

(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
4 septembre 2014 (04.09.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/132178 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 307/46 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2014/059210

(22) Date de dépôt international :
24 février 2014 (24.02.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
13 51811 28 février 2013 (28.02.2013) FR

(71) Déposants : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR). INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE (INPT) [FR/FR]; 6 allée Emile Monso, BP 34038, F-31029 Toulouse Cedex 4 (FR). INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE AGRONOMIQUE (INRA) [FR/FR]; 147 rue de l'Université, F-75338 Paris Cedex 7 (FR).

(72) Inventeurs : BERGEZ-LACOSTE, Manon; 37 rue Eugène d'Hautpoul, F-31400 Toulouse (FR). DE CARO, Pascale; 7 rue Pierre Jarre, F-31400 Toulouse (FR).

THIEBAUD-ROUX, Sophie; 23 rue du Geai, F-31240 L'union (FR). FABRE, Jean-François; 80 rue Achille Viadieu, F-31400 Toulouse (FR). MOULOUNGUI, Zéphirin; 10 rue Simone Henry, F-31200 Toulouse (FR). BALASTRE, Marc; 136 rue de Ménilmontant, F-75020 Paris (FR). MARION, Philippe; 140 route de Buye, F-69390 Vernaison (FR).

(74) Mandataire : LE COUPANEC, Pascale; Cabinet Nony, 3 rue de Penthievre, F-75008 Paris (FR).

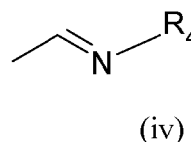
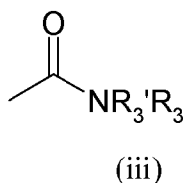
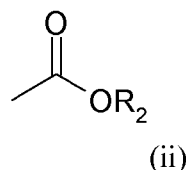
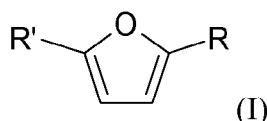
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP,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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : FURFURAL DERIVATIVES AS A VEHICLE

(54) Titre : DERIVES DU FURFURAL A TITRE DE VEHICULE



(57) Abstract : The present invention concerns the use of a furfural derivative of formula (I) in which R represents (i) a -CH=CR'-COR1 group, a group (ii), a group (iii), a group (iv) or a -CHO group and R' represents a hydrogen atom or a (C1-C4)alkyl group, as a chemical vehicle, as a solvent, co-solvent, coalescing agent, crystallisation inhibitor, plasticising agent, degreasing agent, etchant, cleaning agent or agent for increasing biological activity, and more particularly as a solvent. It also concerns phytosanitary formulations or resin-solubilising formulations comprising at least one such furfural derivative of formula (I).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)*

La présente invention a pour objet l'utilisation d'un dérivé de furfural de formule (I) dans laquelle R représente (i) un groupe $-\text{CH}=\text{CR}'_1-\text{COR}_1$, un groupe (ii), un groupe (iii), un groupe (iv) ou un groupe $-\text{CHO}$ et R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle, à titre de véhicule de produit chimique, à titre de solvant, de co-solvant, d'agent de coalescence, d'inhibiteur de cristallisation, d'agent plastifiant, d'agent de dégraissage, d'agent décapant, d'agent nettoyant ou d'agent d'augmentation de l'activité biologique, et plus particulièrement à titre de solvant. Elle concerne également des formulations phytosanitaires ou des formulations de solubilisation de résines comprenant au moins un tel dérivé de furfural de formule (I).

« Dérivés du furfural à titre de véhicule »

La présente invention a pour objet l'utilisation de dérivés du furfural à titre de véhicules de produits chimiques et/ou à titre de solvants, notamment dans des formulations phytosanitaires et/ou des formulations de solubilisation de résines.

5 L'industrie utilise de nombreux composés chimiques à titre de solvants, par exemple pour préparer des produits chimiques et des matériaux, pour formuler des composés chimiques, ou pour traiter des surfaces.

Ainsi, des solvants sont utilisés pour la formulation d'actifs phytosanitaires notamment sous forme de concentrés émulsionnables (Emulsifiable Concentrate "EC")
10 destinés à être dilués dans de l'eau par l'exploitant agricole, avant application sur un champ. De même des solvants sont utilisés pour la formulation d'actifs phytosanitaires notamment sous forme de microémulsions ("ME") ou d'émulsions dans l'eau (emulsion in water "EW") destinées à être dilués dans de l'eau par l'exploitant agricole, avant application sur un champ.

15 Des solvants, tels que par exemple l'acétone ou le dichlorométhane, sont également utilisés dans de nombreuses applications industrielles nécessitant l'élimination et/ou la solubilisation de résines. Des formulations de solubilisation de résines sont ainsi nécessaires pour le nettoyage du matériel d'application desdites résines (brosses, lingettes, gicleurs, ...) ou de stockage desdites résines (réservoirs, cuves, ...), ou encore pour
20 préparer des surfaces avant un traitement ultérieur (du type application de peinture ou d'adhésif par exemple), et améliorer ainsi notamment les propriétés d'adhérence sur ces surfaces.

Pour des raisons évidentes, l'industrie est en recherche constante de solvants permettant de varier ou d'optimiser les produits et procédés dans lesquels des solvants,
25 notamment des solvants polaires, sont à utiliser. Il existe notamment un besoin de composés de coût modeste, présentant des propriétés d'usage intéressantes. L'industrie a également besoin de composés d'origine naturelle présentant un profil toxicologique et/ou écologique perçu comme favorable, notamment une faible volatilité (faible VOC), une bio-accumulation la plus faible possible, une faible toxicité et/ou une faible dangerosité.

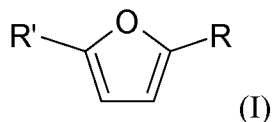
Il demeure donc un besoin pour de nouveaux véhicules de produits chimiques et/ou pour de nouveaux solvants, notamment dans des formulations phytosanitaires et/ou dans des formulations de solubilisation de résines.

La présente invention a précisément pour but de fournir de nouveaux véhicules
5 de produits chimiques et/ou de nouveaux solvants, particulièrement adaptés pour les applications phytosanitaires et/ou pour solubiliser des résines.

Les inventeurs ont trouvé, de manière inattendue, que certains dérivés du furfural présentent de bonnes propriétés à titre de véhicules de produits chimiques, notamment de produits phytosanitaires et/ou de résines, et répondent aux besoins en
10 matière de faible écotoxicité, de forte capacité de solubilisation et de faible volatilité.

