

(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 2007 (13.09.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/101929 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 69/34 (2006.01) C08K 5/11 (2006.01)
C07C 67/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/000370

(22) Date de dépôt international : 2 mars 2007 (02.03.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0602011 7 mars 2006 (07.03.2006) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MARION,
Philippe** [FR/FR]; 140, route du Buye, F-69390 VERNAI-
SON (FR). **TROUILLET-FONTI, Lise** [FR/FR]; 64 rue
Sainte Anne de Baraban, F-69003 Lyon (FR). **BERNARD,
Jean-Marie** [FR/FR]; Lieudit Les Mures, 320 route du
Large, F-69440 SAINT-LAURENT D'AGNY (FR).

(74) Mandataire : **ESSON, Jean-Pierre**; Rhodia Services, Di-
rection de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
et de Technologies de Lyon B.P. 62, F-69192 Saint-Fons
Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

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

(54) Title: BRANCHED CARBOXYLIC ACID DIESTERS

(54) Titre : DIESTERS D'ACIDES CARBOXYLIQUE RAMIFIÉS

(57) Abstract: The invention concerns carboxylic acid diesters having in particular useful solvating properties and capable of being used for substituting usual solvents in particular halogenated. More particularly, the invention concerns a composition of branched carboxylic acid diesters obtained from a mixture of branched dinitriles and its use as solvent in numerous industrial applications.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des diesters d'acides carboxyliques présentant notamment des propriétés de solvation intéressantes et pouvant être utilisés en substitution de solvants usuels notamment halogénés. L'invention concerne plus particulièrement une composition de diesters d'acides carboxyliques ramifiés obtenus à partir d'un mélange de dinitriles ramifiés et son utilisation comme solvant dans de nombreuses applications industrielles.



WO 2007/101929 A1

Diesters d'acides carboxylique ramifiés

La présente invention concerne des diesters d'acides carboxyliques présentant notamment des propriétés de solvation intéressantes et pouvant être utilisés en substitution de solvants usuels
5 notamment halogénés.

L'invention concerne plus particulièrement une composition de diesters d'acides carboxyliques ramifiés obtenus à partir d'un mélange de dinitriles. Ce mélange de dinitriles est obtenu comme
10 fraction de distillation au cours de la récupération et purification de l'adiponitrile dans le procédé de fabrication de ce dernier composé par double hydrocyanation du butadiène.

Depuis plusieurs années, un solvant oxygéné est proposé. Ce solvant est à base de diesters obtenus par estérification d'un mélange de diacides carboxyliques, plus particulièrement d'un mélange
15 d'acide adipique, glutarique et succinique. Ce mélange d'acides est obtenu dans le procédé de fabrication de l'acide adipique par oxydation de cyclohexanol et/ou cyclohexanone.

Ce solvant commercialisé, par exemple, par la société Rhodia sous le nom commercial RHODIASOLV RPDE et par la société Invista sous l'appellation commerciale DBE est utilisé dans
20 de nombreuses applications, notamment en remplacement de solvants hydrocarbonés, solvants chlorés ou solvants oxygénés (glycols éthers ; acétone).

En plus de ces performances techniques conséquences de son pouvoir solvant et de ses propriétés physico-chimiques, ce solvant oxygéné présente l'avantage d'être moins nocif pour l'environnement, biodégradable et facilement recyclable. Son profil toxicologique très favorable, permet de
25 supprimer tous les risques pour l'utilisateur final. En outre, les propriétés physico-chimiques telles que la faible volatilité et le point éclair permettent une utilisation en toute sécurité.

Il peut également être utilisé en mélange avec d'autres solvants comme la N-méthyl pyrrolidone (NMP) sans affecter les propriétés solvant mais en diminuant le coût de celui-ci.

De plus, ce solvant est stable à température ambiante et présente une faible tension de vapeur.

Les solvants oxygénés présentant de bonnes propriétés de solvation et sans risque de toxicité et sans danger pour l'environnement connaissent un très fort développement. Il est donc important pour le domaine de l'industrie de trouver et proposer de nouveaux solvants présentant des propriétés au moins similaires ou équivalentes à celles des solvants déjà disponibles tels que le RPDE cité ci-dessus.

Un des buts de la présente invention est de proposer un nouveau solvant oxygéné présentant des propriétés physiques, de solvant, un profil toxicologique et un impact écotoxique semblables ou améliorées par rapport au solvant à base de diesters d'un mélange d'acide adipique, glutarique et succinique.

