

(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
21 avril 2011 (21.04.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/045536 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 323/52 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/052171

(22) Date de dépôt international :
13 octobre 2010 (13.10.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0957146 13 octobre 2009 (13.10.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) [FR/FR]; 3, rue Michel
Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
CRAMAIL, Henri [FR/FR]; 61, route de Castillon,
F-33350 Sainte Terre (FR). BOYER, Aurélie [FR/FR];
19, rue Foy, F-33000 Bordeaux (FR). CLOUTET, Eric
[FR/FR]; 26 Chemin de Cocotey, F-33880 Saint Caprais
De Bordeaux (FR). ALFOS, carine [FR/FR]; 23 Avenue
du Parc d'Espagne, F-33600 Pessac (FR).

(74) Mandataires : BLOT, Philippe et al.; Cabinet Lavoix, 2
Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (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, RO, RS, RU, 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.

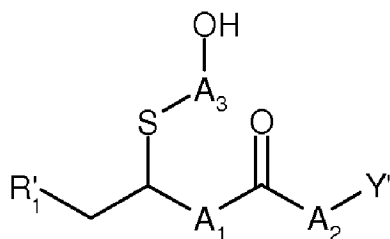
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, 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))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : NOVEL METHOD FOR PREPARING POLYOLS BY MEANS OF THIOLATION AND PRODUCTS SUCH AS THOSE OBTAINED

(54) Titre : NOUVEAU PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE POLYOLS PAR THIOLISATION ET PRODUITS TELS QU'OBTENUS



(I')

(57) Abstract : The present invention relates to a method for preparing a polyol having the following general formula (I): said method including a step of transesterification followed by a step of thiolation. The present invention also relates to polyols with the formula (T) such as those defined above.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polyol répondant à la formule générale (I') suivante : ledit procédé comprenant une étape de transestérification, suivie d'une étape de thiolisation. La présente invention concerne également les polyols de formule (I') telle que définie ci-dessus.

WO 2011/045536 A1

NOUVEAU PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE POLYOLS PAR THIOLISATION ET PRODUITS TELS QU'OBTENUS

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de polyols, notamment de diols, ainsi que les nouveaux polyols tels qu'obtenus.

Il existe différentes approches pour la synthèse de polymères à partir d'huiles végétales. La première, la plus répandue, consiste à considérer les triglycérides comme matériaux de base, ceux-ci pouvant être époxydés puis
10 par exemple alcoolisés ou hydroformylés, afin de les rendre fonctionnels et polymérisables.

Une huile est un mélange de triglycérides (triesters) formés par condensation des acides gras et du glycérol. Le nombre élevé de types d'acides gras (jusqu'à 24) présents dans chaque corps gras et les multiples
15 possibilités de leurs combinaisons avec les molécules de glycérol font que les corps gras sont des mélanges très complexes de composés dont les propriétés varient d'une huile à une autre. La nature des triglycérides peut donc varier au sein d'une même huile.

Les sites réactifs présents dans un triglycéride sont principalement les
20 doubles liaisons et les fonctions ester. La réactivité des doubles liaisons permet d'introduire des fonctions hydroxyles, permettant ainsi l'accès à des monomères plurihydroxylés. Il est néanmoins impossible d'obtenir des triglycérides ayant des structures et des fonctionnalités parfaitement définies.

La synthèse de polyols issus d'huile végétale est bien décrite dans la
25 littérature car ces derniers constituent d'excellents précurseurs pour la synthèse de polymères. Ces matériaux gagnent en popularité en raison de l'origine naturelle des précurseurs et des propriétés attractives apportées par la structure et la composition des huiles végétales. Les sites réactifs dans tous les corps gras sont les fonctions esters et les doubles liaisons.
30 Certaines huiles possèdent également d'autres groupements comme des hydroxyles ou des époxydes.

Les doubles liaisons de ces composés ne sont généralement pas assez réactives pour servir de sites de polymérisation radicalaire. Néanmoins, à

haute température (330 °C), les doubles liaisons peuvent migrer le long du squelette pour former des sites conjugués, ce qui facilite les condensations de type Diels-Alder. Des oligomères ont été synthétisés par vulcanisation d'huiles avec du monochlorure de soufre et utilisés comme additifs dans l'industrie des gommes par exemple. Des oligomères ont également été synthétisés par polymérisation cationique en présence de trifluorure de bore (Croston et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1952, 331-333), pour des applications dans des formulations d'encres. D'autres réactions faisant intervenir les doubles liaisons, comme la polymérisation par métathèse, ont permis d'obtenir des oligomères (Refvik et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 1999, 76, 93-98) et les matériaux qui en sont issus sont rarement exploitables car très mal définis.

Il est donc nécessaire de mieux contrôler la fonctionnalisation des huiles végétales.

Comme déjà indiqué, la présence de doubles liaisons sur le squelette permet l'introduction de groupements hydroxyles. Celle-ci peut être réalisée par oxydation directe des doubles liaisons, qui consiste à faire passer un courant d'oxygène à travers l'huile chauffée à 135 °C (G., Soucek et al. "Spectroscopic investigation of blowing process of soybean oil", *Surface Coatings International, Part B, Coatings Transactions*. 2003, 86: 221-229). Le contrôle de l'oxydation n'est pas satisfaisant et de nombreux sous-produits sont formés tels que des peroxydes, aldéhydes, cétones, des scissions de chaînes, etc. Le seul avantage de ces polyols est leur faible coût de revient et leur synthèse réalisée en une seule étape, malgré les nombreux traitements appliqués au produit final (odeurs, indice d'acide élevé, couleur foncée, etc.).

Un catalyseur organométallique peut également être utilisé afin de mieux contrôler la réaction d'oxydation (WO2006/094227 ; WO2007/143135) en présence d'un oxydant.

Des polyols possédant des hydroxyles primaires peuvent être préparés par hydroformylation des insaturations (Guo et al., *J. of Polymers and the Environment*. 2002, 10: 49-52). Ce procédé fait intervenir une réaction entre du monoxyde de carbone et du dihydrogène, entraînant la formation d'un

groupement aldéhyde qui est converti en hydroxyle par hydrogénation. Les catalyseurs à base de rhodium généralement utilisés sont très efficaces (conversions proches de 100%) mais aussi très coûteux. A l'inverse, les catalyseurs à base de cobalt sont bon marché mais moins efficaces.

5 L'ozonolyse des doubles liaisons permet également d'obtenir des polyols ayant des groupements hydroxyles terminaux (Guo et al., J. of Polymer Sci., 2000, 38: 3900-3910). L'ozone passe à travers une solution d'huile végétale et d'éthylène glycol, en présence d'un catalyseur alcalin.

Une autre voie d'accès aux polyols consiste à réaliser une réaction préalable d'époxydation des insaturations. De nombreux travaux décrits dans la littérature décrivent l'époxydation de corps gras (Swern, et al., J. Am. Chem. Soc. 1944, 66, 1925-1927; Findley et al., J. Am. Chem. Soc. 1945, 67, 412-414; US 5 026 881; US 3 328 430; Petrovic' et al., Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2002, 104: 293-299 et US 4 647 678). Petrovic a récemment

15 démontré la possibilité de réaliser l'époxydation d'huile végétale par voie enzymatique (Vlc'ek, T. et al., J. Amer. Oil Chem. Soc. 2006, 83: 247-252) ou catalysée par une résine échangeuse d'ions (Sinadinovic'-Fis'er et al., J. Amer. Oil Chem. Soc. 2001, 78: 725). Néanmoins, la voie la plus courante est l'utilisation d'un peracide formé in situ, généralement du peroxyde d'hydrogène en présence d'un acide carboxylique (le plus souvent de l'acide formique en quantité catalytique). La réaction est conduite entre 50°C et

20 80°C pendant 1 à 4 heures.

La présente invention a pour but de fournir un procédé de préparation de polyols à partir d'esters d'huile végétale permettant de s'affranchir des inconvénients susmentionnés.

25

La présente invention a également pour but de fournir un procédé qui, contrairement aux procédés de l'art antérieur qui concernent la transformation chimique à partir de triglycérides ayant des structures mal définies, consiste en une voie simple et efficace de modification chimique de monoesters ou de triglycérides pour l'obtention de précurseurs fonctionnels à

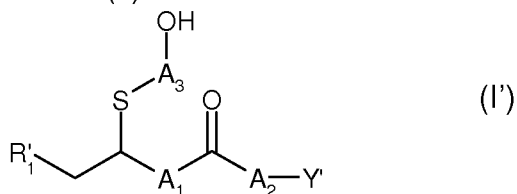
30 fonctionnalité contrôlée.

