ou (Ib), un groupement R représentant une fonction -OH est donc remplacé par un groupement -O-L-C(O)OH ou l'un de ses sels, notamment sel de sodium ou de potassium.

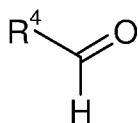
Les composés ainsi obtenus permettent avantageusement l'accès à des tensioactifs anioniques.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un composé de formule (I) ainsi que ses diastéréoisomères,

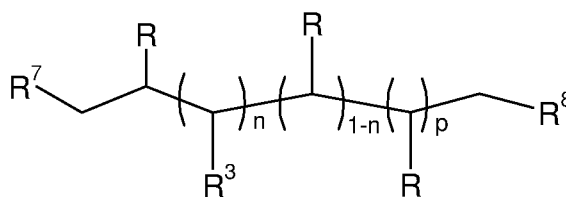


(I)

dans laquelle R, R¹, R², R³, n et p sont tels que définis pour le composé selon l'invention, comprenant la réaction, en milieu liquide, en présence d'un catalyseur, d'hydrogène et éventuellement d'un acide, entre un composé de formule (II) et un composé de formule (III) (y compris tous ses diastéréoisomères)



(II)



(III)

dans lesquelles R, R³, R⁴, n et p sont tels que définis pour la formule (I)

l'un de R⁷ ou R⁸ représente un groupe hydroxy (-OH) ;

l'autre de R⁷ ou R⁸ représente

- un groupe hydroxy (-OH) ; ou

- un radical de formule -NR⁵R⁶ ou -N⁺R⁵R⁶Q dans lesquelles

R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone

R⁶ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₆, par exemple en C₁, C₄, C₅ ou C₆; ou

- un radical -O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH, de préférence -CH₂-OH, ou

des groupes -O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH, de préférence -CH₂-OH;

à l'exception des composés pour lesquels n représente 1, et R⁷ ou R⁸ représente un radical -O-hétérocycle.

Il doit être compris que pour obtenir le composé de formule (I) l'un seulement de R⁷ ou R⁸ représentant un groupe hydroxy réagit avec le composé de formule (II).

De préférence dans le composé de formule (III) :

- l'un de R⁷ ou R⁸ représente un groupe hydroxy (-OH) ;

- l'autre de R⁷ ou R⁸ représente

- un groupe hydroxy (-OH) ; ou

- un radical de formule -NR⁵R⁶ ou -N⁺R⁵R⁶Q dans lesquelles

R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone ;

R⁶ représente un méthyle; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₆, par exemple en C₁, C₄, C₅ ou C₆; ou

- un radical -O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH, de préférence -CH₂-OH, ou des groupes -O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH, de préférence -CH₂-OH.

De préférence dans le composé de formule (III):

- l'un de R⁷ ou R⁸ représente un groupe hydroxy (-OH) ;

- l'autre de R^7 ou R^8 représente

- un radical de formule $-NR^5R^6$ ou $-N^+R^5R^6Q$ dans lesquelles

R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone ;

R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone de préférence méthyle; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , par exemple en C_1 , C_4 , C_5 ou C_6 ; ou

- un radical $-O$ -hétérocycle en C_5 à C_6 , substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)$ alkyle-OH, de préférence $-CH_2$ -OH, ou des groupes $-O$ -hétérocycle en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)$ alkyle-OH, de préférence $-CH_2$ -OH.

De préférence, lorsque l'un de R^7 ou R^8 est un radical $-O$ -hétérocycle alors il est de préférence un radical de formule (A) ou (B).

De préférence dans le composé de formule (III) :

R^3 représente un radical $-O$ -hétérocycle en C_5 ou C_6 , substitué par

- des groupes hydroxyl, $-(C_1-C_5)$ alkyle-OH, de préférence $-CH_2$ -OH, ou

- des groupes $-O$ -hétérocycle en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)$ alkyle-OH, de préférence $-CH_2$ -OH.

De préférence dans le composé de formule (III) R^3 est un radical de formule (A) ou (B), de préférence (B).

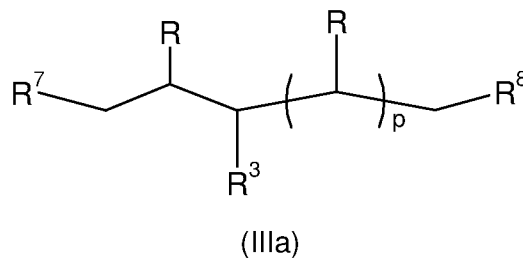
De préférence R^4 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comprenant de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

De façon particulière, R^4 peut éventuellement comprendre au moins une insaturation.

De façon avantageuse, lorsque R^4 comprend une insaturation celle-ci n'est pas réduite au cours de la réaction.

Les préférences des définitions des groupements R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et R⁶ et des définitions de p et n données pour la formule (I) s'appliquent au procédé de l'invention et peuvent être combinées.

- 5 Selon l'invention lorsque n représente 1, le composé de formule (I) est un composé de formule (Ia) telle que définie précédemment et le composé de formule (III) est un composé de formule (IIIa)



- 10 dans laquelle

- R, identiques ou différents, représentent

- un groupe -OH ou

- un groupe de formule -LC(O)OY dans laquelle

L représente un C₁-C₅-alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé, éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy, de préférence un radical -CH₂-, un radical -CH(CH₃)-, un radical -CH₂-CH₂- ou un radical -CH₂-CH(OH)- et

Y représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin ou alcalino-terreux par exemple sodium ou potassium ; de préférence au plus un des R

représente un groupe de formule -LC(O)OY ;

- l'un de R⁷ ou R⁸ représente un groupe hydroxy (-OH) ;

- l'autre de R⁷ ou R⁸ représente

- un groupe hydroxy (-OH) ; ou

- un radical de formule -NR⁵R⁶ ou -N⁺R⁵R⁶Q dans lesquelles

R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ;

R⁶ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀, de préférence en C₁ à C₆, par exemple en C₁, C₄, C₅ ou C₆ ;

- R³ représente un radical -O-hétérocycle en C₅ ou C₆, substitué ou non substitué, notamment par

- des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, de préférence $-\text{CH}_2\text{-OH}$, ou
- des groupes $-\text{O-hétérocycle}$ en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, de préférence $-\text{CH}_2\text{-OH}$;
- p représente un entier allant de 0 à 7.

5

De préférence, dans le composé de formule (IIIa) :

- l'un de R^7 ou R^8 représente un groupe hydroxy ($-\text{OH}$) ;
- l'autre de R^7 ou R^8 représente

- un groupe hydroxy ($-\text{OH}$) ou

10

- un radical de formule $-\text{NR}^5\text{R}^6$ ou $-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{Q}$ dans lesquelles

R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 , de préférence en C_1 à C_5

R^6 est un radical méthyle et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à

15

C_6 , par exemple en C_1 , C_4 , C_5 ou C_6 .

De préférence, dans le composé de formule (IIIa) :

- l'un de R^7 ou R^8 représente un groupe hydroxy ($-\text{OH}$) ;
- l'autre de R^7 ou R^8 représente un radical de formule $-\text{NR}^5\text{R}^6$ ou $-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{Q}$ dans lesquelles

20

R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 , de préférence en C_1 à C_5

R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle et

25

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , par exemple en C_1 , C_4 , C_5 ou C_6 .

De préférence, dans le composé de formule (IIIa), R^3 représente un radical $-\text{O-hétérocycle}$ en C_5 ou C_6 , substitué par

30

- des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, de préférence $-\text{CH}_2\text{-OH}$, ou
- des groupes $-\text{O-hétérocycle}$ en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, de préférence $-\text{CH}_2\text{-OH}$.

De préférence, dans le composé de formule (IIIa) R^3 est un radical de formule (A) ou (B), de

35

préférence (B).

De préférence R^4 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comprenant de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.

5

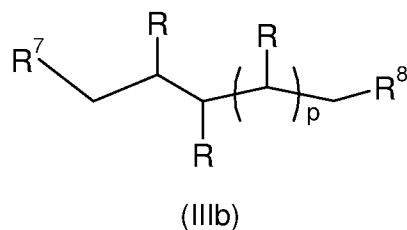
De façon particulière, R^4 peut éventuellement comprendre au moins une insaturation.

De façon avantageuse, lorsque R^4 comprend une insaturation celle-ci n'est pas réduite au cours de la réaction.

10

De préférence, dans le composé de formule (IIIa), p représente un entier compris allant de 0 à 4, de préférence de 1 à 4.