Le document H.E. Hoydonckx, « Furfural and derivatives », Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007, passe en revue les propriétés physiques et chimiques du furfural ainsi que de certains de ses dérivés, ses sources ainsi que ses voies de production. Le furfural y est décrit en tant que tel comme convenant à titre de solvant.
15 En revanche, ce document est silencieux sur les capacités en tant que véhicule de produit chimique et/ou en tant que solvant de certains dérivés du furfural qui y sont décrits. En particulier, certains esters de l'acide furoïque y sont essentiellement proposés à titre d'intermédiaires de synthèse pour des principes actifs.

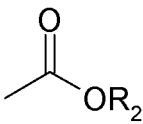
La présente invention a ainsi pour objet l'utilisation d'un dérivé de furfural de
20 formule (I)



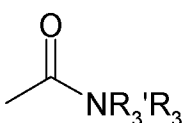
dans laquelle

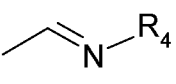
R représente

- (i) un groupe $-\text{CH}=\text{CR}'_1-\text{COR}_1$, dans lequel R_1 représente un atome d'hydrogène,
25 un groupe OH, un groupe $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ alcoxy, un groupe $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ alkyle ou un groupe $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ alcényle et dans lequel R'_1 représente un atome d'hydrogène, un groupe

(C₁-C₈)alkyle ou un groupe (C₁-C₈)alcényle, (ii) un groupe , dans lequel R₂ représente

- un groupe (C₁-C₁₀)alkyle ou un groupe (C₁-C₁₀)alcényle, lesdits groupes pouvant être interrompus par un atome d'oxygène, et pouvant être éventuellement substitués par un ou deux groupe(s) choisi(s) parmi un groupe hydroxyle, un groupe (C₁-C₄)alcoxy et un groupe phényle,
- un groupe (C₃-C₆)cycloalkyle, et
- un groupe phényle ou furfuryle,

- (iii) un groupe , dans lequel R₃ représente un groupe (C₁-C₁₀)alkyle, ledit groupe pouvant éventuellement être substitué par un ou deux groupe(s) hydroxyle ou représente un groupe (C₃-C₆)cycloalkyle et R₃' représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle pouvant également être substitué par un ou deux groupe(s) hydroxyle,

- (iv) un groupe , dans lequel R₄ représente un groupe (C₁-C₁₀)alkyle ou représente un groupe (C₃-C₆)cycloalkyle, ou

- (v) un groupe -CHO, et

R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, en particulier un groupe méthyle,

à titre de véhicule de produit chimique, à titre de solvant, de co-solvant, d'agent de coalescence, d'inhibiteur de cristallisation, d'agent plastifiant, d'agent de dégraissage, d'agent décapant, d'agent nettoyant ou d'agent d'augmentation de l'activité biologique, et plus particulièrement à titre de solvant.

A titre de composé de formule (I), il peut s'agir dans le cadre de la présente invention d'un mélange de composés de formule (I).

Par ailleurs sont également couverts par l'invention les composés obtenus par hydrogénation des dérivés de furfural de formule (I), ainsi que leur utilisation à titre de

véhicule de produit chimique, à titre de solvant, de co-solvant, d'agent de coalescence, d'inhibiteur de cristallisation, d'agent plastifiant, d'agent de dégraissage, d'agent décapant, d'agent nettoyant ou d'agent d'augmentation de l'activité biologique, et plus particulièrement à titre de solvant. Ces composés peuvent être obtenus en faisant subir aux
5 dérivés de furfural de formule (I) une réaction additionnelle d'hydrogénation, selon les techniques conventionnelles connues de l'homme du métier.

Par « véhicule de produit chimique » on entend, dans le cadre de la présente invention, un composé chimique capable de contenir, dissoudre, solubiliser et/ou
10 transporter une quantité importante d'un produit chimique donné, par exemple en vue de l'obtention d'un milieu homogène et non saturé ou bien en vue d'une élimination.

Lorsque le véhicule de produit actif est à l'état liquide on parle de manière générale d'un solvant.

Il est à noter que certains composés conformes à l'invention peuvent se trouver
15 à l'état solide à température ambiante. Ces composés particuliers restent toutefois performants pour les applications envisagées selon l'invention, notamment les applications à titre de solvant ou de co-solvant.

Suivant le domaine d'application visé, il peut être possible de mettre en œuvre ces composés sous forme liquide en appliquant une température supérieure à leur point de
20 fusion. Si le domaine d'application visé impose de se placer à une température inférieure à leur point de fusion, par exemple à température ambiante, il est alors possible d'associer ces composés à d'autres additifs ou solvants capables d'abaisser leur point de fusion. A titre d'exemple de tels additifs, on peut notamment citer les additifs abaissant le point d'écoulement (appelés « pour point depressant » en langue anglaise). La mise au point de
25 telles associations fait partie des connaissances générales de l'homme du métier.

Comme cela ressortira plus en détail ci-après, le ou les composé(s) chimique(s) véhiculé(s) par les composés de formule (I) selon l'invention peu(ven)t être d'une nature très variée. Il peut notamment s'agir d'un produit phytosanitaire ou encore d'une résine, en particulier d'une résine époxy, polyuréthane ou polyester.

Dans la présente demande le terme "solvant" est entendu dans un sens large, couvrant notamment les fonctions de co-solvant, d'inhibiteur de cristallisation, agent de

coalescence et de décapant. Le terme solvant peut notamment désigner un produit liquide à la température d'utilisation, de préférence de point de fusion inférieur ou égal à 40 °C, de préférence à 20 °C, pouvant contribuer à rendre liquide une matière solide, à rendre plus fluide un liquide visqueux ou à empêcher ou à retarder la solidification ou la cristallisation de matière dans un milieu liquide.

Par co-solvant, on entend que d'autres solvants peuvent lui être associés.

Comme cela apparaît également plus en détail dans la description qui va suivre, et notamment dans les exemples, ce sont les tests de solubilité qui reflètent la capacité d'un composé conforme à l'invention à être utilisé comme solvant.

L'utilisation à titre de solvant ou de co-solvant comprend notamment l'utilisation pour dissoudre un composé dans une formulation, dans un milieu réactionnel, l'utilisation pour solubiliser totalement ou partiellement un produit à éliminer (dégraissage, décapage) et/ou pour faciliter le décollage de films de matières. Le produit à éliminer peut notamment être une huile, des graisses, des cires, du pétrole, des résines, de la peinture, des graffitis, et plus particulièrement des résines, telles que des résines époxy, polyuréthane ou polyester. Un dérivé de furfural conforme à l'invention peut notamment être utilisé comme agent de traitement préalable facilitant la suppression de graffitis après leur apparition.

Par agent d'augmentation de l'activité biologique, on désigne un composé qui, en association avec une molécule présentant une activité biologique, va permettre d'augmenter l'activité biologique de ladite molécule (par exemple synergie).