La présente invention a pour but de fournir un procédé de préparation simple en deux étapes via des mono- ou des diesters d'huile végétale.

Un but de la présente invention est de fournir un procédé en deux étapes permettant l'accès à de nouveaux synthons, mono-esters ou di-esters, tous au moins bifonctionnels (polyols) et possédant des structures bien définies.

La présente invention a également pour but de fournir un procédé de préparation de polyols présentant des fonctions hydroxyles primaires.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un polyol répondant à la formule générale (I') suivante :



dans laquelle :

R'₁ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, ledit groupe alkyle pouvant éventuellement contenir un ou deux substituants latéraux -S-A₃-OH,

A₁ représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone,

A₂ représente un radical -O-A₄-O-, A₄ représentant un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, le cas échéant comprenant un ou plusieurs substituants, notamment choisis dans le groupe constitué du radical phénylène et du radical de formule -(CH₂OCH₂)_n-, n représentant un nombre entier compris de 1 à 100, de préférence de 6 à 50, et préférentiellement égal à 6, 13 ou 45,

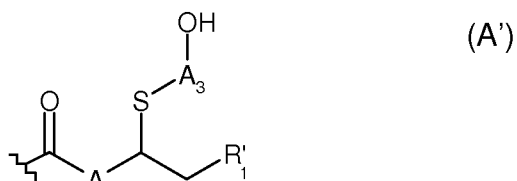
ou A₂ représente un radical de formule -(OCH₂CH₂)_n-O-, n étant tel que défini ci-dessus,

A₄ représentant de préférence un radical de formule -CH₂-A'₃-CH₂-, A'₃ représentant un groupe de formule -(CH₂OCH₂)_n-, n représentant un nombre entier compris de 1 à 100, de préférence de 6 à 50, et préférentiellement égal à 6, 13 ou 45, ou un radical phénylène,

A₃ représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, le cas échéant substitué,

5

Y' représente un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A')

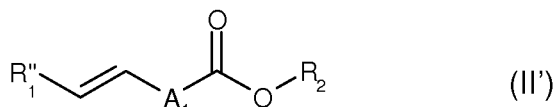


A₁, A₃ et R'₁ étant tels que définis ci-dessus dans la formule (I'),

ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) une étape de transestérification d'un composé de formule (II')

suivante :



A₁ étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I'),

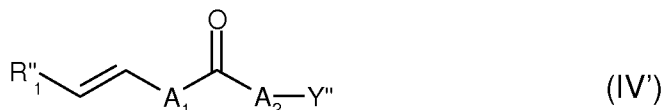
R'₁ représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, ledit groupe alkyle pouvant éventuellement contenir une ou deux doubles liaisons, et

R₂ représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10, de préférence de 1 à 6, atomes de carbone,

avec un diol de formule (III) suivante : H-A₂-H (III)

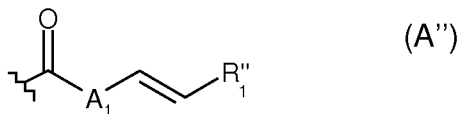
A₂ étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I'),

pour obtenir un composé de formule (IV') suivante :



A₁, A₂ et R'₁ étant tels que définis ci-dessus, et

Y'' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A'')



A₁ et R'₁ étant tels que définis ci-dessus,

b) une étape de thiolisation du composé de formule (IV') susmentionnée pour obtenir un composé de formule (I') telle que définie ci-dessus, l'étape de thiolisation étant une étape de réaction du composé de formule (IV') susmentionnée avec un thiol de formule HS-A₃-OH, A₃ étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I'), et

c) une étape de récupération du composé de formule (I') telle que définie ci-dessus.

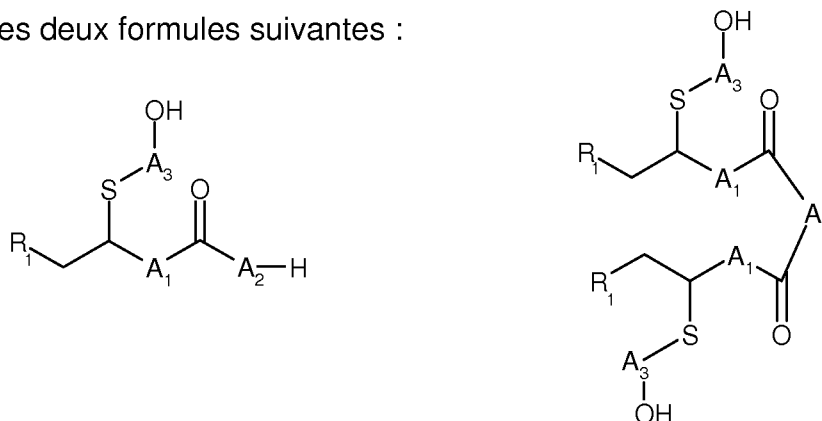
Ainsi, le procédé de l'invention consiste à synthétiser de nouveaux polymères à partir de mono-esters d'acides gras. Ces derniers sont généralement obtenus par exemple par transestérification des triglycérides avec un alcool court (R_2OH , R_2 étant tel que défini ci-dessus), de préférence avec du méthanol ou de l'éthanol.

Ces esters, et plus particulièrement les esters méthyliques ou éthyliques de tournesol ou de ricin, ont donc été utilisés comme 'synthons' de base dans la présente invention.

En utilisant une variété d'huile de tournesol dont la teneur en acide oléique est particulièrement élevée et en séparant par distillations fractionnées les différents esters méthyliques de l'huile de tournesol, on obtient des esters méthyliques d'acide oléique (une seule double liaison par chaîne grasse) de pureté élevée. C'est à partir de ce précurseur monofonctionnel qu'il est ensuite possible d'apporter un nombre choisi de groupes hydroxyles et ainsi de contrôler la fonctionnalité de ce 'synthon' monomère. Une structure bien définie de tels monomères est en effet indispensable à l'élaboration de matériaux polymères présentant des propriétés contrôlées et reproductibles. Les polymères désirés étant linéaires, on a par exemple cherché à créer des monomères au moins difonctionnels ($di-OH$) à partir d'esters méthyliques de tournesol oléique.

Les différentes réactions mises en jeu pour le procédé selon la présente invention sont (i) la transestérification du groupement ester par des diols permettant de greffer une première fonction hydroxyle primaire (étape a) susmentionnée), et (ii) une étape de thiolisation permettant de greffer une deuxième fonction hydroxyle primaire via une fonction thiol (étape b) susmentionnée).

Ainsi, la présente invention permet de préparer des diols répondant à l'une des deux formules suivantes :

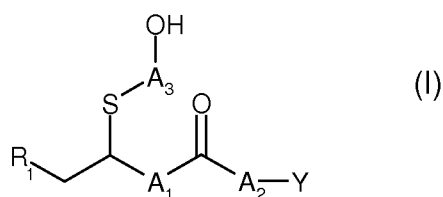


à savoir, d'une part, des diols non symétriques avec deux fonctions OH primaires, et, d'autre part, des diols symétriques avec deux fonctions OH primaires.

Selon la présente invention, les radicaux "alkyle" représentent des radicaux hydrocarbonés saturés, en chaîne droite ou ramifiée, comprenant de 1 à 14, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, et préférentiellement de 1 à 5 atomes de carbone (ils peuvent typiquement être représentés par la formule C_nH_{2n+1} , n représentant le nombre d'atomes de carbone). On peut notamment citer, lorsqu'ils sont linéaires, les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, nonyle et décyle. On peut notamment citer, lorsqu'ils sont ramifiés ou substitués par un ou plusieurs radicaux alkyles, les radicaux isopropyle, tert-butyle, 2-éthylhexyle, 2-méthylbutyle, 2-méthylpentyle, 1-méthylpentyle et 3-méthylheptyle.

Selon la présente invention, les radicaux "alkylène" représentent des radicaux (également nommés alkylidènes) dérivés des alcanes dont les deux atomes d'hydrogène terminaux ont été supprimés. Lorsque lesdits radicaux alkylènes sont linéaires, ils peuvent être représentés par la formule $-(CH_2)_m-$, m correspondant au nombre d'atomes de carbone de l'alcane dont est issu le radical alkylène.