A cet effet, l'invention propose une nouvelle composition comprenant un mélange de diesters d'acide éthylsuccinique, méthylglutarique et éventuellement acide adipique.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ce mélange contient :

- De 70 à 95% en poids de diesters d'acide méthylglutarique
- De 5 à 30% en poids de diesters d'acide éthylsuccinique
- De 0 à 10% en poids de diesters d'acide adipique

Cette composition est obtenue à partir d'un mélange de composés dinitriles notamment produit et récupéré dans le procédé de fabrication de l'adiponitrile par double hydrocyanation du butadiène. Ce procédé utilisé à grande échelle dans l'industrie pour produire la grande majorité de l'adiponitrile consommé dans le monde est décrit dans de nombreux brevets et ouvrages.

La réaction d'hydrocyanation du butadiène conduit majoritairement à la formation de dinitriles linéaires mais également à une formation de dinitriles ramifiés dont les deux principaux sont le méthylglutaronitrile et l'éthylsuccinonitrile.

Dans les étapes de séparation et purification de l'adiponitrile, les composés dinitriles ramifiés sont séparés par distillation et récupérés, par exemple, comme fraction de tête dans une colonne de distillation.

L'invention propose de transformer ce mélange de composés dinitriles ramifiés en diesters pour ainsi obtenir un nouveau solvant.

Il peut être intéressant d'éliminer du mélange de dinitriles ramifiés récupérés, les produits plus volatils par une simple distillation, par exemple.

Un des procédés possibles de transformation des composés dinitriles en diesters correspond à la mise en œuvre de la réaction de PINNER, notamment décrite dans le brevet français n°1488857. Sommairement, ce procédé consiste à faire réagir les composés dinitriles avec un alcool en présence d'un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, puis à hydrolyser les produits obtenus pour récupérer les diesters par distillation.

Ce document décrit également un mode de réalisation particulier du procédé qui consiste à faire passer le mélange de composés dinitriles et l'alcool dans un bain de sels fondus à base de différents sulfates alcalins et ammonium pour éviter la formation de sulfate d'ammonium et récupérer l'ammoniaque par extraction à la vapeur d'eau.

Les diesters de l'invention peuvent également être obtenus par une réaction entre les composés dinitriles, l'eau et un alcool en phase gaz et en présence d'un catalyseur solide. La température de réaction est avantageusement supérieure à la température de condensation des diesters formés. Comme catalyseur, on peut utiliser un catalyseur solide acide tel que, par exemple, un gel de silice, un mélange silice-alumine, des zéolithes, la zircone, des acides boriques ou phosphoriques supportés. On peut également utiliser des alumines macroporeuses telles que celles décrites dans le brevet européen EP0805801.

La température de la réaction est comprise entre 200 et 450°C, de préférence entre 230 et 350°C. la réaction peut être réalisée sous une pression quelconque, avantageusement comprise entre 0,1 et 20 bar. En sortie de réacteur, les vapeurs sont refroidies rapidement à une température inférieure ou égale à 150°C. Du mélange obtenu, on sépare par distillation l'ammoniac puis l'eau et l'alcool en excès.

Les diesters de l'invention peuvent également être obtenus par réaction entre les composés dinitriles et une base minérale pour obtenir des sels d'acides, puis neutralisation de ces sels par un

acide suivi d'une estérification avec un alcool. Les sels de diacides et notamment le sel d'ammonium des diacides peuvent être obtenus par hydrolyse enzymatique des composés nitriles tels que décrits par exemple dans les brevets EP5986812 et FR2700777.

- 5 Enfin, les diesters sont purifiés selon les procédés de purification classiquement utilisés dans le domaine technique de la préparation de composés organiques et notamment par distillation dans une ou plusieurs colonnes.

10 Selon l'invention, le mélange de diesters conforme à l'invention présente des propriétés particulières et différentes des propriétés du mélange de diesters obtenu par estérification d'acides carboxyliques linéaires.

Plus particulièrement, il présente une température de cristallisation inférieure à -50°C ce qui permet une utilisation dans un domaine de température très large avec une viscosité du solvant faible.

15

A titre de comparaison, le solvant issu du mélange d'acides carboxyliques linéaires a une température de cristallisation comprise entre -20°C et $+20^{\circ}\text{C}$ selon leur composition.

20

La composition de l'invention présente également une faible solubilité dans l'eau. Egalement la solubilité de l'eau dans la composition est inférieure ou égale à 2,5% en poids à 23°C .