L'invention a ainsi également pour objet l'utilisation d'un composé de formule (I) conforme à l'invention comme agent décapant, inhibiteur de cristallisation, agent nettoyant, agent de dégraissage, agent plastifiant, agent de coalescence ou agent d'augmentation de l'activité biologique.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un composé de formule (I) conforme à l'invention à titre de véhicule ou solvant d'un produit phytosanitaire ou à titre de véhicule ou solvant d'une résine, en particulier d'une résine époxy, d'une résine polyuréthane ou d'une résine polyester.

L'invention a également pour objet une formulation phytosanitaire comprenant au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention en association avec un produit phytosanitaire actif.

L'invention a enfin pour objet une formulation de solubilisation de résine comprenant au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

La sous-famille dans laquelle R est un groupe (i) correspond à des dérivés
5 furfurylidènecétones.

La sous-famille dans laquelle R est un groupe (ii) correspond à des dérivés furoates d'alkyles.

La sous-famille dans laquelle R est un groupe (iii) correspond à des amides dérivés du furfural.

10 La sous-famille dans laquelle R est un groupe (iv) correspond à des imines dérivées du furfural.

La sous-famille dans laquelle R est un groupe (v) correspond à du furfural substitué sur son cycle.

Selon la présente invention, les groupes "(C₁-C_p)alkyle" représentent des
15 groupes hydrocarbonés saturés, en chaîne droite ou ramifiée, comprenant de 1 à p atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple de 1 à 8 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbone (ils peuvent typiquement être représentés par la formule C_nH_{2n+1}, n étant un nombre entier représentant le nombre d'atomes de carbone).

20 On peut notamment citer, lorsqu'ils sont linéaires, les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle et décyle,. On peut notamment citer, lorsqu'ils sont ramifiés ou substitués par un ou plusieurs groupes alkyle, les groupes isopropyle, isobutyle, tert-butyle, sec-butyle, isopentyle, 2-méthylbutyle, sec-pentyle, isohexyle, sec-hexyle, 2-éthylbutyle, 3-méthylpentyle, isoheptyle, sec-heptyle,
25 3-méthylhexyle, 4-méthylhexyle, 1-éthylpentyle, 2-éthylpentyle, 3-éthylpentyle, isooctyle, et 3-méthylheptyle.

Par groupe « (C₁-C_p)alcényle », on entend un groupe hydrocarboné comportant de 1 à 2 insaturations, comprenant de 1 à p atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple de 1 à 8 atomes de carbone, et encore plus
30 préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer le groupe -CH₂-CH=CH₂ et -C(CH₃)=CH₂.

Par groupe "(C₃-C₆) cycloalkyle", on envisage plus particulièrement un groupe carbocyclique monocyclique ayant de 3 à 6 atomes de carbone, et de préférence 5 ou 6 atomes de carbone. On peut mentionner préférentiellement le groupe cyclopentyle ou cyclohexyle.

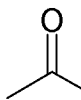
- 5 Par groupe « alcoxy » on entend un groupe –O-alkyle, le groupe alkyle étant tel que défini précédemment.

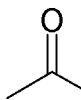
Selon un mode de réalisation particulier, le dérivé de furfural conforme à l'invention est un composé de formule (I) dans laquelle

10

R représente

- (i) un groupe –CH=CH-COR₁, dans lequel R₁ représente un groupe (C₁-C₆)alcoxy ou un groupe (C₁-C₆)alkyle,

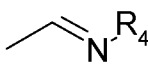


- (ii) un groupe , dans lequel R₂ représente un groupe (C₁-C₆)alkyle, pouvant être substitué par un groupe phényle ou un groupe hydroxyle,

15



- (iii) un groupe , dans lequel R₃ représente un groupe (C₁-C₈)alkyle et R₃' représente un atome d'hydrogène,

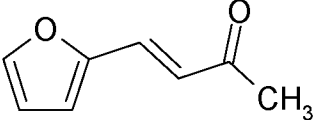
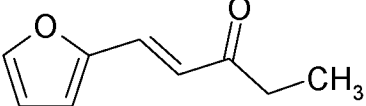
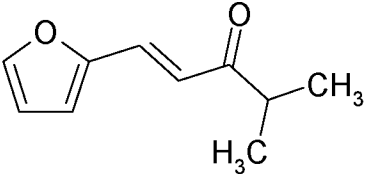
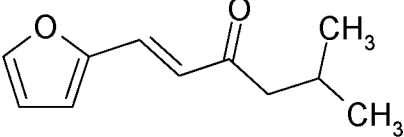
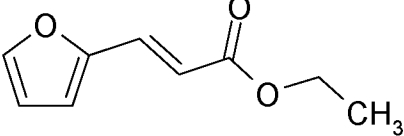
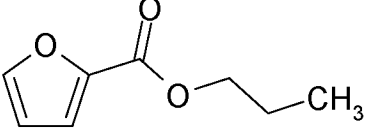
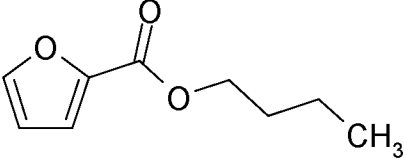
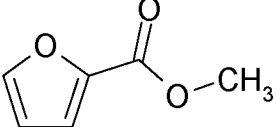
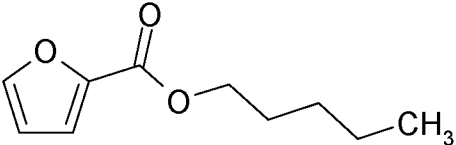
- (iv) un groupe , dans lequel R₄ représente un groupe (C₁-C₈)alkyle, ou
- (v) un groupe –CHO, et

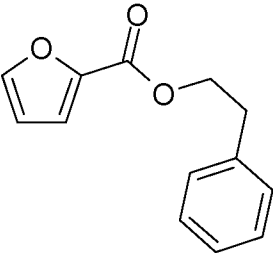
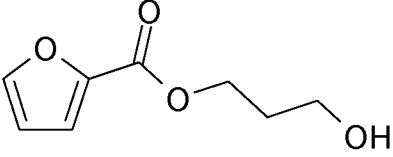
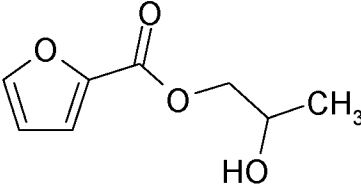
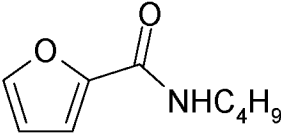
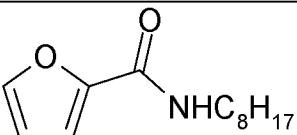
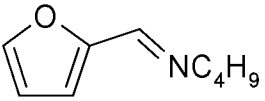
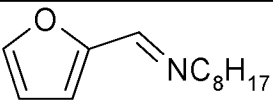
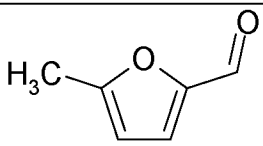
20

R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

Parmi les composés de formule (I) on peut notamment citer les dérivés suivants, rassemblés dans le tableau I.