Selon un autre mode de réalisation, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un diol répondant à la formule générale (I) suivante :

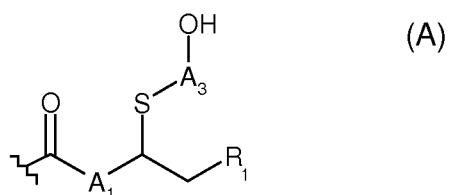


dans laquelle :

R_1 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone,

A_1 , A_2 et A_3 sont tels que définis ci-dessus dans la formule (I'), et

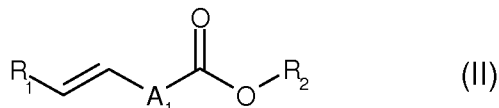
Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A)



8

A_1 , A_3 et R_1 étant tels que définis ci-dessus,
ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) une étape de transestérification d'un composé de formule (II)
suivante :

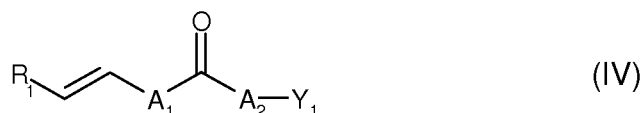


R_1 étant tel que défini ci-dessus,

R_2 et A_1 étant tels que définis ci-dessus dans la formule (I'),

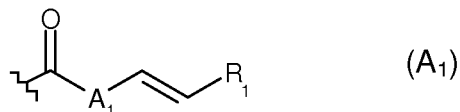
avec un diol de formule (III) suivante : $H-A_2-H$ (III)

pour obtenir un composé de formule (IV) suivante :



A_1 , A_2 et R_1 étant tels que définis ci-dessus dans la formule (I),

Y_1 représentant un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A_1)

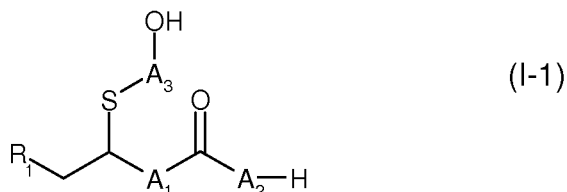


A_1 et R_1 étant tels que définis ci-dessus,

b) une étape de thiolisation du composé de formule (IV) susmentionnée
pour obtenir un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, et

c) une étape de récupération du composé de formule (I) telle que
définie ci-dessus.

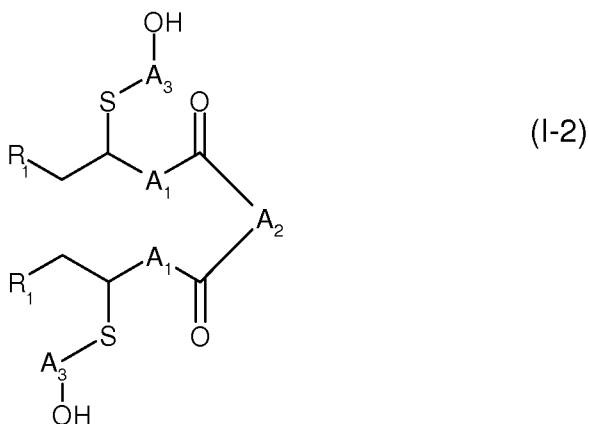
La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-
dessus pour la préparation d'un diol de formule (I-1) suivante :



A_1 , A_2 , A_3 et R_1 étant tels que définis dans les formules (I) et (I').

Les composés de formule (I-1) sont des composés de formule (I) dans
laquelle Y est un atome d'hydrogène. Ce diol comprend deux fonctions
hydroxyles primaires.

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus pour la préparation d'un diol de formule (I-2) suivante :



A_1 , A_2 , A_3 et R_1 étant tels que définis dans les formules (I) et (I').

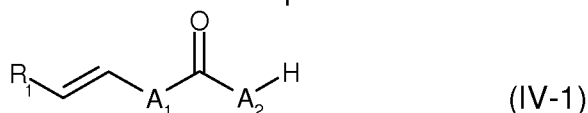
Les composés de formule (I-2) sont des composés de formule (I) dans laquelle Y est un groupe de formule (A) telle que définie ci-dessus. Ce diol comprend deux fonctions hydroxyles primaires.

De préférence, l'étape a) est effectuée en présence d'un catalyseur choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de magnésium, de l'acétate de zinc et du méthanolate de sodium.

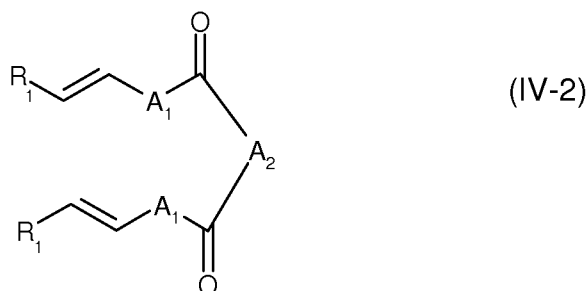
Préférentiellement, l'étape a) du procédé selon l'invention est effectuée à une température comprise de 150 à 200 °C sous flux d'azote.

Selon un mode de réalisation préféré, cette étape a) telle que définie ci-dessus est effectuée sans solvant, ce qui est très avantageux en termes d'écologie.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'un diol tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le produit de formule (IV) obtenu à l'issue de l'étape a) est sous la forme d'un mélange de monoesters et de diesters, les monoesters répondant à la formule (IV-1) suivante :



et les diesters répondant à la formule (IV-2) suivante :



A_1 , A_2 et R_1 étant tels que définis dans la formule (I).

Le monoester de formule (IV-1) correspond à un composé de formule (IV) dans laquelle Y_1 est H et le diester de formule (IV-2) correspond à un composé de formule (IV) dans laquelle Y_1 est un groupe de formule (A_1).

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de thiolisation du procédé de préparation tel que défini ci-dessus, est une réaction d'addition radicalaire en présence d'un amorceur radicalaire, notamment d'azobisisobutyronitrile (AIBN).

L'étape de thiolisation selon la présente invention consiste à faire réagir le composé obtenu à l'issue de l'étape a) avec un thiol de formule $HS-A_3-OH$, A_3 étant tel que défini ci-dessus.

De préférence, l'étape b) de thiolisation du procédé selon l'invention est effectuée en présence de toluène à une température comprise de 60°C à 80°C, et de préférence à 70°C.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'étape b) consiste à faire réagir le composé de formule (IV) (ou (IV')) avec le 2-mercaptoéthanol (composé $HS-A_3-OH$ où A_3 est un radical C_2H_4).

Description détaillée des étapes du procédé de l'invention

1. Etape a) : réaction de transestérification des composés de formule (II') ou (II)

Dans le cadre du procédé de l'invention, cette transestérification s'effectue de préférence à partir d'un ester d'alcool léger (notamment méthanol ou éthanol...) de tournesol oléique (composé de formule (II) ou (II')) et d'un diol (composé de formule (III)) en présence notamment d'oxyde de magnésium comme catalyseur. Plusieurs synthèses sont réalisées avec différents diols afin de moduler les propriétés des monomères et donc des polymères en résultant. Des transestérifications ont donc été réalisées à partir de propanediol, d'hexanediol, de butanediol et de poly(oxyde d'éthylène)hydroxytéléchélique.

La réaction se déroule entre 150°C et 200°C sous flux d'azote. L'avancement de la réaction est suivi par différentes analyses et notamment

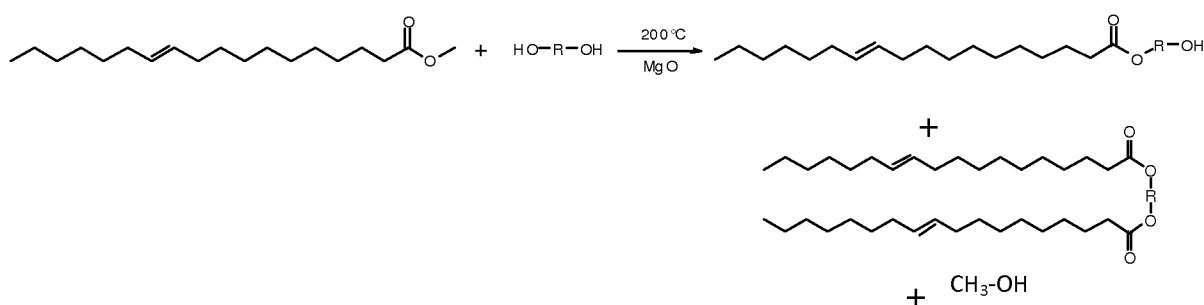
la RMN (disparition du singulet du groupement méthyle). Selon les conditions de réaction, deux produits sont obtenus :

Si le diol utilisé est placé en grand excès, on obtient en majorité au moins 80%, voire 95%, de monoesters (ou dérivés de monoglycérides) possédant un groupement hydroxyle terminal. Cet alcool en bout de chaîne apporte alors une première fonctionnalité au monomère.