Selon l'invention lorsque n représente 0, le composé de formule (I) est un composé de
15 formule (Ib) telle que définie précédemment et le composé de formule (III) est un composé de formule (IIIb)



dans laquelle

20 - R, identiques ou différents, représentent

- un groupe -OH ou
- un groupe de formule -LC(O)OY dans laquelle

L représente un C_1 - C_5 -alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou
25 otalement insaturé, éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy, de préférence un radical $-CH_2-$, un radical $-CH(CH_3)-$, un radical $-CH_2-CH_2-$ ou un radical $-CH_2-CH(OH)-$ et

Y représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin ou alcalino-terreux par exemple sodium ou potassium ;

de préférence au plus un des R représente un groupe de formule -LC(O)OY ;

30 - l'un de R^7 ou R^8 représente un groupe hydroxy (-OH) ;

- l'autre de R^7 ou R^8 représente

- un groupe hydroxy (-OH) ; ou
- un radical de formule $-NR^5R^6$ ou $-N^+R^5R^6Q$ dans lesquelles

- R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone et
- R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ; et
- Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , par exemple en C_1 , C_4 , C_5 ou C_6 ; ou
- un radical -O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, de préférence $-\text{CH}_2\text{-OH}$, ou
 - un radical -O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, de préférence $-\text{CH}_2\text{-OH}$;
 - p représente un entier allant de 0 à 7.
- De préférence, dans le composé de formule (IIIb) :
- l'un de R^7 ou R^8 représente un groupe hydroxy (-OH) ;
 - l'autre de R^7 ou R^8 représente
 - un groupe hydroxy (-OH) ; ou
 - un radical de formule $-\text{NR}^5\text{R}^6$ ou $-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{Q}$ dans lesquelles
- R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 , de préférence en C_1 à C_5
- R^6 est un radical méthyle ; et
- Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , par exemple en C_1 , C_4 , C_5 ou C_6 ; ou
- un radical -O-hétérocycle en C_5 ou C_6 , substitué par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, de préférence $-\text{CH}_2\text{-OH}$, ou des groupes O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, de préférence $-\text{CH}_2\text{-OH}$; de préférence.
- De préférence, dans le composé de formule (IIIb) :
- l'un de R^7 ou R^8 représente un groupe hydroxy (-OH) ;
 - l'autre de R^7 ou R^8 représente
 - un radical de formule $-\text{NR}^5\text{R}^6$ ou $-\text{N}^+\text{R}^5\text{R}^6\text{Q}$ dans lesquelles
- R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_8 , de préférence en C_1 à C_5

R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone, de préférence méthyle ; et

- 5** Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , par exemple en C_1 , C_4 , C_5 ou C_6 ; ou
- un radical –O-hétérocycle en C_5 ou C_6 , substitué par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, de préférence $-\text{CH}_2\text{-OH}$, ou des groupes O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, $-(C_1-C_5)\text{alkyle-OH}$, de préférence $-\text{CH}_2\text{-OH}$; de préférence.
- 10**

De préférence lorsque l'un de R^7 ou R^8 est un radical –O-hétérocycle alors il est de formule (A) ou (B).

- 15** De préférence R^4 est un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de saturé ou totalement ou partiellement insaturé, comprenant de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone.
- 20** De façon particulière, R^4 peut éventuellement comprendre au moins une insaturation.

De façon avantageuse, lorsque R^4 comprend une insaturation celle-ci n'est pas réduite au cours de la réaction.

- 25** De préférence, dans le composé de formule (IIIb), p représente un entier allant de 0 à 4, de préférence de 1 à 4.

Le procédé selon l'invention peut comprendre, dans le cas où l'un de R^1 ou R^2 de la formule (I) représente un radical de formule $-\text{NR}^5\text{R}^6$, une étape supplémentaire de quaternarisation de l'amine du composé de formule (I) pour obtenir des composés cationiques.

- 30** Cette étape de quaternarisation est réalisée par des techniques connues de l'homme du métier. Elle peut notamment être réalisée par réaction entre le composé de formule (I) pour lequel l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-\text{NR}^5\text{R}^6$ et un halogénure d'alkyle en présence d'une base forte.

- 35** L'halogénure d'alkyle est de préférence un halogénure d'alkyle en C_1 à C_{10} , de préférence en C_1 à C_6 , par exemple en C_4 , C_5 , ou C_6 , linéaire ou ramifié. De préférence l'halogénure d'alkyle est un chlorure d'alkyle.

La base forte peut notamment est choisie parmi les carbonates, par exemple carbonate de sodium, carbonate de potassium, la pyridine...

Cette réaction de quaternarisation peut être réalisée en masse ou en solvant. Le solvant peut alors être choisi parmi les solvants non polaires, de préférence le toluène, le chlorobenzène.

Cette réaction de quaternarisation peut être mise en œuvre à une température comprise entre 50 et 250 °C, de préférence entre 80 et 200 °C.

Le procédé selon l'invention peut comprendre, dans le cas où aucun de R^1 et R^2 de la formule (I) ne représente un radical de formule $-NR^5R^6$, une étape supplémentaire de réaction du composé de formule (I) avec un composé de formule $X-L-C(O)OH$ ou un de ses sels, par exemple sel de sodium ou de potassium, dans laquelle X représente un atome d'halogène, par exemple, fluor, chlore, brome ou iode, de préférence chlore; L représente un C_1 - C_5 -alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé, éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy, de préférence un radical $-CH_2-$, un radical $-CH(CH_3)-$, un radical $-CH_2-CH_2-$ ou un radical $-CH_2-CH(OH)-$.

Par exemple, le composé de formule $X-L-C(O)OH$ peut être choisi parmi $Cl-CH_2-C(O)OH$; $Cl-(CH_2)_2-C(O)OH$; $Cl-CH_2-CH(OH)-C(O)OH$; $Cl-CH(CH_3)-C(O)OH$, ou leurs sels, notamment sels de sodium ou de potassium.

De préférence, un seul des groupements R représentant une fonction $(-OH)$ du composé de formule (I) réagit pour former un groupement de formule $-O-L-C(O)OH$.

Par cette méthode il est ainsi possible, de façon avantageuse, d'obtenir des tensioactifs anioniques.

La réaction entre le composé de formule (I) et le composé de formule $X-L-C(O)OH$ ou le sel correspondant, notamment le sel de sodium ou de potassium, est réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier. Notamment, la réaction est mise en œuvre en présence d'un solvant polaire, notamment choisi parmi le tétrahydrofuranne (THF), l'éther, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le diméthylformamide (DMF). La réaction est avantageusement mise en œuvre à reflux du solvant. Bien que cela ne soit pas nécessaire la réaction peut être mise en œuvre en présence d'une base, notamment choisi par les hydroxydes de métal alcalin ou alcalino-terreux, par exemple l'hydroxyde de soude ou de potassium (NaOH ou KOH).

Le catalyseur est un catalyseur d'hydrogénation qui peut être choisi parmi les catalyseurs au palladium supporté, par exemple sur charbon, alumine ou silice ou les catalyseurs comprenant du ruthénium et de l'étain.

On entend par catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, un catalyseur comprenant comme éléments actifs au moins du ruthénium et de l'étain.

Le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain peut être supporté ou non supporté.

Lorsque le catalyseur est supporté le support est notamment choisi parmi les oxydes de métaux, tels que les oxydes d'aluminium, de silicium et/ou de zirconium ; les charbons éventuellement activés par un traitement à l'acide nitrique ou le noir d'acétylène. Il est généralement préférable de choisir un support n'ayant pas une surface spécifique trop élevée pour limiter les risques d'interaction directe du support avec les réactifs de la réaction. Les supports pouvant convenir sont notamment ceux présentant une surface spécifique comprise entre 5 et 100 m²/g, de préférence entre 5 et 50 m²/g, par exemple entre 5 et 20 m²/g. Dans le cas d'un catalyseur supporté, la teneur en ruthénium est adaptée par l'homme du métier en fonction du support (notamment selon sa nature, sa surface spécifique) et de la vitesse de réaction recherchée. Le support peut être sous une forme quelconque de préférence compatible avec le fait de pouvoir être utilisé en lit fixe, par exemple poudre, bille, granulé, extrudé.

La teneur en ruthénium dans le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain peut être comprise entre 0,1 et 50% en poids du catalyseur, de préférence entre 0,1 et 20% en poids, plus préférentiellement entre 0,5 et 3% en poids.

La teneur en étain dans le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain peut être comprise entre 0,1 et 10% en poids du catalyseur, de préférence entre 0,5 et 5% en poids du catalyseur.

De façon avantageuse, le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain est un catalyseur supporté pour lequel la surface spécifique du support est comprise entre 5 et 100 m²/g et la teneur en ruthénium est comprise entre 0,5 et 3% en poids par rapport au poids du catalyseur.

Le rapport molaire Sn/Ru dans le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain peut être au moins égal à 2, de préférence il est compris entre 2 et 10, plus préférentiellement entre 2 et 6.