Tableau 1

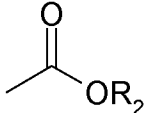
Composé numéro	Sous-famille	Formule
(1)	(i)	
(2)	(i)	
(3)	(i)	
(4)	(i)	
(5)	(i)	
(6)	(ii)	
(7)	(ii)	
(8)	(ii)	
(9)	(ii)	

(10)	(ii)	
(11)	(ii)	
(12)	(ii)	
(13)	(iii)	
(14)	(iii)	
(15)	(iv)	
(16)	(iv)	
(17)	(v)	

Selon encore un autre mode de réalisation, le dérivé de furfural conforme à l'invention est un composé de formule (I) dans laquelle

R représente

- 5 - (i) un groupe $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COR}_1$, dans lequel R_1 représente un groupe (C_1-C_6) alkyle, ou un groupe (C_1-C_4) alcoxy,

- (ii) un groupe , dans lequel R₂ représente un groupe (C₁-C₆)alkyle pouvant être substitué par un groupe phényle ou un groupe hydroxyle, ou
- (v) un groupe -CHO, et
- R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

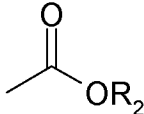
5

Selon encore un autre mode de réalisation, le dérivé de furfural conforme à l'invention est un composé de formule (I) dans laquelle

R représente

- (i) un groupe -CH=CH-COR₁, dans lequel R₁ représente un groupe (C₁-C₆)alkyle, ou un groupe (C₁-C₄)alcoxy, ou

10

- (ii) un groupe , dans lequel R₂ représente un groupe (C₁-C₆)alkyle pouvant être substitué par un groupe phényle ou un groupe hydroxyle, et
- R' représente un atome d'hydrogène.

15

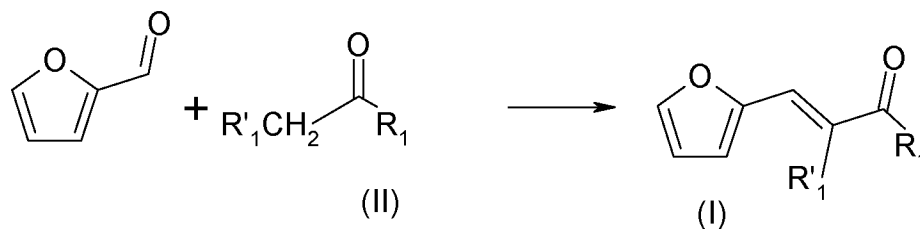
Certains composés de formule (I) sont connus et disponibles dans le commerce. Par exemple, le composé (17) est disponible dans le commerce auprès de la société Sigma Aldrich.

En fait, la majorité des dérivés considérés dans le cadre de la présente invention peuvent être obtenus à partir dudit furfural selon des procédés décrits ci-après. A ce titre il est à noter que le furfural présente l'intérêt d'être accessible *via* la biomasse, en particulier le maïs et la bagasse ou résidu fibreux de canne à sucre passée par le moulin pour extraction du suc.

20

En tout état de cause, les composés de formule (I)(i), à savoir les dérivés furfurylidènecétones, pour lesquels R₁ est un atome d'hydrogène, un groupe (C₁-C₁₀)alkyle ou un groupe (C₁-C₁₀)alcène peuvent être préparés selon le schéma 1 suivant.

25

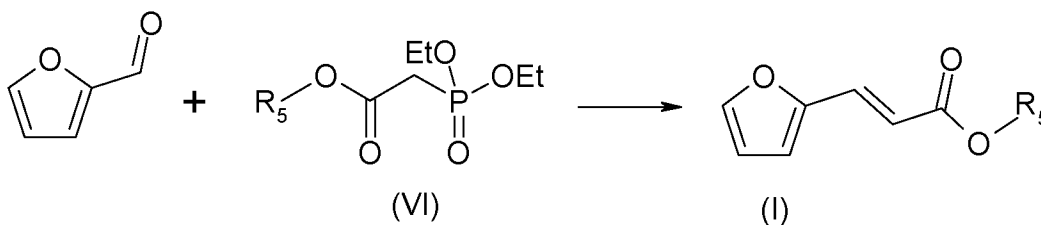
Schéma 1

Selon ce schéma 1, on peut faire réagir du furfural avec une cétone de formule (II), dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_{10}) alkyle ou un groupe (C_1-C_{10}) alcényle et R'_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_8) alkyle, en présence de soude. Le composé de formule (II) peut en particulier être l'acétone, la butanone ou encore le citronellal. Le mélange réactionnel peut être laissé à température ambiante ou chauffé par exemple à une température comprise entre 30 °C et la température d'ébullition de la cétone utilisée, typiquement à 60 °C, par exemple pendant une période comprise entre 30 min et 4 heures, typiquement 2 heures.

Le mélange peut ensuite être ramené à un pH compris entre 6 et 2, typiquement à pH=4, par exemple à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique.

Le mélange réactionnel peut ensuite être décanté, la phase organique lavée avec par exemple de l'eau distillée et la phase aqueuse extraite par exemple avec de l'acétate d'éthyle.

Les composés de formule (I)(i), à savoir les dérivés furfurylidènecétones, pour lesquels R_1 est un groupe (C_1-C_{10}) alcoxy peuvent être préparés selon le schéma 2 suivant.

Schéma 2

Selon ce schéma 2, on peut faire réagir du furfural avec un phosphonoester de formule (VI), dans laquelle R_5 est un groupe (C_1-C_{10}) alkyle en présence d'une base pouvant être l'hydroxyde de barium et dans un solvant pouvant être le 1,4-dioxane additionné à de l'eau. Le mélange réactionnel peut être laissé à température ambiante ou chauffé, par exemple à une température comprise entre 40 °C et 80 °C, typiquement 70 °C, pendant une période comprise entre 30 min et 3 heures, typiquement 2 heures.