A l'inverse, si le diol est volontairement introduit en défaut, on obtient en majorité au moins 60%, voire 85%, de diesters (ou dérivés de diglycérides). Ce second précurseur possède alors exactement deux doubles liaisons par lesquelles seront introduits les groupements hydroxyles, permettant l'accès à des monomères de fonctionnalité égale à deux.

Alcools utilisés	Temps de réaction		Rendement	
	Synthèse de monoesters	Synthèse de diesters	Synthèse de monoesters	Synthèse de diesters
Propanediol	10h	15h	80%	62%
Hexanediol	10h	15h	80%	60%
Polyoxyde d'éthylène ($M_w=300$ g/mol)	15h	20h	75%	59%
Polyoxyde d'éthylène ($M_w=600$ g/mol)	15h	20h	75%	59%

L'étape a) (avec $R_1 = C_6H_{13}$; $A_1 = C_9H_{18}$; $R_2 = CH_3$; $A_2 = ORO$) peut ainsi notamment être représentée par le schéma suivant :



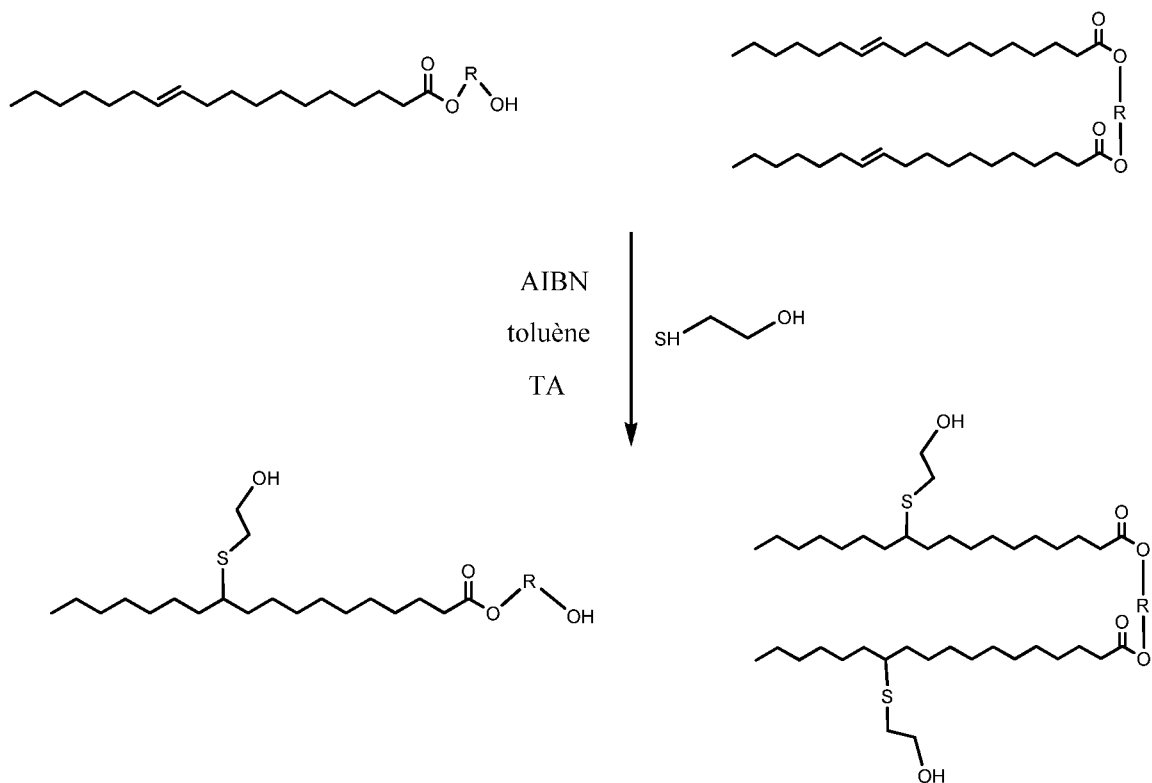
Les synthons préparés (correspondant aux composés de formule (IV)) sont par exemple purifiés sur colonne de silice avec un mélange 80/10/10 heptane/acétone/éther de pétrole pour le monoester et un mélange 80/20 heptane /éther de pétrole pour le diester. Les rendements après purification sont donnés dans le tableau ci-dessus.

A la fin de cette première étape on dispose de deux précurseurs : le premier est un monoester (composé de formule (IV-1)) possédant un groupement hydroxyle terminal et une double liaison sur la chaîne ; le second est un diester (composé de formule (IV-2)) possédant exactement deux doubles liaisons afin d'obtenir par la suite un polyol symétrique contenant deux groupements hydroxyles. La voie de synthèse mise en jeu est « propre » car elle fait appel à une catalyse hétérogène (oxyde de magnésium) et la synthèse se déroule sans solvant. La purification industrielle peut se faire par distillation sous vide poussé.

2. Etape b) : réaction d'addition radicalaire d'un thiol sur la double liaison

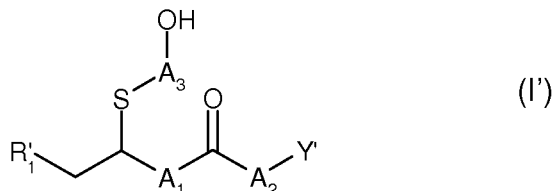
Il n'existe à ce jour aucune étude traitant de l'addition d'un thiol sur des monoesters ou diesters préalablement transesterifiés avec différents diols. Cette nouvelle voie permet l'obtention de nouveaux précurseurs possédant deux fonctions alcools primaires.

L'étape b) (avec $R_1 = C_6H_{13}$; $A_1 = C_9H_{18}$; $A_2 = ORO$ et $A_3 = C_2H_4$) peut ainsi notamment être représentée par le schéma suivant :



Les synthons décrits ci-dessus ont été préparés et purifiés sur colonne de silice avec un mélange toluène/acétate d'éthyle 60/40 pour la purification du monoester et un mélange toluène/acétate d'éthyle 70/30 pour le diester.

La présente invention concerne également des composés répondant à la formule générale (I') suivante :



dans laquelle :

R'_1 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, ledit groupe alkyle pouvant éventuellement contenir un ou deux substituants latéraux -S-A₃-OH,

A₁ représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone,

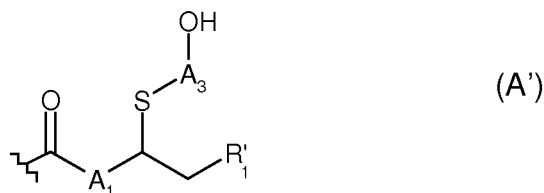
A₂ représente un radical -O-A₄-O-, A₄ représentant un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, le cas échéant comprenant un ou plusieurs substituants, notamment choisis dans le groupe constitué du radical phénylène et du radical de formule -(CH₂OCH₂)_n-, n représentant un nombre entier compris de 1 à 100, de préférence de 6 à 50, et préférentiellement égal à 6, 13 ou 45,

ou A₂ représente un radical de formule -(OCH₂CH₂)_n-O-, n étant tel que défini ci-dessus,

A₄ représentant de préférence un radical de formule -CH₂-A'₃-CH₂-, A'₃ représentant un groupe de formule -(CH₂OCH₂)_n-, n représentant un nombre entier compris de 1 à 100, de préférence de 6 à 50, et préférentiellement égal à 6, 13 ou 45, ou un radical phénylène,

A₃ représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, le cas échéant substitué, et

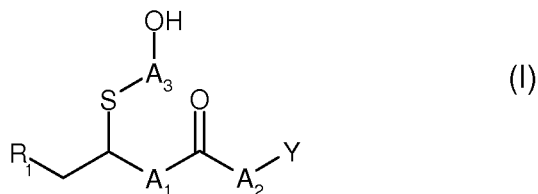
Y' représente un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A')



14

A_1 , A_3 et R'_1 étant tels que définis ci-dessus dans la formule (I').