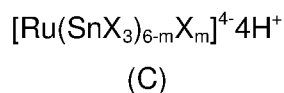
Le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain peut être préparé de différentes manières. Il peut notamment être préparé par imprégnation selon le procédé décrit par Desphande et al (J. Cat., 1990, 121, 165-173). Ce catalyseur peut également être préparé selon le procédé décrit dans EP-A-0539274. De façon particulièrement préférée, le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain peut être préparé par réduction d'un complexe de ruthénium ayant une électrovalence -4 et un nombre de coordination de 6, les coordinats étant choisi parmi un atome d'halogène ou un anion d'un halogénure d'étain. Un tel procédé est notamment décrit dans WO97/17135.

De façon préférée, le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain est de type de ceux décrits dans WO97/17135.

De façon avantageuse le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain peut être obtenu par le procédé faisant l'objet de la demande de brevet WO97/17135 et est de préférence supporté.

Ainsi, le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain peut être obtenu par réduction d'un complexe du ruthénium ayant une électrovalence - 4 et un nombre de coordination de 6, les coordinats étant soit un atome d'halogène, soit un anion d'un halogénure d'étain. De manière préférée, on effectue la réduction d'un complexe répondant plus particulièrement à la formule

(C)



dans laquelle X représente un atome d'halogène, de préférence, un atome de chlore ou de brome et m est représenté 0, 1 ou 2, de préférence 1. De préférence le composé de formule

(C) est $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_6]^{4-}$; $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_5\text{Cl}]^{4-}$ ou $[\text{Ru}(\text{SnCl}_3)_4\text{Cl}_2]^{4-}$. Le composé de formule (C) est

notamment obtenu par réaction d'un halogénure de ruthénium et d'un halogénure d'étain, en

présence d'un acide. L'halogénure de ruthénium peut être un halogénure de ruthénium III qui peut être sous forme anhydre ou hydratée, de préférence, un chlorure de ruthénium III, par

exemple la forme commerciale du chlorure de ruthénium, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comprenant environ

de 42 à 43 % en poids de ruthénium. Il est également possible de partir d'un sel de

ruthénium IV. L'halogénure d'étain est notamment un halogénure d'étain dans lequel l'étain

présente un degré d'oxydation inférieur à celui du ruthénium. On met en œuvre de

préférence un halogénure d'étain II, par exemple un chlorure d'étain II, notamment le sel

d'étain commercial de formule $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. On peut également mettre en œuvre le sel sous

forme anhydre ou hydratée. Le plus souvent, les halogénures desdits métaux sont mis en

œuvre sous forme de solution aqueuse. La concentration de ces solutions est telle que l'on

obtienne une solution homogène susceptible d'être imprégnée sur un support. Le rapport

entre le nombre de moles d'halogénure de ruthénium et le nombre de moles d'halogénure

d'étain varie entre 0,10 et 0,5, de préférence entre 0,15 et 0,35. Il est à noter que la limite

inférieure ne présente pas de caractère limitant car il n'y a pas d'inconvénient à mettre en

œuvre un excès d'halogénure d'étain.

La préparation du composé de formule (C) par réaction des halogénures de ruthénium et d'étain, s'effectue en présence d'un acide dont la fonction est de solubiliser l'halogénure

d'étain et de maintenir soluble le composé de formule (C) formé. On peut notamment faire

appel à tout acide fort, de préférence minéral, mais l'on préfère utiliser l'hydracide dont

l'halogénure est identique à l'halogénure intervenant dans les sels de ruthénium et d'étain.

Ainsi, l'acide chlorhydrique est généralement l'acide préféré. La quantité d'acide mise en

œuvre est de préférence d'au moins 1 mole d'acide par mole d'halogénure de ruthénium, et plus particulièrement entre 1 et 5 moles d'acide par mole d'halogénure de ruthénium. La borne supérieure n'est pas critique et peut être dépassée sans inconvénient. La quantité préférée d'acide se situe aux environs de 3 moles d'acide par mole d'halogénure de ruthénium.

D'un point de vue pratique, la préparation du composé de formule (C) se fait par mélange, dans un ordre quelconque, de l'halogénure de ruthénium (de préférence, le chlorure de ruthénium III), de l'halogénure d'étain (de préférence, le chlorure d'étain II) et de l'acide fort (de préférence l'acide chlorhydrique). Le mélange réactionnel est porté à une température allant de 20 à 100 °C, de préférence de 70 à 90 °C. La durée de cette opération de chauffage peut varier largement et l'on précise, à titre illustratif, qu'une durée allant de 1 à 3 heures convient tout à fait bien. Ensuite, si nécessaire, on ramène la température à la température ambiante, c'est-à-dire à une température le plus souvent comprise entre 15 °C et 25 °C.

Il est possible alors d'envisager deux variantes de procédé selon que l'on souhaite obtenir le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain sous forme massique ou supportée.

Dans le premier cas, on effectue l'hydrolyse du composé de formule (C) obtenu par ajout d'eau. La quantité d'eau mise en œuvre n'est pas critique : elle représente généralement de 1 à 100 fois le poids du complexe. Suite à cette hydrolyse, le composé de formule (C) précipite, il peut être séparé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence par filtration. Cette séparation est généralement conduite à la température ambiante. Le précipité obtenu peut éventuellement être séché puis réduit selon les conditions définies ci-après.

Une autre variante consiste, lorsque le support se présente sous forme de poudre telles que par exemple, l'alumine ou la silice, de l'ajouter à la solution du composé de formule (C) obtenu, à conduire ensuite l'hydrolyse telle que précédemment décrite puis à séparer le solide obtenu, de préférence par filtration et à le malaxer et l'extruder. On obtient ainsi un catalyseur mis en forme.

Selon une autre variante préférée de préparation du catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, la solution de composé de formule (C) obtenue précédemment est utilisée pour imprégner un support.

La solution aqueuse d'imprégnation comprend le composé de formule (C) à raison de 1 à 20 % en poids de ruthénium. De manière pratique, on peut réaliser l'imprégnation en pulvérisant sur le support mis en mouvement, par exemple par rotation d'un drageoir, la solution

comprenant le composé de formule (C). On peut également partir d'un support résultant d'une agglomération de ses particules selon les techniques bien connues, par exemple d'extrusion ou de pastillage par pression, puis imprégner le support en le plongeant dans la solution dudit composé de formule (C). Selon une variante préférée de la préparation du composé de formule (C), l'imprégnation est réalisée "à sec" c'est-à-dire le volume total de la solution de composé de formule (C) utilisé est approximativement égal au volume poreux présenté par le support. Pour la détermination du volume poreux, on peut la faire selon toute technique connue, notamment selon la méthode au porosimètre à mercure (norme ASTM D 4284-83) ou bien mesurer sur un échantillon, la quantité d'eau qu'il absorbe.

10

Dans une étape suivante, le support imprégné ou bien le précipité séparé obtenu selon la première variante est alors soumis à une opération de réduction. Une variante préférée comprend une étape préalable de séchage. Le séchage est effectué le plus souvent à l'air, à une température qui peut aller de la température ambiante, par exemple 20°C, jusqu'à 100°C. Le séchage est poursuivi jusqu'à obtention d'un poids constant, généralement, sa durée varie de 1 à 24 heures, selon la température choisie. Lors d'une étape suivante, on effectue la réduction du composé de formule (C) en mettant le catalyseur sous forme massique ou supportée en contact avec l'agent réducteur. Il est possible d'envisager un réducteur chimique mais cela ne présente aucun avantage spécifique. Ainsi, la réduction est conduite préférentiellement avec de l'hydrogène. L'hydrogène peut être injecté à la pression atmosphérique ou sous une légère pression, par exemple de 0,5 à 10 bar, de préférence, entre 0,1 et 0,2 MPa. L'hydrogène peut également être dilué dans un gaz inerte tel que l'azote ou l'hélium. Avantageusement, la réaction de réduction est conduite à une température d'au moins 350°C, de préférence comprise entre 350 et 600°C, et encore plus préférentiellement entre 400 et 500°C. Il est entendu que la réduction peut également être effectuée lors de la mise en œuvre du catalyseur dans l'hypothèse où il est mis en œuvre dans une réaction de réduction d'un substrat en présence d'hydrogène.

25

De préférence, le catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain est un catalyseur comprenant du Ru_3Sn_7 totalement ou partiellement supporté. Par exemple le catalyseur est un catalyseur supporté comprenant une phase métallique recouvrant au moins en partie ledit support comportant au moins en partie un composé intermétallique ruthénium-étain au moins partiellement sous forme d'un composé intermétallique de formule Ru_3Sn_7 .

30

Avantageusement, la phase métallique comprenant le ruthénium et l'étain présente un rapport atomique Sn/Ru au moins égal à 2/3, avantageusement à 3/2, de préférence à 7/3.

35

Par ailleurs, il est préférable que le rapport atomique Sn/Ru dans le catalyseur soit au plus égal à 3, avantageusement à 5/2. Dans les catalyseurs préférés, ladite phase métallique

recouvrant au moins en partie ledit support contient au moins 50 %, avantageusement au moins 80 %, de préférence au moins 90 % dudit composé intermétallique. Enfin il est souhaitable qu'au moins 90 %, avantageusement au moins 95 %, de préférence au moins 98 % du ruthénium présent sur le support soit sous la forme du composé intermétallique de formule Ru_3Sn_7 .