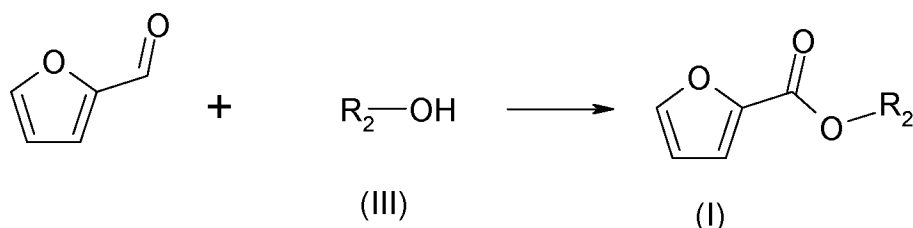
Le mélange réactionnel peut ensuite être filtré, le gâteau lavé avec par exemple du 1,4-dioxane.

Lorsque R_1 est un groupe OH, le composé est obtenu par hydrolyse du composé, dont la synthèse est décrite dans le schéma 2 ci-dessus.

5

Les composés de formule (I)(ii) peuvent être préparés selon le schéma 3 suivant.

Schéma 3



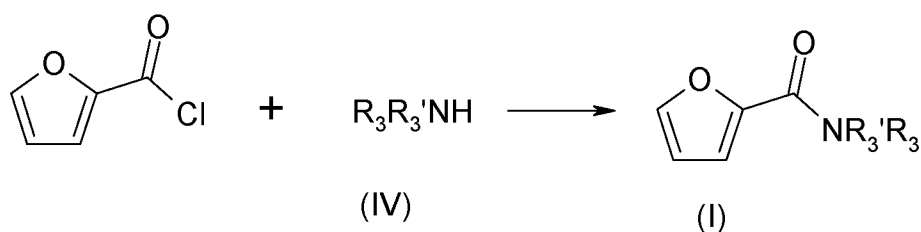
10

Selon ce schéma 3, on peut faire réagir du furfural avec un alcool de formule (III), dans laquelle R_2 est tel que défini précédemment, en présence d'un oxydant pouvant être choisi parmi le t-butyl hydroperoxide (TBHP) ou de l'eau oxygénée. On peut laisser agir à reflux pendant 12 à 72 heures, par exemple pendant 20 heures. Le mélange peut ensuite être ramené à un pH compris entre 8 et 6, typiquement à pH=7 à l'aide d'une solution saturée de sulfite de sodium.

15

Les composés de formule (I)(iii) peuvent être préparés selon le schéma 4 suivant.

Schéma 4



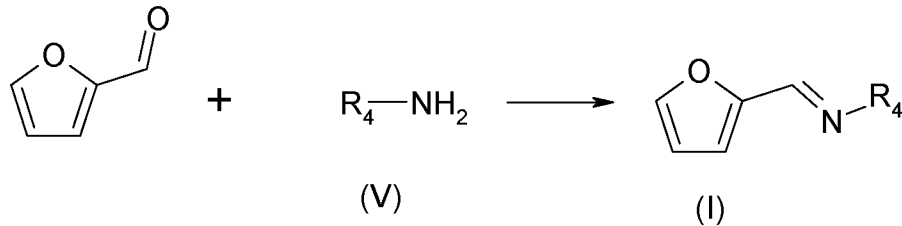
20

Selon ce schéma 4, on peut faire réagir une amine de formule (IV) dans laquelle R_3 et R_3' sont tels que définis précédemment avec du chlorure de 2-furoyle, dans un solvant tel que le dichlorométhane ou le toluène ou sans ajout de solvant, pendant une période pouvant être comprise entre 10 minutes et 2 heures, typiquement 30 minutes.

25

Les composés de formule (I)(iv) peuvent être préparés selon le schéma 5 suivant.

Schéma 5



5 Selon ce schéma 5, on peut faire réagir une amine de formule (V) dans lequel R_4 est tel que défini précédemment avec du furfural, en présence d'un agent desséchant par exemple du sulfate de magnésium, dans un solvant tel que le toluène, pendant une période pouvant être comprise entre 1 et 2 heures, typiquement 1 heure.

10 Le composé conforme à l'invention de formule (I), peut notamment être utilisé comme solvant, co-solvant, agent décapant, inhibiteur de cristallisation, agent de coalescence.

Le composé conforme à l'invention, de formule (I), peut notamment être utilisé, pour les fonctions indiquées ci-dessus ou pour d'autres, dans une formulation
15 phytosanitaire, dans une formulation de nettoyage, dans une formulation de décapage, dans une formulation de dégraissage, dans une formulation de lubrifiants, dans une formulation de nettoyage ou de dégraissage textiles, dans une formulation de revêtement, par exemple dans une formulation de peinture, dans une formulation de pigments ou encre, dans une formulation plastique, dans une formulation de solubilisation de résines, notamment des
20 résines PVDF (poudre de fluorure de polyvinylidène), des résines époxy, polyuréthane ou polyester, dans une formulation de nettoyage des "photorésines" ou encore dans une formulation de nettoyage d'écrans, notamment d'écrans à cristaux liquides (LCD).

Le composé peut par exemple être utilisé à titre d'agent de coalescence dans
25 une formulation de peinture aqueuse. Il peut être utilisé comme solvant dans une formulation de peinture non aqueuse.

Le composé peut notamment être utilisé comme agent de dégraissage sur des surfaces métalliques, par exemple des surfaces d'outils, d'objets manufacturés, de tôles, de moules, notamment en acier ou en aluminium ou en alliages de ces métaux.

Le composé peut notamment être utilisé comme solvant de nettoyage sur des surfaces dures ou des surfaces textiles. Il peut être utilisé pour le nettoyage des sites industriels, par exemple des sites d'exploitation de pétrole ou de gaz, par exemple des plateformes pétrolières en mer ou non.

5 Le composé peut notamment être utilisé comme solvant de décapage de peinture ou de résines, sur des surfaces d'outils, par exemple des moules de fonderie, sur des surfaces des sites industriels (sols, cloisons etc. .).

Le composé peut notamment être utilisé comme solvant de résines, par exemple dans l'industrie du revêtement de câbles ou dans l'industrie électronique,
10 notamment comme solvant du PVDF.

Le composé peut notamment être utilisé comme solvant de nettoyage et/ou de décapage dans l'industrie électronique. Il peut notamment être utilisé dans des batteries au lithium. Il peut notamment être utilisé sur des résines photorésistantes, des polymères, des cires, des graisses, des huiles.

15 Le composé peut notamment être utilisé pour le nettoyage d'encres, par exemple lors de la production d'encres ou lors de l'utilisation d'encre en impression.

Le composé peut notamment être utile comme solvant de nettoyage ou de décapage d'outils d'impression.

Le composé peut notamment être utilisé pour le blanchiment du papier.

20 Le composé peut notamment être utilisé pour le nettoyage de tamis ou d'autres outils mis en œuvre dans des procédés de fabrication et/ou de recyclage de papier.