La présente invention concerne également des composés répondant à la formule générale (I) suivante :

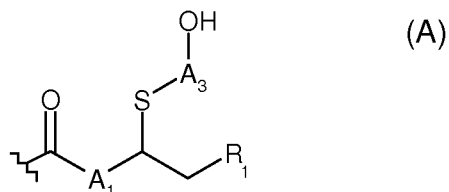


dans laquelle :

R_1 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone,

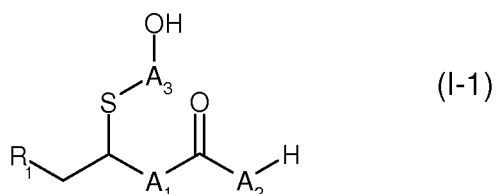
A_1 , A_2 et A_3 sont tels que définis dans la formule (I') ci-dessus, et

Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A)



A_1 , A_3 et R_1 étant tels que définis ci-dessus.

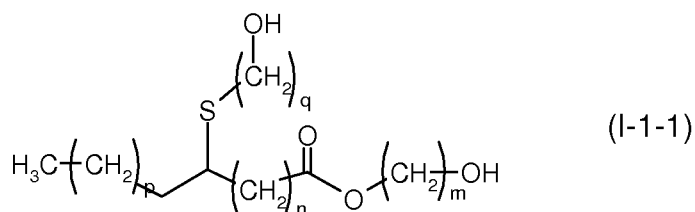
Des composés avantageux selon l'invention sont des composés répondant à la formule générale (I-1) suivante :



dans laquelle :

R_1 , A_1 , A_2 , et A_3 sont tels que définis ci-dessus dans la formule (I').

Une famille de composés préférés selon l'invention est constituée de composés répondant à la formule générale (I-1-1) suivante :

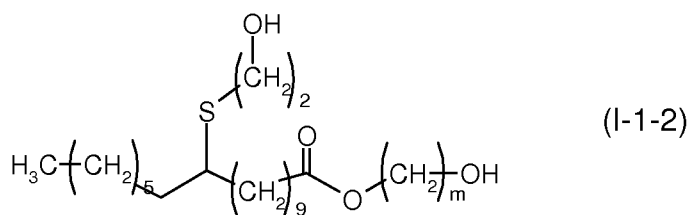


dans laquelle :

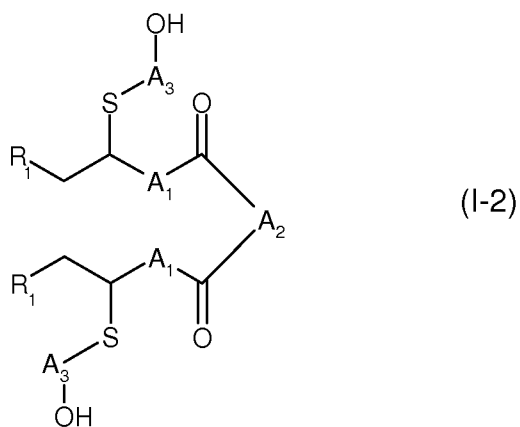
m , n , p et q sont des nombres entiers compris de 1 à 18.

15

Une autre famille de composés préférés selon l'invention est constituée de composés répondant à la formule générale (I-1-2) suivante :



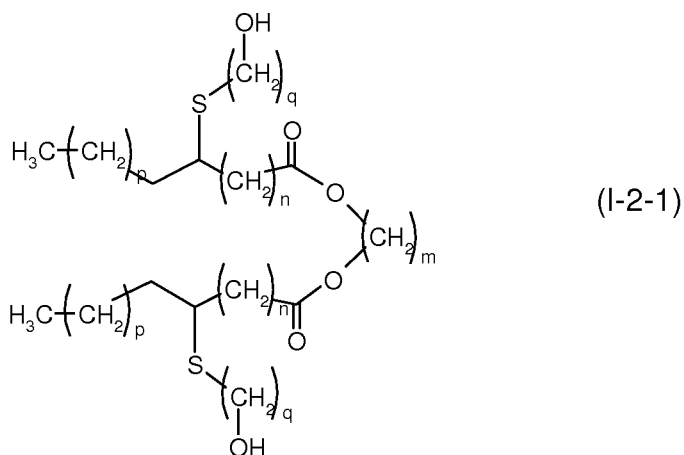
Parmi les composés préférés de l'invention, on peut citer notamment les composés répondant à la formule générale (I-2) suivante :



dans laquelle :

R_1 , A_1 , A_2 et A_3 sont tels que définis ci-dessus.

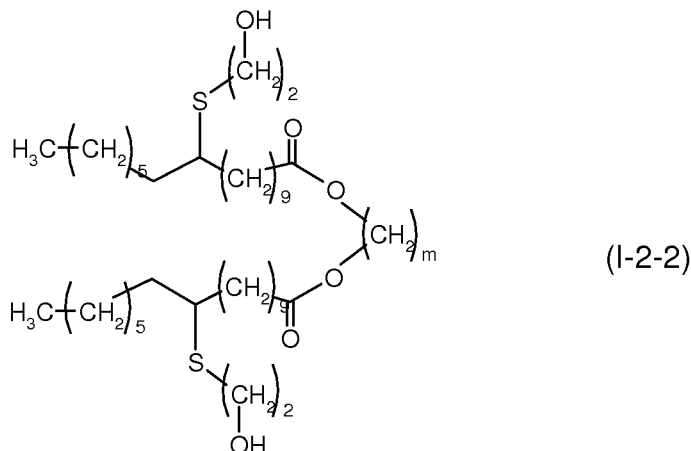
Une autre famille de composés préférés selon l'invention est constituée de composés répondant à la formule générale (I-2-1) suivante :



dans laquelle :

m , n , p et q sont des nombres entiers compris de 1 à 18.

Parmi les composés préférés de l'invention, on peut citer notamment les composés de formule générale (I-2-2) suivante :



Les polyols selon la présente invention, notamment les diols, ont la spécificité d'être bien définis, avec deux groupements hydroxyles primaires. Les dérivés de diesters sont originaux en raison de leur symétrie et l'alcool utilisé pour la transestérification permet de varier la structure des synthons et ainsi les propriétés des polymères résultants.

Les diols obtenus par ces différentes méthodes peuvent alors être utilisés, entre autres, comme monomères. Leur pureté permet d'optimiser les propriétés des polymères obtenus.

Ainsi, des polyuréthanes ont ensuite été synthétisés par polymérisation en masse de ces polyols avec l'IPDI (ou par exemple également avec du MDI, du HMDI ou de l'HDI), à 60°C en présence de dibutyl dilaurate d'étain. La formation des polyuréthanes est confirmée par FTIR avec la disparition de la bande de vibration de l'isocyanate. La chromatographie d'exclusion stérique confirme des masses molaires comprises entre 14 000 et 50 000 g/mol. Ces monomères di-OH peuvent également être utilisés pour la synthèse d'autres polymères tels que des polyesters, polyéthers, polycarbonates, etc.

Les composés polyols selon la présente invention de formule (I) ou (I') sont notamment utilisés pour réagir avec des polyisocyanates.

Ainsi, ces composés peuvent être utilisés pour la préparation de mousses rigides, d'isolants électriques, de revêtements, d'adhésifs, de mousses flexibles (notamment dans le domaine de l'ameublement ou de l'automobile) ou de semelles de chaussures.

Plus exactement, les polyols selon la présente invention sont utilisés pour la préparation de mousses rigides en les faisant réagir avec des polyisocyanates en présence d'un catalyseur et d'un agent moussant (auxquels on peut également ajouter des surfactants, des colorants, des antioxydants, des conservateurs, des agents plastifiants, des agents de réticulation, des ignifuges, etc.).

De préférence, on peut préparer une telle mousse rigide en faisant réagir ensemble les constituants suivants : 60 g de polyisocyanate, 40 g de polyol, 1,2 g d'eau (agent moussant), 0,1-0,4 g de catalyseur et 1-4 g de surfactant.

Plus exactement, les polyols selon la présente invention sont utilisés pour la préparation d'isolants électriques en les faisant réagir avec des polyisocyanates en présence d'un agent anti-mousse et d'un agent séchant.

De préférence, un tel isolant électrique peut être préparé en faisant réagir ensemble 60 g de polyol, 29 g de polyisocyanate, 0,6 g d'agent anti-mousse et 3 g d'agent séchant, et éventuellement 60 g de charges (silice).

Plus exactement, les polyols selon la présente invention sont utilisés pour la préparation de revêtements en les faisant réagir avec des polyisocyanates. Par exemple, des revêtements sont préparés en utilisant les polyols et les polyisocyanate purs, ou en utilisant les polyols et les polyisocyanate avec solvants (on peut également ajouter des colorants, des pigments, des charges, des additifs rhéologiques, des antioxydants, des bactéricides, des fongicides, des inhibiteurs de corrosion, des catalyseurs ou des stabilisateurs UV).