Pour ces proportions, les teneurs en étain ne tiennent compte que de l'étain sous forme métallique.

Dans un mode de réalisation, le catalyseur est un catalyseur au palladium supporté notamment sur charbon. De façon préférée, le catalyseur au palladium supporté mis en œuvre comprend de 3 à 10% en masse de palladium par rapport au poids total du catalyseur, par exemple 5% en masse.

La quantité de catalyseur est comprise entre 0,005 et 5% molaire par rapport à la quantité de composé de formule (II), de préférence entre 0,01 et 2% molaire, par exemple entre 0,5 et 1% molaire.

Le procédé de l'invention peut être mise en œuvre en l'absence d'acide ou en présence d'un acide qui peut notamment être choisi parmi les acides de Bronsted et les acides forts supportés ou non supportés, par exemple l'acide formique, l'acide sulfurique l'acide trifluoroacétique, l'acide para-toluène sulfonique (notamment $\text{PTSA.H}_2\text{O}$), l'acide camphosulfonique (notamment l'acide (1R)-10-camphosulfonique (CSA)), les résines sulfoniques (notamment les Amberlyst, par exemple l'Amberlyst A36), les mélanges silice-alumine (notamment la kaoline $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$; la bentonite $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{11}, \text{H}_2\text{O}$), les aluminés, les aluminés superacides, les phosphates d'aluminium (notamment AlPO_4), les zéolites (notamment zéolite γ), le $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CF_3COOH . De préférence l'acide est $\text{PTSA.H}_2\text{O}$, l'acide sulfurique ou CSA. De manière préférée l'acide est l'acide sulfurique.

La quantité molaire d'acide, éventuellement introduit en tant que co-catalyseur est comprise entre 0,1 et 40%, de préférence entre 5 et 20%, par exemple de l'ordre de 10% par rapport au composé de formule (II).

De manière avantageuse, le composé de formule (III) peut servir également de solvant de sorte qu'aucun solvant supplémentaire n'est alors utilisé.

Le procédé peut être mené à une température comprise entre 100 et 200 °C, de préférence entre 110 et 180 °C, de manière préférée entre 120 et 150 °C, par exemple à 140 °C.

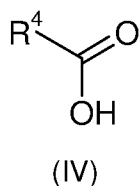
L'homme du métier est à même d'optimiser cette température en fonction des réactifs mis en jeu et de la vitesse de réaction souhaitée.

5 De façon préférée, le ratio molaire composé de formule (III)/composé de formule (II) est compris entre 2 et 60, de préférence entre 5 et 50, de manière plus préférée entre 10 et 40.

La pression en hydrogène peut être comprise entre 0,5 et 2 MPa, de préférence entre 0,8 et 1,5 MPa, par exemple à environ 1 MPa.

10 Le composé de formule (III) peut être choisi parmi les composés issus de produits naturels, notamment l'érythritol, le threitol, l'arabitol, le xylitol, le ribitol, le mannitol, le sorbitol, le dulcitol, l'iditol, l'isomalt, le maltitol, le lactitol et leurs mélanges, par exemple le polyglycitol.

15 Selon un mode de réalisation préféré, le composé de formule (II) peut être préparé par réduction, en phase vapeur, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, d'un composé de formule (IV)



dans laquelle R⁴ est tel que défini pour la formule (I).

20

La préparation particulière du composé de formule (IV) est également, de manière indépendante, un objet de la présente invention.

25 Le catalyseur est le même que celui décrit pour le procédé de préparation du composé de formule (I).

30 De façon avantageuse, R⁴ peut représenter un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 12 à 36 atomes de carbone, de façon encore plus préférée de 12 à 30 atomes de carbone, par exemple de 12 à 20 atomes de carbone, notamment de 15 à 20 atomes de carbone et au moins une insaturation non conjuguée par rapport à la fonction C=O et le catalyseur est un catalyseur Ru₃Sn₇. De façon particulièrement avantageuse, l'utilisation de ce catalyseur permet de conserver les insaturations non conjuguées par rapport à la fonction C=O.

Dans le cadre de la présente invention on entend par insaturation non conjuguée avec le groupe C=O une insaturation qui est séparée du groupe C=O par au moins deux liaisons carbone-carbone simples.

- 5** Les composés de formule (IV) pour laquelle R^4 comprend de 12 à 36 atomes de carbone peuvent notamment être issus d'huile végétale, ils sont par exemple choisis parmi l'acide oléique, l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide érucique, l'acide ricinoléique, etc.
- 10** De façon préférée, la préparation du composé de formule (II) comprend les étapes suivantes :
- (a1) introduction du catalyseur dans un réacteur ;
 - (a2) augmentation de la température, sous courant d'hydrogène, jusqu'à la température d'activation du catalyseur ;
 - 15** (a3) diminution de la température jusqu'à une température comprise entre 100 et 500 °C ;
 - (a4) introduction du composé de formule (IV) ;
 - (a5) récupération du composé de formule (II).
- 20** Lors de l'étape (a1), le catalyseur est introduit dans un réacteur, notamment dans un réacteur en continu, éventuellement entre 2 lits de quartz pour favoriser la mise en contact des réactifs.
- De façon générale, pour l'étape (a2), la température d'activation du catalyseur est de l'ordre
- 25** de 500 °C, de préférence de l'ordre de 450 °C.
- De façon préférée la température lors de l'étape (a3) est abaissée jusqu'à une température comprise entre 200 et 400 °C, de préférence entre 300 et 350 °C. L'homme du métier peut déterminer et adapter la gamme de température ainsi que la température optimale suivant le
- 30** composé de formule (IV) mis en jeu ainsi qu'en tenant compte de la vitesse de réaction recherchée.
- De façon préférée, le composé de formule (IV) est introduit par injection sous forme de gaz après avoir été vaporisé par chauffage ou par injection dans un solvant hydrogénogène ou
- 35** inerte pour la réaction.

On entend par solvant inerte pour la réaction un solvant ne réagissant pas avec les réactifs et les produits de la réaction.

Le solvant inerte peut notamment être choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques (par exemple hexane), les hydrocarbures alicycliques (par exemple cyclohexane), les
5 hydrocarbures aromatiques (par exemple toluène) et les éthers (par exemple diméthoxyéthane) ou leurs mélanges. Sous l'effet de la température élevée, le composé de formule (IV) ainsi injecté est vaporisé, par exemple, dans le cas où le catalyseur est introduit entre 2 lits de quartz, au niveau du premier lit de quartz du réacteur.

A titre de solvant hydrogénéogène, on peut citer les hydrocarbures cycliques dont la
10 deshydrogénation est aisée car conduisant à une aromatisation, par exemple le cyclohexa(di)ène, la tétraline, etc. Dans ce cas le solvant fournit au moins partiellement de l'hydrogène nécessaire à la réaction.

Avantageusement, pour 1 mL de catalyseur utilisé pour la préparation du composé de formule (II), le composé de formule (IV) est introduit à un débit au plus égal à 10mL/heure,
15 de préférence compris entre 0,5 et 5 mL/heure.

L'hydrogène peut être injecté à la pression atmosphérique ou sous une pression compatible avec la phase vapeur, par exemple de 0,05MPa à 1 MPa. L'hydrogène peut également être dilué dans un gaz inerte tel que l'azote ou l'hélium. L'hydrogène peut également, en tout ou
20 en partie, provenir du solvant hydrogénéogène de la réaction.

Avantageusement pour 1 mL de catalyseur l'hydrogène est injecté à un débit compris entre 0,1 et 10 L/heure.

Le composé de formule (II) est récupéré par tout moyen approprié connu de l'homme du
25 métier, on peut notamment citer la distillation, la décantation naturelle ou la cristallisation, de préférence la distillation ou la décantation naturelle, de manière plus préférée la distillation.

Le catalyseur du procédé de préparation du composé de formule (II) peut avantageusement être régénéré, par exemple à l'air. Pour ce faire, le procédé de régénération peut
30 comprendre les étapes suivantes :

- stopper l'alimentation en acide sur le lit catalytique ainsi que le courant d'hydrogène ;

- passer un fort courant d'azote (supérieur à 10L/heure, par exemple environ 20L/heure) sur le lit catalytique et laisser revenir à température ambiante ; puis

- passer un second courant d'azote plus faible (inférieur à 10L/heure, par exemple d'environ 5 L/heure) et chauffer le lit catalytique à 400°C.

35

Le catalyseur est considéré comme ayant retrouvé son activité lorsque le flux gazeux en sortie de réacteur ne contient plus de CO_2 .

5 De façon avantageuse, le même catalyseur est utilisé pour les étapes de préparation des composés de formule (I) et (II) de l'invention et est un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain tel que celui décrit plus haut.