Le composé peut notamment être utilisé pour le nettoyage de bitumes ou de sables bitumineux ("tar sand" en anglais), par exemple sur les substrats revêtus, sur les outils utilisés pour appliquer ces matières, sur des vêtements souillés, sur des véhicules
25 souillés.

Le composé peut notamment être utilisé pour le nettoyage d'engins volants comme des avions, des hélicoptères, des navettes spatiales.

Le composé peut notamment être utilisé comme agent plastifiant dans des formulations de polymères thermoplastiques.

30 Les formulations de nettoyage et/ou de dégraissage peuvent notamment être des formulations pour les soins ménagers, opérés dans les foyers ou dans les domaines publics (hôtels, bureaux, usines....). Il peut s'agir de formulation pour le nettoyage des

surfaces dures comme les sols, les surfaces d'ameublement et d'équipement des cuisines et salles de bain, la vaisselle. Ces formulations peuvent également être utilisées dans la sphère industrielle pour dégraisser des produits manufacturés et/ou les nettoyer.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le composé de formule (I) peut ainsi être utilisé comme solvant ou co-solvant dans une formulation de solubilisation de résines, en particulier de résines époxy, de résines polyester et/ou de résines polyuréthanes.

10 Selon un mode de réalisation, le composé conforme à l'invention peut notamment être utilisé comme solvant ou co-solvant dans une formulation de solubilisation de résines époxy.

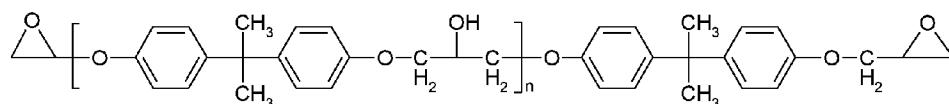
Les résines époxy sont bien connues de l'homme du métier.

15 Il existe deux grandes catégories de résines époxy : les résines époxy de type glycidyle, et les résines époxy de type non glycidyle. Les résines époxy de type glycidyle sont elles-mêmes classées en glycidyle éther, glycidyle ester et glycidyle aminé. Les résines époxy non glycidyle sont de type aliphatique ou cycloaliphatique.

Les résines époxy glycidyle sont préparées par une réaction de condensation du composé dihydroxy approprié avec un diacide ou une diamine et avec de l'épichlorhydrine.

20 Les résine époxy non glycidyle sont formées par peroxydation des doubles liaisons oléfiniques d'un polymère.

Parmi les éthers époxy glycidyle, le diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) représenté ci-dessous est le plus couramment utilisé.

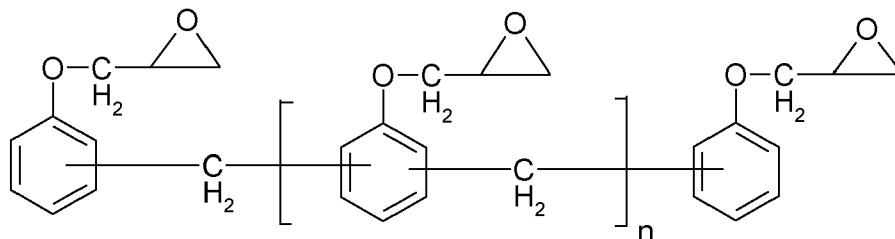


25 Les résines à base de DGEBA ont d'excellentes propriétés électriques, un faible retrait, une bonne adhérence sur de nombreux métaux et une bonne résistance à l'humidité, une bonne résistance thermique et aux chocs mécaniques.

Les propriétés des résines DGEBA dépendent de la valeur de n, qui est le degré de polymérisation, qui lui-même dépend de la stœchiométrie de la réaction de synthèse. En
30 règle générale, n varie de 0 à 25.

Parmi les éthers époxy glycidyle, on peut également citer le triglycidyl p-aminophénol éther (TGPA).

Les résines époxy Novolac (dont la formule est représentée ci-dessous) sont des glycidyléthers de résines phénoliques novolaques. Elles sont obtenues par réaction du phénol avec le formaldéhyde en présence d'un catalyseur acide pour produire une résine phénolique novolaque, suivie d'une réaction avec l'épichlorhydrine en présence d'hydroxyde de sodium comme catalyseur.



Les résines époxy Novolac contiennent généralement plusieurs groupes époxyde. Les multiples groupes époxyde permettent de réaliser des résines de haute densité de réticulation. Les résines époxy Novolac sont largement utilisées pour formuler des composés moulés pour la microélectronique en raison de leur résistance supérieure à une température élevée, de leur excellente aptitude au moulage, et de leurs propriétés supérieures mécaniques, électriques, de résistance à la chaleur et à l'humidité.

Les composés conformes à l'invention sont utilisables pour solubiliser une grande variété de résines époxy, par exemples les résines époxy Novolac, le bisphénol A diglycidyl éther (DGEBA), le bisphénol F diglycidyl éther (DGEBF), le tétraglycidyl méthylène dianiline, le pentaérythritol tétraglycidyl éther, le tétrabromo bisphénol A diglycidyl éther, ou les hydroquinone diglycidyl éther, l'éthylène glycol diglycidyl éther, le propylène glycol diglycidyl éther, le butylène glycol diglycidyl éther, le néopentyl glycol diglycidyl éther, le 1,4-butanediol diglycidyl éther, le 1,6-hexanediol diglycidyl éther, le cyclohexanediméthanol diglycidyl éther, le polyéthylène glycol diglycidyl éther, le polypropylène glycol diglycidyl éther, le polytétraméthylène glycol diglycidyl éther, le résorcinol diglycidyl éther, le néopentylglycol diglycidyl éther, le bisphénol A polyéthylène glycol diglycidyl éther, le bisphénol A polypropylèneglycol diglycidyl éther, le diglycidyl ester d'acide téréphtalique, le poly(glycidyle-acrylate), le poly(glycidyle-méthacrylate); et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, les résines époxy sont choisies parmi le DGEBA, le DGEBF, le TGPA et les résines Novolac.

A titre illustratif, on peut notamment citer les résines époxy DGEBA DER 331, DER 333, DER 334, DER 337, DER 338, les résines DGEBF DER 354
5 et les résines Novolac DEN 425, DEN 427, DEN 428, DEN 430, DEN 431, DEN 432 commercialisées par DOW CHEMICAL.

A titre illustratif, le TGPA est disponible auprès de la société Sigma Aldrich.

Selon un autre mode de réalisation, le composé conforme à l'invention peut
10 notamment être utilisé comme solvant ou co-solvant dans une formulation de solubilisation de résines polyester.

Les résines polyester sont bien connues de l'homme du métier.