Pour la préparation d'adhésifs selon la présente invention, on prévoit également d'utiliser les polyols de l'invention purs avec des polyisocyanates purs.

En ce qui concerne les mousses flexibles, de préférence, on utilise 60 g de polyol selon l'invention, 100 g d'isocyanate, 4.5 g d'eau (agent moussant), 0,12 g de catalyseur 1, 0,38 g de catalyseur 2 et 3 g de surfactant.

Enfin, une formulation spécifique selon l'invention pour la préparation de semelles de chaussures comprend 59 g d'isocyanate, 94,5 g de polyol selon l'invention, 4,1 g d'éthylène glycol et 1,4 g de catalyseur.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Exemple 1 : Préparation d'un diol de formule (I-2)

Le protocole décrit ci-après a été utilisé pour synthétiser des composés de formule (I-2), A_1 représentant un radical C_7H_{14} , A_3 représentant un radical C_2H_4 et R_1 représentant un groupe alkyle comprenant 9 atomes de carbone.

Dans la formule (I-2), A_2 peut représenter un radical choisi parmi les radicaux suivants : $-OC_3H_6O-$, $-OC_4H_8O-$, $-OC_5H_{10}O-$, $-OC_6H_{12}O-$, $-OH_2C-(CH_2OCH_2)_6-CH_2O-$, $-OH_2C-(CH_2OCH_2)_{13}-CH_2O-$, $-OH_2C-(CH_2OCH_2)_{45}-CH_2O-$ ou $-OH_2C-C_6H_4-CH_2O-$.

Etape de transestérification :

Les diesters sont issus de la transestérification d'un ester méthylique oléique et d'un diol (propanediol, butanediol, pentanediol, hexanediol, polyoxyde d'éthylène (300 g/mol, 600 g/mol et 2 000 g/mol)). La synthèse a fait intervenir 0,1 mol d'ester méthylique oléique et 0,05 mol de diol, en présence d'oxyde de magnésium MgO (catalyseur, 1% en masse par rapport à la masse d'ester méthylique). Le milieu a été gardé sous agitation à $160^\circ C$, sous flux d'azote, pendant 7 heures. Le méthanol formé par la réaction a été enlevé du milieu réactionnel grâce à une trappe Dean Stark. La formation du diester a été suivie par RMN 1H . Au bout de 7h, le milieu a été placé à $200^\circ C$ sous vide dynamique pendant 1h afin d'éliminer l'ester méthylique oléique et les diols résiduels. Le catalyseur a été éliminé par filtration.

Pour la synthèse du diester à partir d'ester méthylique et de 1,4-benzènediméthanol ($A_2 = H_2C-C_6H_4-CH_2$), la température du milieu lors de la réaction était de $140^\circ C$ afin de ne pas sublimer le 1,4-benzènediméthanol.

Etape de thiolisation :

Un mélange de 10 mmol de diester précédemment synthétisé, 20 mmol de 2-mercaptoéthanol ($HS-C_2H_4-OH$) et d'azobisisobutyronitrile (catalyseur, 4% en masse par rapport à la masse de diester) est dissous dans 3 ml de toluène distillé. Le milieu est chauffé à $70^\circ C$, sous flux d'azote, pendant 8 h.

L'avancée de la réaction est suivie par RMN ^1H . Lorsque la réaction est terminée, le 2-mercaptoéthanol résiduel est éliminé par distillation (180°C, sous vide dynamique).

Exemple 2 : Préparation d'un diol de formule (I-1)

Le protocole décrit ci-après a été utilisé pour synthétiser des composés de formule (I-1), A_1 représentant un radical C_7H_{14} , A_3 représentant un radical C_2H_4 et R_1 représentant un groupe alkyle comprenant 9 atomes de carbone.

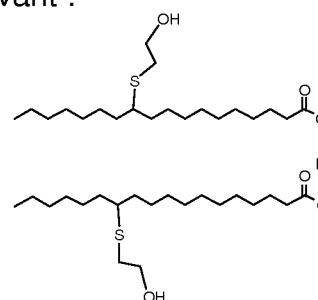
Dans la formule (I-1), A_2 peut représenter un radical choisi parmi les radicaux suivants : $-\text{OC}_3\text{H}_6\text{O}-$, $-\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}-$, $-\text{OC}_5\text{H}_{10}\text{O}-$, $-\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{O}-$, $-\text{OH}_2\text{C}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_6-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OH}_2\text{C}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{13}-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OH}_2\text{C}-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{45}-\text{CH}_2\text{O}-$ ou $-\text{OH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{O}-$.

Les protocoles de synthèse sont les mêmes que ceux indiqués pour l'exemple 1, exceptés pour l'étape de transestérification. La synthèse a fait intervenir 0,1 mol d'ester méthylique oléique et 1,5 mol de diol, afin de favoriser la formation de monoesters par rapport aux diesters.

Exemple 3 : Préparation de polymères à partir de polyols de formule (I')

En appliquant les mêmes procédures que les exemples 1 et 2 susmentionnés, on a synthétisé le composé suivant :

Synthèse de polymères issus du polyol

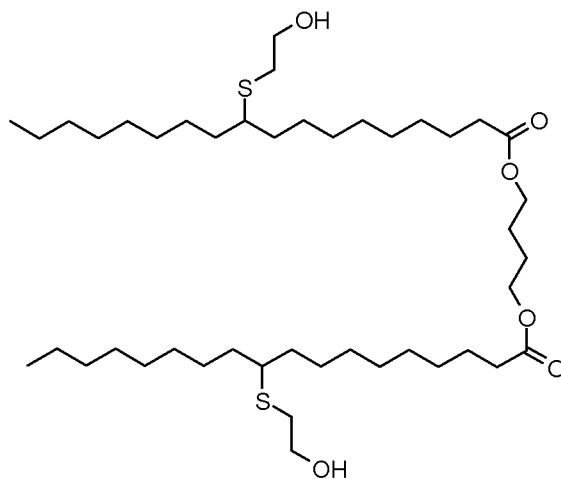


Groupe R	C_3H_6
Temps de réaction	1 h30
M_w IP	50 000 g/mol 1,6

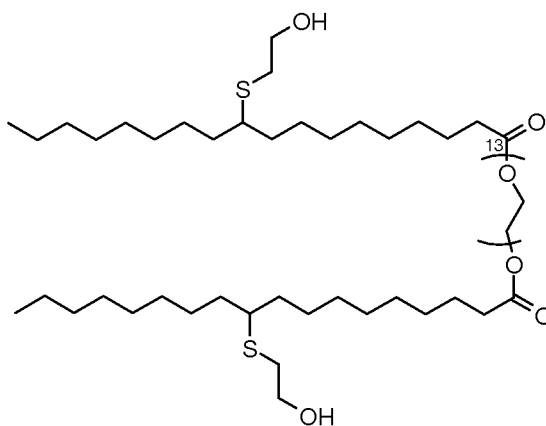
Exemple 4 : Préparation de diols de formule (I-2)

Le protocole décrit ci-dessus dans l'exemple 1 a été utilisé pour synthétiser les composés suivants :

- composé de formule (I-2), où A_1 représente un radical C_8H_{16} , A_2 représente un radical $-OC_4H_8O-$, A_3 représente un radical C_2H_4 et R_1 représente un groupe alkyle comprenant 8 atomes de carbone :

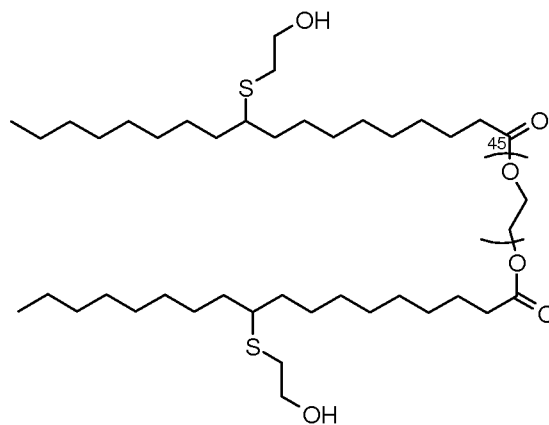


- composé de formule (I-2), où A_1 représente un radical C_8H_{16} , A_2 représente un radical $-(OCH_2CH_2)_{13}-O-$, A_3 représente un radical C_2H_4 et R_1 représente un groupe alkyle comprenant 8 atomes de carbone :