10 Le procédé de l'invention permet avantageusement de préparer des composés conjuguant une partie hydrophile stable thermiquement et stable en présence d'acide et une partie lipophile. Le procédé de l'invention permet par conséquent de préparer des tensio-actifs, stables thermiquement et en présence d'acide pouvant être utilisés dans des applications très diverses tels que par exemple les compositions cosmétiques, les détergents, les compositions de traitement de surface, les compositions de traitement des métaux.

15 La présente invention concerne également le produit susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention.

Exemples

20 Exemple 1 : Préparation du catalyseur imprégné à sec

Dans un tricol, on introduit 1,92 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comprenant 42 % en poids de ruthénium et 10,7 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 13 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 3N.

On chauffe en agitant à 90 °C.

On maintient pendant 1 heure à cette température.

25 On refroidit ensuite cette solution.

On imprègne 40 g de billes d'alumine (surface spécifique = 5 - 10 m^2/g et volume poreux = 44 - 54 cm^3 pour 100 g) commercialisées sous la dénomination Sphéralite 512 ayant un diamètre de billes de 2 à 4 mm.

30 On sèche ensuite les billes imprégnées dans une étuve ventilée jusqu'à obtention d'un poids constant.

Le catalyseur est ensuite traité à 450 °C sous courant d'hydrogène, pendant 4 heures.

Exemple 2 : Préparation du catalyseur à partir d'un support sous forme de poudre

35 Dans un tricol, on introduit 1,92 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ comprenant 42 % en poids de ruthénium et 10,7 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 13 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 3N.

On chauffe en agitant à 90 °C pendant 1 heure.

On refroidit ensuite cette solution à 20 °C.

On ajoute ensuite 80 g de silice Degussa OX 50 (surface spécifique = 50 m²/g et taille moyenne des particules primaires de 40 nm) et 4000 mL d'eau.

Le précipité est filtré, lavé à l'eau.

Le gâteau est ensuite malaxé et extrudé.

- 5 Les extrudés sont ensuite séchés à l'air jusqu'à obtention d'un poids constant.

Le catalyseur est ensuite traité par l'hydrogène à 450 °C sous courant d'hydrogène, pendant 4 heures.

Exemple 3 : Préparation du nonanal (composé de formule II)

- 10 Dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable de diamètre interne de 2,54 cm, on introduit 250ml de catalyseur comprenant du Ru₃Sn₇ supporté sur des billes d'alumine de type alpha de diamètre compris entre 2 et 3 mm. Le catalyseur repose dans le réacteur sur une grille également en acier inoxydable. Au dessus du catalyseur est placé un vaporisateur statique qui permet de vaporiser l'acide introduit et de mélanger celui-ci avec le courant d'hydrogène
- 15 également introduit en haut du réacteur.

A température ambiante, on fait passer à travers le lit catalytique un courant d'hydrogène de 55l/h puis on chauffe le réacteur à 310 °C, toujours sous courant d'hydrogène. On laisse le lit catalytique se stabiliser pendant 1 heure puis on commence à injecter l'acide nonanoïque préchauffé à 120 °C sur le vaporisateur statique à un débit liquide de 250g /h. Le flux

- 20 réactionnel est récupéré par condensation en bas du réacteur, les composés incondensables, c'est-à-dire essentiellement l'hydrogène en excès, sont passés dans un piège à carboglace et éliminés. Après 48 heures de réaction, le brut réactionnel est soutiré. Celui-ci bi-phasique est constitué d'une phase aqueuse minoritaire et d'une phase organique. Par analyse CPG (chromatographie en phase gazeuse) de la phase organique,
- 25 on mesure une conversion de 65% de l'acide nonanoïque engagé et un rendement en nonanal de 53%, soit une sélectivité de 81,5%.

Exemple 4 : Préparation du decanal (composé de formule II)

Le procédé mis en œuvre est similaire à celui de l'exemple 3 en remplaçant l'acide nonanoïque par l'acide décanoïque et la température est portée à 325 °C. Après 48 heures d'injection, on récupère le condensat bi-phasique, on décante la phase aqueuse et on analyse la phase organique. Par analyse CPG, on mesure une conversion de 60% de l'acide décanoïque et un rendement de 52% en decanal, soit une sélectivité en decanal de 86,7%.

- 35 Exemple 5 : Préparation du dodecanal (composé de formule II)

Le procédé mis en œuvre est similaire à celui de l'exemple 3 la température dans le lit catalytique est de 320 °C et l'on remplace l'acide nonanoïque par l'acide dodécanoïque qui

est injecté à un débit de 230g/h. Après 48 heures de réaction, le brut réactionnel bi-phasique est récupéré, la phase aqueuse est décantée et on analyse celle-ci par CPG. On obtient une conversion de l'acide dodécanoïque de 58% et un rendement en dodécanal de 48%, soit une sélectivité de 82,7% en dodécanal.

5

Exemple 6 : Préparation de l'undécenal (composé de formule II)

Le procédé mis en œuvre est similaire à celui de l'exemple 3 en remplaçant l'acide nonanoïque par l'acide undécénoïque, et le débit d'injection de celui-ci est de 255g/h. En plus des 55L/h d'hydrogène on ajoute également 15L/h d'azote.

- 10 Après 48 heures de réaction, le milieu bi-phasique est récupéré et la phase aqueuse est séparée de la phase organique. Par analyse CPG, on mesure une conversion de l'acide undécénoïque de 62% et un rendement en undécénal de 48%, soit une sélectivité de 77,5%. En partant d'un acide 10-undécénoïque, on obtient un mélange de 10-undécénal, 9-undécénal et 8-undécénal.

15

Exemple 7 : Régénération du catalyseur bimétallique comprenant du ruthénium et de l'étain

Lorsque l'on constate une baisse d'activité du lit catalytique, on procède à une régénération à l'air. Pour cela, on arrête l'alimentation en acide sur le lit catalytique ainsi que le courant d'hydrogène. On se met sous courant de 20L/h d'azote et on laisse le lit catalytique revenir à

20 température ambiante. On remplace alors le débit d'azote par un débit d'air de 5L/h et on chauffe le lit catalytique à 400°C en 5 heures. On laisse dans ces conditions pendant 15 heures puis on vérifie que le flux gazeux en sortie de réacteur ne contient plus de CO₂. Le catalyseur retrouve alors son activité hydrogénante initiale.

25 Exemple 8 : Préparation d'éther du manitol à partir du valéraldéhyde

Dans un autoclave agité, on a introduit à température ambiante, 218g (1,2 mol) de manitol, 2,58 g (30 mmol) de valéraldéhyde, 0,26 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,5 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 1,5 MPa de dihydrogène (H₂), puis est chauffé à 150°C pendant 30h sous vive agitation. Après 30h de

30 réaction, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore (0,45 µm) et rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés et les produits organiques sont extraits de la phase glycérol par extraction au CH₂Cl₂ (5 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau (5 x 20 mL) et le CH₂Cl₂ est ensuite évaporé sous pression réduite.

35

Exemple 9 : Préparation d'éther du mannitol à partir de l'aldéhyde oléique

Dans un autoclave agité par une turbine, on a introduit à température ambiante, 182g (1 mol) de mannitol, 5,3 g (0,2mol) d'aldéhyde oléique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COH}$), 0,2 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,5 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 2MPa de dihydrogène (H_2), puis est chauffé à 150°C pendant 48h sous vive agitation. Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore et rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés sous vide et les produits organiques sont extraits de la phase sucre par extraction au CH_2Cl_2 (4 x 50 mL). La phase organique est lavée à l'eau (5 x 30 mL) et le CH_2Cl_2 est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. L'éther de mannitol est obtenu avec 90% de rendement GC. Après purification sur colonne de silice flash avec acétate d'éthyle/cyclohexane (1/4 à 1/1) comme éluant, l'éther du mannitol est obtenu avec un rendement isolé de 86%. Les analyses RMN et SP masse confirment la structure. Il n'y a pas de réduction de l'insaturation.

Exemple 10 : Préparation d'éther du mannitol à partir de l'aldéhyde oléique saturé

Dans un autoclave agité par une turbine, on a introduit à température ambiante, 182g (1 mol) de mannitol, 5,3g (0,2mol) d'aldéhyde oléique saturé ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-COH}$), 0,2 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,5 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 2MPa de dihydrogène (H_2), puis est chauffé à 150°C pendant 48h sous vive agitation. Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore et rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés sous vide et les produits organiques sont extraits de la phase sucre par extraction au CH_2Cl_2 (4 x 50 mL). La phase organique est lavée à l'eau (5 x 30 mL) et le CH_2Cl_2 est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. L'éther saturé de mannitol est obtenu avec 87% de rendement GC. Après purification sur colonne de silice flash avec acétate d'éthyle/cyclohexane (1/4 à 1/1) comme éluant, l'éther saturé du mannitol est obtenu avec un rendement isolé de 78%.