Elles sont obtenues par réaction de polymérisation par condensation à partir de diols tels que le propylène glycol ou le bisphénol A et d'acides insaturés ou leurs
15 anhydrides tels que l'acide fumarique ou l'anhydride maléique ensemble avec des acides saturés ou leurs anhydrides, par exemple l'acide isophtalique, l'acide orthophtalique ou l'anhydride phtalique. Le monomère de réticulation peut être le styrène par exemple.

De nombreuses résines polyester thermodurcissables sont disponibles dans le commerce par exemple sous la dénomination commerciale de Alpolit, Ampal, Atlac,
20 Beetle, Cellobond, Crystic, Gabraster, Grilesta, Hetron, Legupren, Leguval, Norsodyne, Palatal, Sirester, Stypol, Synolite, Synres, Ukapron, Vestopal, Ugikapon.

Les composés conformes à l'invention sont utilisables pour solubiliser une grande variété de résines polyester, notamment celles listées ci-dessus, et en particulier celles disponibles sous la dénomination commerciale Palatal, qui contiennent comme
25 monomères de l'acide isophtalique ou de l'acide orthophtalique, de l'anhydride maléique et des glycols dissous dans du styrène.

A titre illustratif, on peut notamment citer les résines polyester Palatal A400-01, A400-03, A400-04, A400-06, A400-07 et A400-08 commercialisées par DSM.

Selon un autre mode de réalisation, le composé conforme à l'invention peut notamment être utilisé comme solvant ou co-solvant dans une formulation de solubilisation de résines polyuréthane.

Les résines polyuréthane sont bien connues de l'homme du métier.

5 A titre illustratif, on peut notamment citer les résines diisocyanate Suprasec 2982 commercialisées par Huntsman.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le composé de formule (I) peut ainsi être utilisé dans des formulations phytosanitaires comprenant un
10 produit actif solide.

La formulation phytosanitaire est généralement une formulation phytosanitaire concentrée comprenant un produit actif.

L'agriculture utilise de nombreuses matières actives (ou produits actifs) telles que des fertilisants ou des pesticides, par exemple des insecticides, herbicides ou
15 fongicides. On parle de produits phytosanitaires actifs (ou de matière active). Les produits phytosanitaires actifs sont généralement produits sous forme pure ou très concentrée. Ils doivent être utilisés sur les exploitations agricoles à de faibles concentrations ou utilisés pour traiter les produits agricoles après récolte. A cette fin, ils sont généralement formulés avec d'autres ingrédients afin de permettre une dilution aisée par l'exploitant agricole. On
20 parle de formulations phytosanitaires. La dilution opérée par l'exploitant agricole est généralement réalisée par mélange de la formulation phytosanitaire avec de l'eau.

Ainsi les formulations phytosanitaires doivent permettre une dilution aisée par l'exploitant agricole, afin d'obtenir un produit dans lequel le produit phytosanitaire est correctement dispersé, par exemple sous forme de solution, d'émulsion, de suspension, ou
25 de suspo-émulsion. Les formulations phytosanitaires permettent ainsi le transport d'un produit phytosanitaire sous forme relativement concentrée, un conditionnement aisé et/ou une manipulation aisée pour l'utilisateur final. Différents types de formulations phytosanitaires peuvent être utilisés selon les différents produits phytosanitaires. On cite par exemple les concentrés émulsionnables (Emulsifiable Concentrate "EC"), les
30 émulsions concentrées (Emulsion in water "EW"), les microémulsions ("ME"), les poudres mouillables (Wettable Powders "WP"), les granulés dispersables dans l'eau (Water Dispersible Granules, "WDG"). Les formulations qu'il est possible d'utiliser dépendent de

la forme physique du produit phytosanitaire (par exemple solide ou liquide), et de ses propriétés physico-chimiques en présence d'autres composés comme l'eau ou les solvants.

Après dilution par l'exploitant agricole, par exemple par mélange avec de l'eau, le produit phytosanitaire peut se trouver sous différentes formes physiques : solution, dispersion de particules solides, dispersion de gouttelettes du produit, gouttelettes de solvant dans lequel le produit est dissous... Les formulations phytosanitaires comprennent généralement des composés permettant d'obtenir ces formes physiques. Il peut par exemple s'agir de tensioactifs, de solvants, de supports minéraux, et/ou de dispersants. Bien souvent ces composés n'ont pas un caractère actif, mais un caractère d'ingrédient d'aide à la formulation. Les formulations phytosanitaires peuvent notamment être sous forme liquide ou sous forme solide.

Afin de préparer des formulations phytosanitaires de produits phytosanitaires actifs solides, il est connu de solubiliser le produit dans un solvant. La formulation phytosanitaire comprend ainsi une solution du produit dans le solvant. La formulation peut être sous forme solide, par exemple sous forme de poudre mouillable (WP) où la solution imbibé un support inorganique, par exemple du kaolin et/ou de la silice. La formulation peut alternativement être sous forme liquide, par exemple sous forme de concentré émulsionnable (EC) présentant une seule phase liquide limpide comprenant le solvant et le produit en solution, pouvant former une émulsion par ajout d'eau, sans agitation ou avec une faible agitation. Elle peut aussi être sous forme d'une émulsion concentrée (EW), dont la phase dispersée dans l'eau comprend le solvant et le produit en solution dans le solvant. Elle peut aussi être sous forme d'une microémulsion (ME), limpide, dont la phase dispersée dans l'eau comprend le solvant et le produit en solution dans le solvant, de concentré soluble (SL) présentant une seule phase liquide comprenant le solvant et le produit en solution, pouvant former une solution par ajout d'eau ou de suspo-émulsion (SE), contenant au moins deux phases en dispersion, une solide et une liquide.

Pour certains actifs phytosanitaires, il est difficile de réaliser des formulations concentrées, faciles à diluer pour l'exploitant agricole, stables, et sans inconvénients (avérés ou perçus) substantiels en matière de sécurité, de toxicité et/ou d'écotoxicité. Pour certains actifs, il est difficile de formuler à des concentrations relativement élevées, avec une stabilité suffisante. En particulier il est nécessaire d'éviter l'apparition de cristaux en particulier à basse température et/ou lors de la dilution et/ou lors du stockage de la

composition diluée. Les cristaux peuvent avoir des effets négatifs, notamment boucher les filtres des dispositifs utilisés pour répandre la composition diluée, boucher les dispositifs de pulvérisation, diminuer la quantité de formulation distribuée sur le champ, créer des problèmes inutiles de filières de déchets pour éliminer les cristaux, et/ou provoquer une mauvaise répartition du produit actif sur le champ agricole.

Par exemple le tébuconazole est un fongicide particulièrement efficace, et d'utilisation répandue, pour la culture du soja notamment, qui montre souvent ce type de comportement.