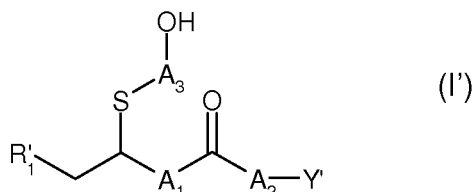
21

- composé de formule (I-2), où A_1 représente un radical C_8H_{16} , A_2 représente un radical $-(OCH_2CH_2)_{45}-O-$, A_3 représente un radical C_2H_4 et R_1 représente un groupe alkyle comprenant 8 atomes de carbone :



REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un polyol répondant à la formule générale (I') suivante :



dans laquelle :

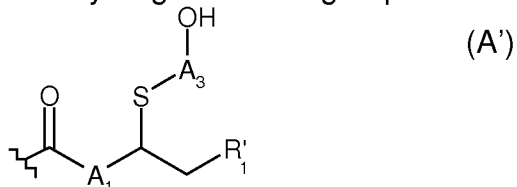
R'₁ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, ledit groupe alkyle pouvant éventuellement contenir un ou deux substituants latéraux -S-A₃-OH,

A₁ représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone,

A₂ représente un radical -O-A₄-O-, A₄ représentant un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, le cas échéant comprenant un ou plusieurs substituants, notamment choisis dans le groupe constitué du radical phénylène et du radical de formule -(CH₂OCH₂)_n-, n représentant un nombre entier compris de 1 à 100, de préférence de 6 à 50, et préférentiellement égal à 6, 13 ou 45, ou A₂ représente un radical de formule -(OCH₂CH₂)_n-O-, n étant tel que défini ci-dessus,

A₃ représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, le cas échéant substitué,

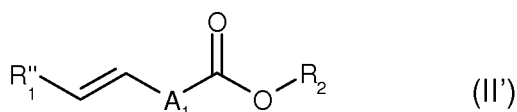
Y' représente un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A')



A₁, A₃ et R'₁ étant tels que définis ci-dessus dans la formule (I'),

ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) une étape de transestérification d'un composé de formule (II') suivante :



A₁ étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I'),

23

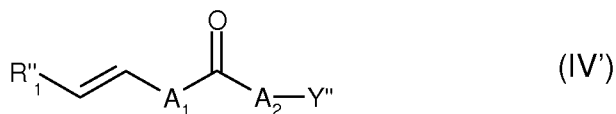
R''_1 représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, ledit groupe alkyle pouvant éventuellement contenir une ou deux doubles liaisons, et

R_2 représentant un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10, de préférence de 1 à 6, atomes de carbone,

avec un diol de formule (III) suivante : $H-A_2-H$ (III)

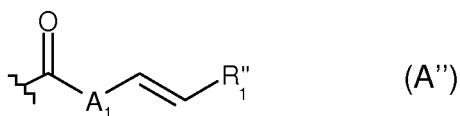
A_2 étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I'),

pour obtenir un composé de formule (IV') suivante :



A_1 , A_2 et R''_1 étant tels que définis ci-dessus, et

Y'' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A'')

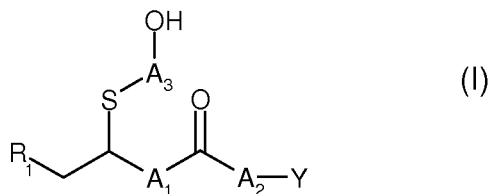


A_1 et R''_1 étant tels que définis ci-dessus,

b) une étape de thiolisation du composé de formule (IV') susmentionnée pour obtenir un composé de formule (I') telle que définie ci-dessus, et

c) une étape de récupération du composé de formule (I') telle que définie ci-dessus.

2. Procédé selon la revendication 1, pour la préparation d'un diol répondant à la formule générale (I) suivante :



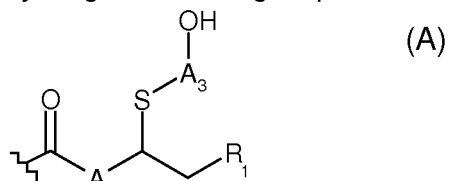
dans laquelle :

R_1 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone,

A_1 , A_2 et A_3 sont tels que définis dans la revendication 1, et

24

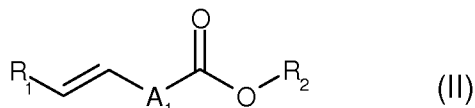
Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A)



A₁, A₃ et R₁ étant tels que définis ci-dessus,

ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) une étape de transestérification d'un composé de formule (II) suivante :

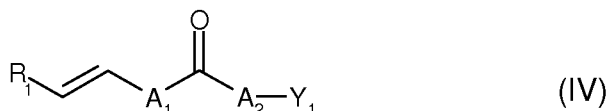


R₁ étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I),

R₂ et A₁ étant tels que définis dans la revendication 1,

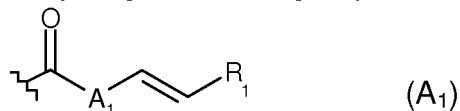
avec un diol de formule (III) suivante : H-A₂-H (III)

pour obtenir un composé de formule (IV) suivante :



A₁, A₂ et R₁ étant tels que définis ci-dessus dans la formule (I), et

Y₁ représentant un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A₁)

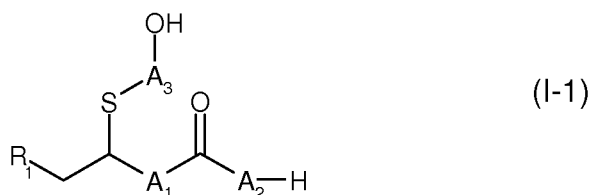


A₁ et R₁ étant tels que définis ci-dessus,

b) une étape de thiolisation du composé de formule (IV) susmentionnée pour obtenir un composé de formule (I) telle que définie ci-dessus, et

c) une étape de récupération du composé de formule (I) telle que définie ci-dessus.

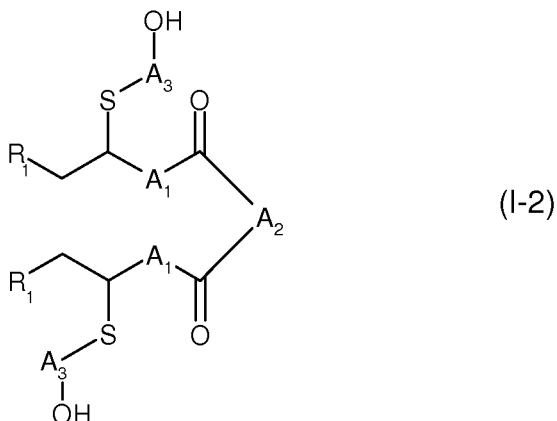
3. Procédé de préparation d'un diol selon la revendication 2, caractérisé en ce que le diol répond à la formule (I-1) suivante :



A₁, A₂, A₃ et R₁ étant tels que définis dans la revendication 2.

25

4. Procédé de préparation d'un diol selon la revendication 2, caractérisé en ce que le diol répond à la formule (I-2) suivante :

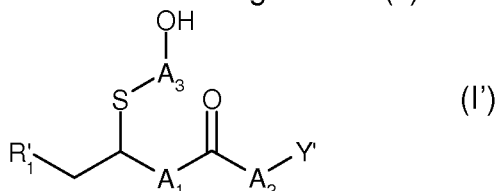


A₁, A₂, A₃ et R₁ étant tels que définis dans la revendication 2.

5. Procédé de préparation d'un diol selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'étape a) est effectuée en présence d'un catalyseur choisi dans le groupe constitué de l'oxyde de magnésium, de l'acétate de zinc et du méthanolate de sodium, notamment à une température comprise de 150 à 200 °C sous flux d'azote.

6. Procédé de préparation d'un diol selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape de thiolisation est une réaction d'addition radicalaire en présence d'un amorceur radicalaire, notamment d'azobisisobutyronitrile (AIBN), cette étape étant de préférence effectuée en présence de toluène à une température comprise de 60 °C à 80 °C, et de préférence à 70 °C.