Exemple 11 : Préparation d'éther du mannitol à partir de l'aldéhyde linoléique

Dans un autoclave agité par une turbine, on a introduit à température ambiante, 182g (1 mol) de mannitol, 4,8 g (0,2mol) d'aldéhyde linoléique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COH}$), 0,2 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,5 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 2MPa de dihydrogène (H_2), puis est chauffé à 150°C pendant 48h sous vive agitation. Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore et rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés sous vide et

les produits organiques sont extraits de la phase sucre par extraction au CH_2Cl_2 (4 x 50 mL). La phase organique est lavée à l'eau (5 x 30 mL) et le CH_2Cl_2 est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. L'éther de mannitol est obtenu avec 65% de rendement GC. Après purification sur colonne de silice flash avec acétate d'éthyle/cyclohexane (1/4 à 1/1) comme éluant, l'éther du mannitol est obtenu avec un rendement isolé de 57%. Les analyses RMN et SP masse confirment la structure. Il n'y a pas de réduction de l'insaturation.

Exemple 12 : Préparation d'éther du mannitol à partir de l'aldéhyde palmitique

- 10 Dans un autoclave agité par une turbine, on a introduit à température ambiante, 182g (1 mol) de mannitol, 4,8 g (0,2mol) d'aldéhyde palmitique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COH}$), 0,2 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,5 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 2MPa de dihydrogène (H_2), puis est chauffé à 150°C pendant 48h sous vive agitation. Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur est ensuite
- 15 filtré sur filtre millipore et rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont ensuite évaporés sous vide et les produits organiques sont extraits de la phase sucre par extraction au CH_2Cl_2 (4 x 50 mL). La phase organique est lavée à l'eau (5 x 30 mL) et le CH_2Cl_2 est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. L'éther de mannitol est obtenu avec 74% de rendement GC. Après purification sur colonne de silice
- 20 flash avec acétate d'éthyle/cyclohexane (1/4 à 1/1) comme éluant, l'éther du mannitol est obtenu avec un rendement isolé de 59%.

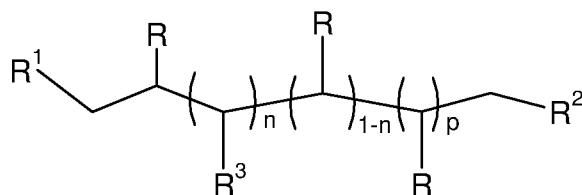
Exemple 13 : Préparation d'éther du maltitol à partir de l'aldéhyde palmitique

- 25 Dans un autoclave agité par une turbine, on a introduit à température ambiante, 172g (0,5 mol) de maltitol, 4,8 g (0,2mol) d'aldéhyde palmitique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COH}$), 100 ml de THF, 0,2 g (10 % en poids) d'acide camphosulfonique et 0,5 g (0,5 mol%) de Pd/C à 5%. L'autoclave est ensuite pressurisé sous 2MPa de dihydrogène (H_2), puis est chauffé à reflux pendant 48h sous vive agitation. Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. Le catalyseur est ensuite filtré sur filtre millipore et rincé avec de l'éthanol absolu. Les solvants sont
- 30 ensuite évaporés sous vide et les produits organiques sont extraits de la phase sucre par extraction au CH_2Cl_2 (4 x 50 mL). La phase organique est lavée à l'eau (5 x 30 mL) et le CH_2Cl_2 est ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est analysé par GC/MS. L'éther de maltitol est obtenu avec 38% de rendement GC. Après purification sur colonne de silice flash avec acétate d'éthyle/cyclohexane (1/4 à 1/1) comme éluant, l'éther
- 35 du maltitol est obtenu avec un rendement isolé de 27 %.

Revendications

1. Composé de formule (I)

5



(I)

dans laquelle :

- R, identiques ou différents, représentent

10

- un groupe -OH ou

- un groupe de formule -LC(O)OY dans laquelle

L représente un C₁-C₅-alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé, éventuellement substitué, notamment par un ou plusieurs groupes hydroxy, et

15

Y représente un atome d'hydrogène ou un métal alcalin ou alcalino-terreux par exemple sodium ou potassium ;

de préférence au plus un des R représente un groupe de formule -LC(O)OY ;

- l'un de R¹ ou R² représente un radical de formule -O-CH₂-R⁴ dans laquelle R⁴ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé

20

comprenant de 1 à 36 atomes de carbone ;

- l'autre de R¹ ou R² représente

- un groupe hydroxy (-OH) ;

- un radical de formule -NR⁵R⁶ ou -N⁺R⁵R⁶Q dans lesquelles

R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone

25

R⁶ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀ ; ou

30

- un radical -O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH ou des groupes -O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH ;

- R^3 représente un radical -O-hétérocycle en C_5 ou C_6 , substitué ou non substitué ;
- n représente 0 ou 1 ;
- p représente un entier allant de 0 à 7 ;

à l'exception des composés pour lesquels n représente 1 et R^1 ou R^2 représente un radical

5 -O-hétérocycle ;

ainsi que ses diastéréoisomères.

2. Composé selon la revendication 1, dans lequel

- l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule -O-CH₂-R⁴ dans laquelle R⁴ représente
- 10 un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant de 1 à 36 atomes de carbone ;
- l'autre de R^1 ou R^2 représente

- un radical de formule -NR⁵R⁶ ou -N⁺R⁵R⁶Q dans lesquelles

15 R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone

R⁶ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} ; ou

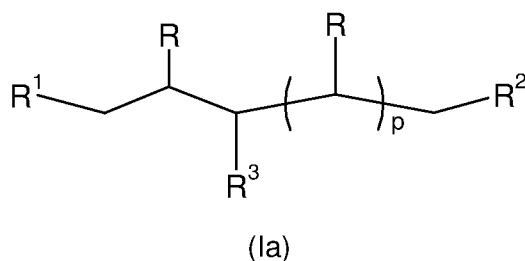
- 20 - un radical -O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitué ou non substitué, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH ou des groupes -O-hétérocycle en C_5 à C_6 , substitués ou non substitués, notamment par des groupes hydroxy, -(C₁-C₅)alkyle-OH.

25 3. Composé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel

n représente 1 et

R⁴ est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou partiellement ou totalement saturé, comprenant de 12 à 36 atomes de carbone.

30 4. Composé selon la revendication 1 de formule (Ia)



dans laquelle

- R est tel que défini à la revendication 1 ;
- l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-O-CH_2-R^4$, dans laquelle R^4 représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant de 1 à 36 atomes de carbone ;

5 - l'autre de R^1 ou R^2 représente

- un groupe hydroxy ($-OH$) ; ou
- un radical de formule $-NR^5R^6$ ou $-N^+R^5R^6Q$ dans lesquelles

R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone

10

R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ; et

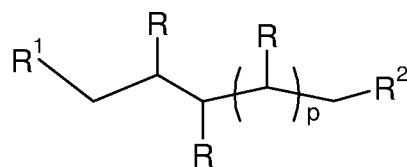
Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} ;

- R^3 représente un radical $-O$ -hétérocycle en C_5 ou C_6 , substitué ou non substitué;

15 - p représente un entier allant de 0 à 7 ;

ainsi que ses diastéréoisomères.

5. Composé selon la revendication 1 de formule (Ib)



(Ib)

20

dans laquelle

- R est tel que défini à la revendication 1 ;
- l'un de R^1 ou R^2 représente un radical de formule $-O-CH_2-R^4$, dans laquelle R^4 représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant de 1 à 36 atomes de carbone ;

25

- l'autre de R^1 ou R^2 représente

- un groupe hydroxy ($-OH$) ;
- un radical de formule $-NR^5R^6$ ou $-N^+R^5R^6Q$ dans lesquelles

R^5 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone

30

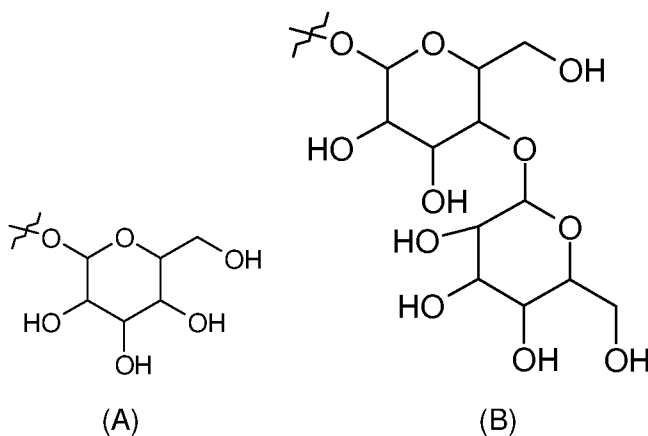
R^6 représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone ; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{10} ; ou

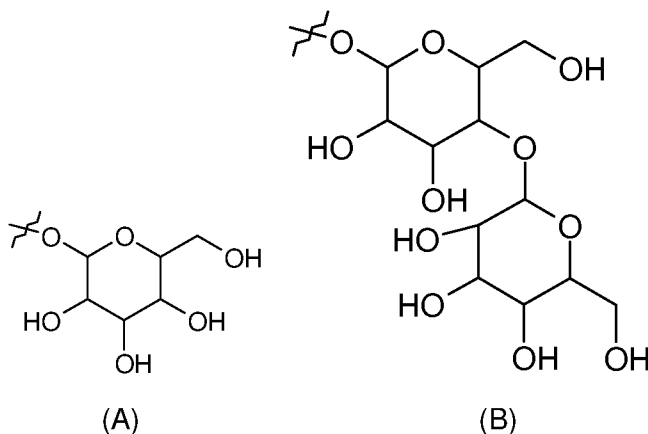
- un radical -O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitué ou non substitué ;
 - p représente un entier allant de 0 à 7 ;
- ainsi que ses diastéréoisomères.