25

Les diesters formant la composition de l'invention sont obtenus par réaction d'un alcool avec les composés dinitriles cités précédemment. Comme alcool pouvant être utilisé pour la fabrication de ces composés, on peut citer les alcools aliphatiques ramifiés ou non, cycliques ou non, pouvant comporter un noyau aromatique et pouvant comprendre de 1 à 20 atomes de carbone. A titre d'exemples préférés, on peut citer les alcools suivants, méthanol, propanol, isopropanol, alcool benzylique, éthanol, n-butanol, isobutanol, pentanols, cyclohexanol, hexanol, isooctanol, 2-éthyl hexanol.

30

La composition de l'invention peut être utilisée seule ou en mélange avec d'autres solvants ou avec de l'eau sous forme de solution ou émulsion. Notamment, elles peuvent être utilisées en mélange avec les diesters des diacides linéaires cités précédemment.

Ces compositions trouvent des applications comme solvant dans de nombreux domaines tels que les peintures, vernis et laques, l'industrie du revêtement de surfaces ou de tout autre article comme les câbles par exemple, l'industrie des encres, des lubrifiants pour textiles, les liants et résines pour noyaux et moules de fonderie, des produits nettoyants, les formulations cosmétiques, pour la mise en œuvre de certaines réactions chimiques, dans les compositions de traitement des sols et végétaux et plus généralement, l'utilisation seul ou dans une formulation, comme solvant de nettoyage, décapage, dégraissage dans toute activité industrielle ou domestique.

Ces compositions peuvent également être utilisées comme plastifiants de certaines matières plastiques ou comme monomères pour la fabrication de polymères.

D'autres avantages, caractéristiques de l'invention seront mieux détaillés et illustrés au vu des exemples donnés ci-après uniquement à titre illustratif.

Exemple

Dans un réacteur en verre de contenance 500 ml muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur et chauffé par un bain d'huile, 43,26g d'un mélange A de composés dinitriles sont chargés avec 76,90g de méthanol.

Le mélange A de composés dinitriles est constitué de :

- 86,9 % en poids de méthylglutaronitrile
- 11,2 % en poids d'éthylsuccinonitrile
- 1,9 % en poids d'adiponitrile.

Le complément à 100% correspond aux impuretés présentes dans ce mélange qui ne sont généralement pas des composés dinitriles.

Le mélange composés dinitriles/méthanol est refroidi à environ 1°C avant l'addition de 84,22 g d'acide sulfurique à 98% en poids.

Le milieu réactionnel est chauffé jusqu'à reflux et maintenu à cette température pendant 3h. La masse réactionnelle est hétérogène et fluide. Après refroidissement à 60°C, 63g d'eau sont ajoutés. Le milieu réactionnel est maintenu à 65°C pendant 2 heures.

On ajoute alors 117g d'eau supplémentaire. Le milieu réactionnel devient biphasique. Après élimination du méthanol en excès par évaporation, les deux phases sont décantées et analysées. La phase organique récupérée est lavée par une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium avec addition d'ammoniaque pour obtenir un pH voisin de 7.

Un second lavage est effectué avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium.

Après distillation de la phase organique lavée on obtient un mélange de composition suivante :

Diméthyl 2 – méthylglutarate	: 89%
Diméthyl 2 – ethylsuccinate	: 9%
Diméthyl adipate	: 1%
Divers composés	: 1%

- 5 Ce mélange présente les propriétés suivantes :
- Température de cristallisation, (la détermination du point de cristallisation a été effectuée par utilisation de la méthode décrite dans la norme NFT 20-051) : inférieure à -50°C
 - Solubilité avec l'eau :
 - Solubilité de l'eau dans la composition : 2,2 % en poids
 - 10 ○ Solubilité de la composition dans l'eau : 2,5% en poids

Cette valeur a été déterminée en utilisant un récipient muni d'un agitateur à une température de 23°C soit par addition d'eau dans 20 g de composition diesters, soit par addition de la composition diesters dans 50 g d'eau jusqu'à l'obtention d'une solution trouble.

15

Résistance à l'hydrolyse :

L'acidité est réalisée en ajoutant 5 g de composition diesters dans 95g d'eau contenant 8 millimoles de NaOH. le flacon est disposé pendant plusieurs jours dans une enceinte chauffée à 50°C.