7. Composé répondant à la formule générale (I') suivante :



dans laquelle :

R'₁ représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone, ledit groupe alkyle pouvant éventuellement contenir un ou deux substituants latéraux -S-A₃-OH,

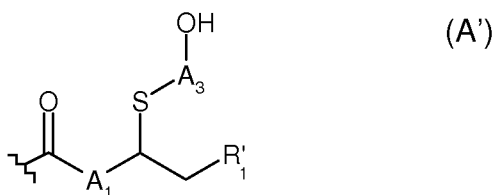
26

A_1 représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 2 à 14 atomes de carbone,

A_2 représente un radical $-O-A_4-O-$, A_4 représentant un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, le cas échéant comprenant un ou plusieurs substituants, notamment choisis dans le groupe constitué du radical phénylène et du radical de formule $-(CH_2OCH_2)_n-$, n représentant un nombre entier compris de 1 à 100, de préférence de 6 à 50, et préférentiellement égal à 6, 13 ou 45, ou A_2 représente un radical de formule $-(OCH_2CH_2)_n-O-$, n étant tel que défini ci-dessus,

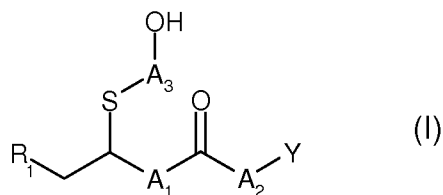
A_3 représente un radical alkylène divalent linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, le cas échéant substitué,

Y' représente un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A')



A_1 , A_3 et R'_1 étant tels que définis ci-dessus dans la formule (I').

8. Composé selon la revendication 7, répondant à la formule générale (I) suivante :

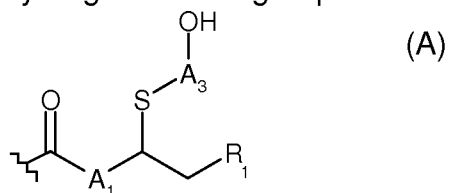


dans laquelle :

R_1 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 14 atomes de carbone,

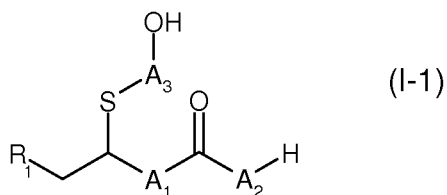
A_1 , A_2 et A_3 sont tels que définis dans la revendication 7, et

Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe de formule (A)



A_1 , A_3 et R_1 étant tels que définis ci-dessus.

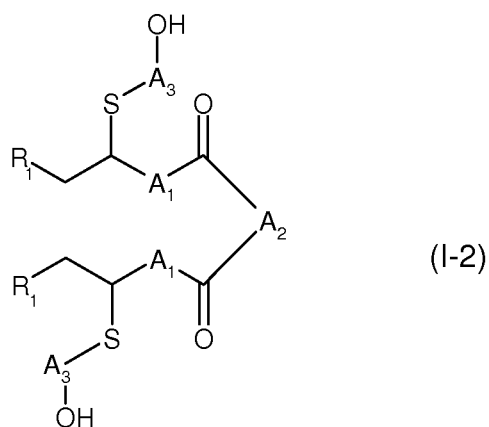
9. Composé selon la revendication 8, répondant à la formule générale (I-1) suivante :



dans laquelle :

R_1 , A_1 , A_2 , et A_3 sont tels que définis dans la revendication 8.

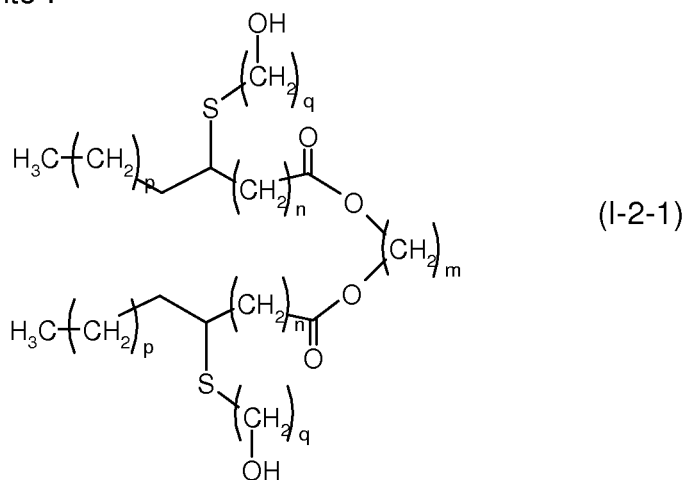
10. Composé selon la revendication 8, répondant à la formule générale (I-2) suivante :



dans laquelle :

R_1 , A_1 , A_2 et A_3 sont tels que définis dans la revendication 8.

11. Composé selon la revendication 10, répondant à la formule générale (I-2-1) suivante :



dans laquelle :

m , n , p et q sont des nombres entiers compris de 1 à 18.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/052171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C323/52 C08G18/32
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C C08G

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/232816 A1 (HOONG SENG SOI, ET AL.) 4 October 2007 (2007-10-04) page 3, left-hand column, lines 57-60; claim 1	1-11
A	----- US 2005/154221 A1 (Z. LYSENKO, ET AL.) 14 July 2005 (2005-07-14) page 2, right-hand column, lines 17-20; claim 37	1-11
A	----- US 5 380 886 A (P. DAUTE, ET AL.) 10 January 1995 (1995-01-10) column 4, lines 38-45; claim 1	1-11
A	----- US 6 107 433 A (Z. PETROVIC, ET AL.) 22 August 2000 (2000-08-22) column 1, line 64 - column 2, line 7; claim 1	1-11
	----- -/-	



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

3 February 2011

Date of mailing of the international search report

09/02/2011

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

English, Russell

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/052171

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	C.M. BUESS, ET AL.: "Addition of mercaptoacetic acid to terpenes and related compounds", JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 22, no. 2, February 1957 (1957-02), pages 197-200, XP002585110, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo01353a029 page 198, right-hand column; table I -----	1-6
A	N. WEBER, ET AL.: "Antioxidants eliminate stereomutation and thioether formation during lipase-catalysed thioesterification and transthioesterification for the preparation of uniform cis- and trans-unsaturated thioesters", CHEMISTRY AND PHYSICS OF LIPIDS, vol. 105, no. 2, April 2000 (2000-04), pages 215-223, XP002585111, ELSEVIER SCIENCE IRELAND, LIMERICK, IE ISSN: 0009-3084, DOI: 10.1016/S0009-3084(00)00125-0 page 220 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/052171

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2007232816	A1	04-10-2007	CN	1962601 A	16-05-2007
US 2005154221	A1	14-07-2005	US	2009143544 A1	04-06-2009
US 5380886	A	10-01-1995	DE	4115146 A1	12-11-1992
			WO	9219577 A1	12-11-1992
			EP	0585265 A1	09-03-1994
			JP	6507157 T	11-08-1994
US 6107433	A	22-08-2000	US	6573354 B1	03-06-2003
			US	6433121 B1	13-08-2002

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C07C323/52 C08G18/32
ADD.

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C07C C08G

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2007/232816 A1 (HOONG SENG SOI, ET AL.) 4 octobre 2007 (2007-10-04) page 3, colonne de gauche, ligne 57-60; revendication 1 -----	1-11
A	US 2005/154221 A1 (Z. LYSENKO, ET AL.) 14 juillet 2005 (2005-07-14) page 2, colonne de droite, ligne 17-20; revendication 37 -----	1-11
A	US 5 380 886 A (P. DAUTE, ET AL.) 10 janvier 1995 (1995-01-10) colonne 4, ligne 38-45; revendication 1 -----	1-11
A	US 6 107 433 A (Z. PETROVIC, ET AL.) 22 août 2000 (2000-08-22) colonne 1, ligne 64 - colonne 2, ligne 7; revendication 1 ----- -/-	1-11



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

3 février 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/02/2011

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

English, Russell

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	C.M. BUESS, ET AL.: "Addition of mercaptoacetic acid to terpenes and related compounds", JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 22, no. 2, février 1957 (1957-02), pages 197-200, XP002585110, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo01353a029 page 198, colonne de droite; tableau I -----	1-6
A	N. WEBER, ET AL.: "Antioxidants eliminate stereomutation and thioether formation during lipase-catalysed thioesterification and transthioesterification for the preparation of uniform cis- and trans-unsaturated thioesters", CHEMISTRY AND PHYSICS OF LIPIDS, vol. 105, no. 2, avril 2000 (2000-04), pages 215-223, XP002585111, ELSEVIER SCIENCE IRELAND, LIMERICK, IE ISSN: 0009-3084, DOI: 10.1016/S0009-3084(00)00125-0 page 220 -----	1-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/052171

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007232816 A1	04-10-2007	CN 1962601 A	16-05-2007
US 2005154221 A1	14-07-2005	US 2009143544 A1	04-06-2009
US 5380886 A	10-01-1995	DE 4115146 A1	12-11-1992
		WO 9219577 A1	12-11-1992
		EP 0585265 A1	09-03-1994
		JP 6507157 T	11-08-1994
US 6107433 A	22-08-2000	US 6573354 B1	03-06-2003
		US 6433121 B1	13-08-2002