- 5 6. Composé selon l'une quelconque des revendications 1, pour lequel
- l'un de R¹ ou R² représente un radical de formule -O-CH₂-R⁴ dans laquelle R⁴ représente un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou totalement ou partiellement insaturé comprenant de 12 à 36 atomes de carbone ;
 - l'autre de R¹ ou R² représente

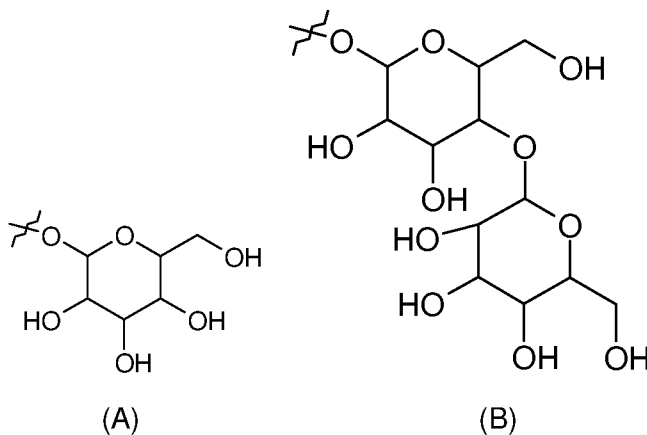
- 10
- un groupe hydroxy (-OH) ou
 - un radical de formule -NR⁵R⁶ ou -N⁺R⁵R⁶Q dans lesquelles
 - R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C₁ à C₅
 - R⁶ est un radical méthyle et
- 15
- Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀ ; ou
 - un radical de formule (A) ou (B)



- 20 7. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou 6, pour lequel R³ représente un radical de formule (A) ou (B), de préférence (B)

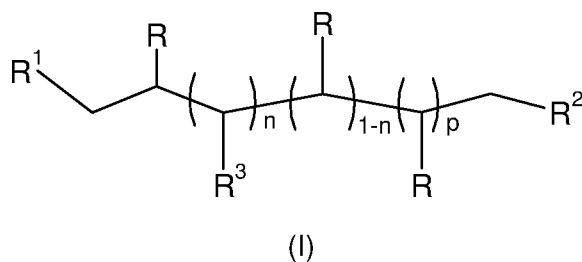


8. Composé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 5 ou 6, pour lequel l'un de R¹ ou R² représente un radical de formule (A) ou (B)



5

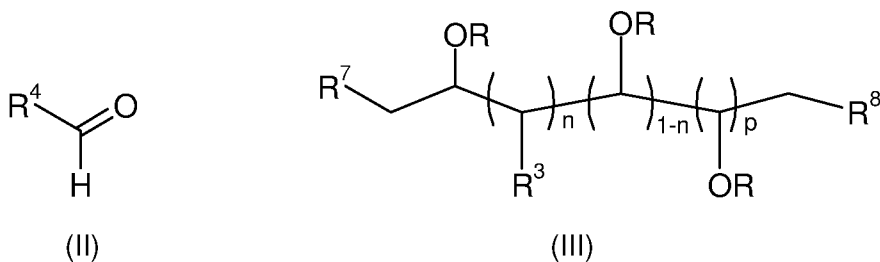
9. Procédé de préparation d'un composé de formule (I) ainsi que ses diastéréoisomères,



10

dans laquelle R, R¹, R², R³, n et p sont tels que définis à la revendication 1, à l'exception des composés pour lesquels n représente 1 et R¹ ou R² représente un radical –O-hétéroaryl comprenant la réaction, en milieu liquide, en présence d'un catalyseur, d'hydrogène entre un composé de formule (II) et un composé de formule (III) (y compris tous ses diastéréoisomères)

15



dans lesquelles R³, R⁴, n et p sont tels que définis pour la formule (I)

20

- l'un de R⁷ ou R⁸ représente un groupe hydroxy (–OH) ;
- l'autre de R⁷ ou R⁸ représente
 - un groupe hydroxy (–OH) ; ou
 - un radical de formule –NR⁵R⁶ ou –N⁺R⁵R⁶Q dans lesquelles

R⁵ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 8 atomes de carbone

R⁶ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé comprenant de 1 à 5 atomes de carbone; et

Q représente un alkyle linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₀; ou

- un radical -O-hétérocycle en C₅ à C₆, substitué ou non substitué;

à l'exception des composés pour lesquels n représente 1 et R⁷ ou R⁸ représente un radical -O-hétérocycle.

10

10. Procédé selon la revendication 9, pour lequel la réaction est mise en œuvre en présence d'un acide.

15

11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10, pour lequel le catalyseur est choisi parmi un catalyseur au palladium supporté ou un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain.

12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, pour lequel le catalyseur est un catalyseur comprenant du Ru₃Sn₇ totalement ou partiellement supporté.

20

13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, pour lequel la quantité molaire d'acide est comprise entre 0,1 et 40% par rapport au composé de formule (II).

25

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, pour lequel l'acide est choisi parmi l'acide formique, l'acide trifluoroacétique, l'acide para-toluène sulfonique, l'acide camphosulfonique, les résines sulfoniques, les mélanges silice-alumine, les alumines, les alumines superacides, les phosphates d'aluminium, les zéolites, BF₃.Et₂O, CF₃C(O)OH, l'acide sulfurique.

30

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, pour lequel la quantité de catalyseur mise en œuvre est comprise entre 0,005 et 5% molaire par rapport à la quantité de composé de formule (II).

35

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, mené à une température comprise entre 100 et 200 °C.

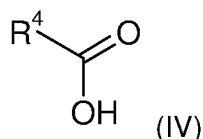
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 16, pour lequel le ratio molaire composé de formule (III)/composé de formule (II) est compris entre 2 et 40.

5 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 17, pour lequel la pression en hydrogène est comprise entre 0,5 et 2 MPa.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 18, pour lequel le composé de formule (III) est choisi parmi l'érythritol, le threitol, l'arabitol, le xylitol, le ribitol, le mannitol, le sorbitol, le dulcitol, l'iditol, l'isomalt, le maltitol, le lactitol et leurs mélanges.

10

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 19, pour lequel le composé de formule (II) est obtenu par réduction en phase vapeur, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur comprenant du ruthénium et de l'étain, d'un composé de formule (IV)



15 dans laquelle R^4 est tel que défini par les revendications 1 ou 2.

21. Procédé selon la revendication 20, pour lequel le catalyseur utilisé pour la préparation du composé de formule (I) et le catalyseur de préparation du composé de formule (II) sont identiques et comprennent du Ru_3Sn_7 totalement ou partiellement supporté.

20

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 ou 21, pour lequel la préparation du composé de formule (II) comprend les étapes suivantes :

(a1) introduction du catalyseur dans un réacteur;

(a2) augmentation de la température, sous courant d'hydrogène, jusqu'à la température d'activation du catalyseur ;

25

(a3) diminution de la température jusqu'à une température comprise entre 100 et 500 °C ;

(a4) introduction du composé de formule (IV) ;

(a5) récupération du composé de formule (II).

30

23. Procédé selon la revendication 22, pour lequel la température d'activation du catalyseur est d'environ 500 °C.

24. Procédé selon les revendications 22 ou 23, pour lequel la température lors de l'étape (a3) est diminuée jusqu'à une température comprise entre 200 et 400 °C.

35

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, pour lequel pour 1 mL de catalyseur, l'hydrogène est injecté à un débit compris entre 0,1 et 10 L/heure et le composé de formule (IV) est introduit à un débit au plus égal à 10mL/heure.

5

26. Procédé selon les revendications 9 à 25 pour la préparation d'un composé de formule (I) dans laquelle l'un de R^1 ou R^2 représentant un radical de formule $-NR^5R^6$, comprenant une étape de quaternarisation de l'amine pour obtenir des composés cationiques par réaction avec un halogénure d'alkyle.