- 20 L'acidité du milieu est mesurée périodiquement pour contrôler l'abaissement du pH.
- Ces tests ont été réalisés avec la composition diesters de l'invention et à titre comparatif avec une composition diesters issus d'un mélange de diacides linéaires commercialisée par la société Rhodia sous l'appellation commerciale RPDE.
- 25 Ils démontrent que la composition de l'invention est plus résistante à l'hydrolyse que la composition RPDE.

De même des essais comparatifs ont été réalisés pour évaluer le pouvoir de solvation des diesters de l'invention par rapport à celui de la composition RPDE de la société RHODIA.

Ces essais ont été conduits en mélangeant dans un récipient des résines habituellement employées dans le domaine de la peinture avec une quantité déterminée de solvant diesters ou RPDE.

Les résultats observés sont listés dans les tableaux I et II ci-dessous :

5

TAB I

Solvant RPDE % en poids	10%	20%	30%	40%	50%
Résines					
Epoxy Epikote 828 Commercialisée par RESOLUTION PERFORMANCE PRODUCT	Soluble	soluble (très léger trouble après 2 jours)	soluble (léger trouble après 2 jours)	soluble (léger trouble après 2 jours)	Soluble
IsocyanateTolonate HDT Commercialisée par RHODIA	Soluble	Soluble	Soluble		Soluble
Alkyde Coporob 2526 Commercialisée par NOVANCE	Soluble	Soluble			Soluble
Alkyde Coporob 335 60 Commercialisée par NOVANCE	Soluble	Soluble			Soluble
Polyacrylique polyol Macrynol SM516 Commercialisée par Solutia	Soluble	Soluble			Soluble

10

TAB II

Diesters de l'invention % en poids	10%	20%	30%	40%	50%
Résines					
Epoxy Epikote 828	Soluble	soluble (très léger trouble après 2 jours)	soluble (léger trouble après 2 jours)	soluble (léger trouble après 2 jours)	Soluble
IsocyanateTolonate HDT	Soluble	Soluble	Soluble		Soluble
Alkyde Coporob 2526	Soluble	Soluble			Soluble
Alkyde Coporob 335 60	Soluble	Soluble			Soluble
Polyacrylique polyol Macrynol SM516	Soluble	Soluble			Soluble

Les essais ci-dessus montrent que le pouvoir solvant des diesters de l'invention est au moins équivalent à celui du solvant RPDE.

15

Revendications

1. Composition comprenant un mélange de diesters d'acide éthylsuccinique, et d'acide
5 méthylglutarique.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend des diesters de l'acide adipique.
- 10 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la concentration pondérale de ses différents composants est :
 - Diesters de l'acide méthylglutarique comprise entre 70 et 95%
 - Diesters de l'acide éthylsuccinique comprise entre 5 et 30%
 - Diesters de l'acide adipique comprise entre 0 et 10%
- 15 4. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle présente une température de cristallisation inférieure à -50°C
5. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la solubilité de
20 l'eau dans ladite composition est inférieure ou égale à 2,5% en poids à 23°C
6. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle est obtenue par estérification de composés dinitriles correspondants.
- 25 7. Composition selon la revendication 6, caractérisé en ce que les composés dinitriles utilisés sont présents dans le mélange des dinitriles ramifiés séparés de l'adiponitrile dans le procédé de fabrication de l'adiponitrile par double hydrocyanation du butadiène.
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les diesters sont
30 obtenus par réaction d'un composé dinitrile avec un alcool choisi dans le groupe comprenant les alcools aliphatiques ramifiés ou non, cycliques ou non, pouvant comporter un noyau aromatique et pouvant comprendre de 1 à 20 atomes de carbone.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'alcool est choisi dans le groupe comprenant méthanol, propanol, isopropanol, alcool benzylique, éthanol, n-butanol, isobutanol, pentanols, cyclohexanol, hexanol, isooctanol, 2-éthyl hexanol.

5

10. Procédé de fabrication d'une composition diesters selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un composé dinitrile avec un alcool en présence d'un acide minéral fort, puis à hydrolyser le milieu et à récupérer la composition de diesters.

- 10 11. Procédé de fabrication d'une composition diesters selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir en phase gaz, en présence d'un catalyseur solide, les dinitriles avec de l'eau et un alcool.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le catalyseur est un catalyseur solide
15 acide.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le catalyseur est une alumine macroporeuse.

- 20 14. Procédé de fabrication d'une composition diesters selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir les dinitriles avec un composé basique pour obtenir des sels d'acides, à neutraliser ces sels avec un acide puis à estérifier les acides obtenus par réaction avec un alcool.

- 25 15. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9, comme solvant ou co-solvant.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/000370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C69/34 C07C67/22 C08K5/11

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 C08K

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, BEILSTEIN Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 801 263 A (HASEK ROBERT H ET AL) 30 July 1957 (1957-07-30) column 4; example 2	1,2,4-9
X	DE 29 50 100 A1 (BASF AG [DE]) 19 June 1981 (1981-06-19) page 7; example 2	1,3-9
X	MATSUDA, AKIO: "Cobalt carbonyl-catalyzed hydroesterification of butadiene with carbon monoxide and methanol" BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN , 46(2), 524-30 CODEN: BCSJAB; ISSN: 0009-2673, 1973, XP002407465 page 527; tables 6,7	1,2,4-9
	----- -/--	



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

19 July 2007

Date of mailing of the international search report

26/07/2007

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Duval, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2007/000370

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 055 875 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 14 July 1982 (1982-07-14) page 17; example 34 -----	1,2,4-9
A	MARKETTA U.-P. ET AL: "Liquid-Liquid Equilibria of Selected Dibasic Ester + Water + Solvent Ternary Systems" JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 41, 1996, pages 235-238, XP002407466 ISSN: 0021-9568 page 235 -----	1,15
A	US 3 567 749 A (NEUGEBAUER WALTER ET AL) 2 March 1971 (1971-03-02) column 4; example 1 -----	10,11,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2007/000370

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2801263	A	30-07-1957	NONE
DE 2950100	A1	19-06-1981	NONE
EP 0055875	A1	14-07-1982	AU 544588 B2 06-06-1985
		AU 7915982 A	15-07-1982
		CA 1177845 A1	13-11-1984
		DE 3175174 D1	25-09-1986
		JP 1823851 C	10-02-1994
		JP 5021902 B	25-03-1993
		JP 57134437 A	19-08-1982
US 3567749	A	02-03-1971	BE 685364 A 16-01-1967
		CH 475938 A	31-07-1969
		DE 1281446 B	31-10-1968
		GB 1112472 A	08-05-1968
		NL 6611312 A	13-02-1967

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/000370

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C07C69/34 C07C67/22 C08K5/11

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 C08K

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, BEILSTEIN Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 801 263 A (HASEK ROBERT H ET AL) 30 juillet 1957 (1957-07-30) colonne 4; exemple 2	1,2,4-9
X	DE 29 50 100 A1 (BASF AG [DE]) 19 juin 1981 (1981-06-19) page 7; exemple 2	1,3-9
X	MATSUDA, AKIO: "Cobalt carbonyl-catalyzed hydroesterification of butadiene with carbon monoxide and methanol" BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN , 46(2), 524-30 CODEN: BCSJAB; ISSN: 0009-2673, 1973, XP002407465 page 527; tableaux 6,7	1,2,4-9
	----- -/--	



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

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 juillet 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/07/2007

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

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

Fonctionnaire autorisé

Duval, Eric

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2007/000370

C(sulte). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 055 875 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]) 14 juillet 1982 (1982-07-14) page 17; exemple 34 -----	1,2,4-9
A	MARKETTA U.-P. ET AL: "Liquid-Liquid Equilibria of Selected Dibasic Ester + Water + Solvent Ternary Systems" JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 41, 1996, pages 235-238, XP002407466 ISSN: 0021-9568 page 235 -----	1,15
A	US 3 567 749 A (NEUGEBAUER WALTER ET AL) 2 mars 1971 (1971-03-02) colonne 4; exemple 1 -----	10,11,14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2007/000370

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2801263	A	30-07-1957	AUCUN	
DE 2950100	A1	19-06-1981	AUCUN	
EP 0055875	A1	14-07-1982	AU 544588 B2	06-06-1985
			AU 7915982 A	15-07-1982
			CA 1177845 A1	13-11-1984
			DE 3175174 D1	25-09-1986
			JP 1823851 C	10-02-1994
			JP 5021902 B	25-03-1993
			JP 57134437 A	19-08-1982
US 3567749	A	02-03-1971	BE 685364 A	16-01-1967
			CH 475938 A	31-07-1969
			DE 1281446 B	31-10-1968
			GB 1112472 A	08-05-1968
			NL 6611312 A	13-02-1967