10

27. Procédé selon les revendications 9 à 25 pour la préparation d'un composé de formule (I) pour laquelle aucun de R^1 et R^2 ne représente un radical de formule $-NR^5R^6$, comprenant une étape de réaction avec un composé de formule $X-L-C(O)OH$, ou l'un de ses sels, dans laquelle X représente un atome d'halogène ; L représente un $-C_1-C_5$ -alkyle, linéaire ou ramifié, saturé, partiellement ou totalement insaturé, en C_1 à C_5 .

15

28. Utilisation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comme tensioactif anionique ou cationique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053845A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D407/12 C07C43/13
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 C07C

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI 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.
X	BACHIR-LESAGE S ET AL: "STRUCTURAL INFLUENCES ON X-O-ALKYL-ITOL AMPHIPHILIC PROPERTIES", COMMUNICACIONES PRESENTADAS A LAS JORNADAS DE COMITE ESPAGNOLDE LA DETERGENCIA, BARCELONA, ES, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 223-231, XP009036560, ISSN: 0212-7466 Voir Abbregé; composés 3a-g, 5c,e,g et 7c-g, dans la table I, page 225 ----- -/--	1-28



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 document 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

2 April 2012

Date of mailing of the international search report

16/04/2012

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

Menchaca, Roberto

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/053845

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200830 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-E36786 XP002662401, -& JP 2007 291023 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 8 November 2007 (2007-11-08) abstract Voir, par exemple, les composés 3-4 dans la page 6 -----	1-28
X	BACHIR-LESAGE S ET AL: "THERMOTROPIC AND LYOTROPIC PROPERTIES OF A NEW RANGE OF X-O-ALKYL-ITOLS", COMMUNICACIONES PRESENTADAS A LAS JORNADAS DE COMITE ESPAGNOLDE LA DETERGENCIA, BARCELONA, ES, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 213-221, XP009036561, ISSN: 0212-7466 Voir, par exemple, les composés 3, 5 et 7 dans la table I, page 215. -----	1-28
X	DATABASE ZREGISTRY 1995, "CAS list of compounds-Extract", XP002662402, Database accession no. RN: 169907-75-9, 169907-74-8 the whole document -----	1-28
X	JP 2009 280652 A (NOF CORP) 3 December 2009 (2009-12-03) Voir, par exemple, le composé 14 en page 17. -----	1-28
X	HARMOUTCH B ET AL: "SYNTHESIS OF O-ALKYL D-XYLITOLS WITH POTENTIAL LIQUID - CRYSTALLINE PROPERTIES", JOURNAL OF CARBOHYDRATE CHEMISTRY, TAYLOR & FRANCIS INC, US, vol. 16, no. 4/05, 1 January 1997 (1997-01-01), pages 479-497, XP009014311, ISSN: 0732-8303 Voir, les composés 15a-b, page 482; figure 1 ----- -/--	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/053845

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BACHIR-LESAGE S ET AL: "SYNTHESIS OF ENANTIOMERICALLY PURE ALKYLATED D-ERYTHRITOLS AND D-THREITOLS FROM D-XYLOSE-STRUCTURAL INFLUENCES ON THEIR MESOPHASIC BEHAVIOR", JOURNAL OF CARBOHYDRATE CHEMISTRY, TAYLOR & FRANCIS INC, US, vol. 22, no. 1, 1 January 2003 (2003-01-01), pages 35-46, XP009036564, ISSN: 0732-8303, DOI: 10.1081/CAR-120019012 Voir les composés 7, 15 et 20 dans la page 37.	1-28
X	----- W. V. DAHLHOFF: "Mesogenic 1-O-alkyl-D-glucitols from alkyl D-glucopyranosides", LIEBIGS ANN. CHEM., 1990, pages 811-813, XP055010694, Voir les composés 1 et 3 dans la page 811 -----	1-28
X	H. ZINNER ET AL.: "Die Synthese von 1-Alkyl-zuckeralkoholen und 1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkoholen aus Aldose-mercaptalen", CHEM. BERICHTE, vol. 98, 1965, pages 1492-1497, XP002662403, Voir, par exemple, les composés dans la table 5, page 1497. -----	1-28
A	FR 2 874 176 A1 (OREAL [FR]) 17 February 2006 (2006-02-17) the whole document -----	1-28
T	Anonyme: "Tensioactif", WIKIPEDIA , 28 October 2011 (2011-10-28), XP055010732, Retrieved from the Internet: URL:http://fr.wikipedia.org/wiki/Tensioactif [retrieved on 2011-10-28] the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/053845

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2007291023 A	08-11-2007	JP 4817435 B2 JP 2007291023 A	16-11-2011 08-11-2007
JP 2009280652 A	03-12-2009	NONE	
FR 2874176 A1	17-02-2006	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/053845

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07D407/12 C07C43/13 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07D C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BACHIR-LESAGE S ET AL: "STRUCTURAL INFLUENCES ON X-O-ALKYL-ITOL AMPHIPHILIC PROPERTIES", COMUNICACIONES PRESENTADAS A LAS JORNADAS DE COMITE ESPAGNOLDE LA DETERGENCIA, BARCELONA, ES, 1 janvier 2000 (2000-01-01), pages 223-231, XP009036560, ISSN: 0212-7466 Voir Abbregé; composés 3a-g, 5c,e,g et 7c-g, dans la table I, page 225 ----- -/--	1-28
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
2 avril 2012		16/04/2012
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 Menchaca, Roberto

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 200830 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-E36786 XP002662401, -& JP 2007 291023 A (DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO) 8 novembre 2007 (2007-11-08) abrégé Voir, par exemple, les composés 3-4 dans la page 6 -----	1-28
X	BACHIR-LESAGE S ET AL: "THERMOTROPIC AND LYOTROPIC PROPERTIES OF A NEW RANGE OF X-O-ALKYL-ITOLS", COMMUNICACIONES PRESENTADAS A LAS JORNADAS DE COMITE ESPAGNOLDE LA DETERGENCIA, BARCELONA, ES, 1 janvier 2000 (2000-01-01), pages 213-221, XP009036561, ISSN: 0212-7466 Voir, par exemple, les composés 3, 5 et 7 dans la table I, page 215. -----	1-28
X	DATABASE ZREGISTRY 1995, "CAS list of compounds-Extract", XP002662402, Database accession no. RN: 169907-75-9, 169907-74-8 le document en entier -----	1-28
X	JP 2009 280652 A (NOF CORP) 3 décembre 2009 (2009-12-03) Voir, par exemple, le composé 14 en page 17. -----	1-28
X	HARMOUTCH B ET AL: "SYNTHESIS OF O-ALKYL D-XYLITOLS WITH POTENTIAL LIQUID - CRYSTALLINE PROPERTIES", JOURNAL OF CARBOHYDRATE CHEMISTRY, TAYLOR & FRANCIS INC, US, vol. 16, no. 4/05, 1 janvier 1997 (1997-01-01), pages 479-497, XP009014311, ISSN: 0732-8303 Voir, les composés 15a-b, page 482; figure 1 ----- -/--	1-28

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BACHIR-LESAGE S ET AL: "SYNTHESIS OF ENANTIOMERICALLY PURE ALKYLATED D-ERYTHRITOLS AND D-THREITOLS FROM D-XYLOSE-STRUCTURAL INFLUENCES ON THEIR MESOPHASIC BEHAVIOR", JOURNAL OF CARBOHYDRATE CHEMISTRY, TAYLOR & FRANCIS INC, US, vol. 22, no. 1, 1 janvier 2003 (2003-01-01), pages 35-46, XP009036564, ISSN: 0732-8303, DOI: 10.1081/CAR-120019012 Voir les composés 7, 15 et 20 dans la page 37. -----	1-28
X	W. V. DAHLHOFF: "Mesogenic 1-O-alkyl-D-glucitols from alkyl D-glucopyranosides", LIEBIGS ANN. CHEM., 1990, pages 811-813, XP055010694, Voir les composés 1 et 3 dans la page 811 -----	1-28
X	H. ZINNER ET AL.: "Die Synthese von 1-Alkyl-zuckeralkoholen und 1-Alkylmercapto-1-desoxy-zuckeralkoholen aus Aldose-mercaptalen", CHEM. BERICHTE, vol. 98, 1965, pages 1492-1497, XP002662403, Voir, par exemple, les composés dans la table 5, page 1497. -----	1-28
A	FR 2 874 176 A1 (OREAL [FR]) 17 février 2006 (2006-02-17) le document en entier -----	1-28
T	Anonyme: "Tensioactif", WIKIPEDIA 28 octobre 2011 (2011-10-28), XP055010732, Extrait de l'Internet: URL: http://fr.wikipedia.org/wiki/Tensioactif [extrait le 2011-10-28] le document en entier -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/053845

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2007291023 A	08-11-2007	JP 4817435 B2 JP 2007291023 A	16-11-2011 08-11-2007
JP 2009280652 A	03-12-2009	AUCUN	
FR 2874176 A1	17-02-2006	AUCUN	