Les formulations comprenant au moins un solvant de la présente invention présentent notamment :

- une solubilisation de quantités importantes d'actifs,
- une absence de cristallisation, même à des conditions exigeantes, et/ou
- une bonne activité biologique pouvant être due à une bonne solvation.

La formulation phytosanitaire peut en outre être une formulation phytosanitaire concentrée comprenant :

- a) un produit phytosanitaire actif,
- b) le composé de formule (I) selon la présente invention,
- c) éventuellement au moins un co-solvant ou un autre solvant,
- d) éventuellement au moins un agent tensioactif, et
- e) éventuellement de l'eau.

Des produits phytosanitaires actifs, notamment des produits solides et non solubles dans l'eau sont connus de l'homme du métier. Le produit phytosanitaire actif peut notamment être un herbicide, un insecticide, un acaricide, un fongicide, ou un agent d'élimination des rongeurs ("rodenticide" en anglais) par exemple un raticide.

Comme exemples d'insecticides et acaricides convenant à l'invention, on peut citer ceux qui appartiennent aux familles:

- des organo-halogénés ou chlorés tels que par exemple le D.D.T. (dichloro diphényl trichloro-éthane), le lindane (isomère gamma de l'hexachloro-cyclohexane), le chlordane (octachlorotétrahydro méthano indène), le toxaphène ;
- des carbinols tels que par exemple le dicofol (dichlorophényl trichloroéthanol) ;

- des organophosphorés tels que par exemple le bromophos (4-bromo-2,5-dichloro-phenoxy)-dimethoxy-thioxo-phosphorane), le diazinon (O,O-diéthyl-O-(2-isopropyl-6-méthyl-pyrimidin-4-yl)phosphorothioate), le fénitrothion (O,O-diméthyl-O-nitro-4-m-tolylphosphorothioate), le malathion (S-1,2-bis(éthoxycarbonyl)éthyl-O,O-diméthyl-phosphorodithioate), le parathion (O,O-diéthyl-O-nitro-4-phénylphosphorothioate), le trichlorfon (diméthyl-2,2,2-trichloro-1-hydroxy-éthylphosphonate), le diméthoate (O,O-diméthyl-S-méthylcarbamoylméthylphosphorodithioate) ;

10 - des sulfones et sulfonates tels que par exemple le tétradifon (tétrachloro diphénylsulfone) ;

- des carbamates tels que par exemple le carbaryl (N-méthylcarbamate de naphthyle), le méthomyl (N-méthylcarbamate de (méthylthio éthylidène amine)) ;

- des benzoylurées tel que par exemple le diflubenzuron (difluoro benzoyl chlorophénylurée) ;

15 - les pyrethrinoïdes de synthèse ;

- les acaricides tels que par exemple le cyhéxatin (tricyclohexylhydroxystannane).

Les fongicides susceptibles d'être mis en œuvre dans l'invention peuvent par exemple être choisis parmi :

20 - les carbamates comme par exemple le bénomyl (butylcarbamoyl benzimidazolyl carbamate de méthyle), le carbendazime (benzimidazolyl carbamate de méthyle), le zirame (diméthyl dithiocarbamate de zinc), le zinèbe (éthylène-bis dithiocarbamate de zinc), le manèbe (éthylène-bis dithiocarbamate de manganèse), le mancozèbe (éthylène-bis dithiocarbamate de zinc et de manganèse), le thirame (disulfure de bis diméthyl-thiocarbamoyle) ;

- les dérivés du benzène comme par exemple le PCNB (pentachloronitrobenzène) ;

- les dérivés du phénol comme par exemple le dinocap (crotonate de (méthylhptyl)dinitrophényl) ;

30 - les quinones comme par exemple le dithianon (dioxodihydro naphtho dithiine dicarbonitrile) ;

- les dicarboximides comme par exemple le captane (trichlorométhylthio

tétrahydroisoindolinedione), le folpel (trichlorométhylthio isoindolinedione), l'iprodione (dichlorophényl isopropyl carbamoyl dichlorophényl-hydantoïne) ;

- les amines et amides comme par exemple le bénodanil (iodobenzanilide), le métalaxyl (diméthylphényl méthoxyacétyl alalinate de méthyle) ;

5 - les diazines comme par exemple le pyrazophos (thiophosphate d'éthyle et d'éthoxycarbonyl méthyl pyrazolo pyrimidine), le fénarimol (chlorophényl chlorophényl pyrimidine méthanol) ;

- les sulfamides et dérivés soufrés comme par exemple le dichlofluanide (dichloro fluoro méthylthiodiméthyl phényl sulfamide) ;

10 - les guanidines comme par exemple la doguadine dodécylguanidine (acétate de docécylguanidine) ;

- les hétérocycles comme par exemple l'étridiazole (éthoxy trichlorométhyl thiadiazole), le triadiméfon (chlorophénoxy diméthyltriazol butanone) ;

- les monoéthyl phosphites métalliques comme par exemple le phoséthyl-AI
15 (tris-O-éthylphosphonate d'aluminium) ;

- les organostanniques comme par exemple le fentine-acétate (triphényl étain).

A titre de substances chimiques présentant des propriétés herbicides, on peut faire appel à ceux qui se retrouvent dans les formules chimiques suivantes :

- les composés phénoliques tels que, par exemple, le dinosèbe
20 (dinitrobutylphénol) ;

- les carbamates tels que, par exemple, le phenmédiphame 10 (tolylcarbamoyloxyphényl carbamate de méthyle) ;

- les urées substituées tels que, par exemple, le néburon (butyl dichlorophényl méthyl urée), le diuron (dichlorophényl diméthyl urée), le linuron (dichlorophényl
25 méthoxyméthyl urée) ;

- les diazines tels que, par exemple, le bromacil (bromobutyl méthyl uracile), le chloridazone (phénylamino chloropyridazone),

- les triazines tels que, par exemple, la simazine (chloro bis-éthylamino s-triazine), l'atrazine (chloroéthylamino isopropylamino-s-triazine), la terbuthylazine
30 (chloroéthylamino butylamino s-triazine), le terbuméton (tert-butylamino éthylamino méthoxy triazine), le prométryne (méthylthio bis isopropylamino s-triazine), l'amétryne (méthylthio éthylamino isopropylamino s-triazine), la métribuzine (méthylthio butylamino

triazine-one), la cyanazine (chloro éthylamino s-triazineylaminométhyl-propionitrile) ;

- les amides tels que, par exemple, le napropamide (naphtoxydiéthyl propionamide), le propachlore- (isopropyl chloroacétanilide) ;

- les ammoniums quaternaires ;

5 - les benzonitriles ;

- les toluidines tels que, par exemple, l'éthalfuraline (dinitro-éthylméthyl propényl trifluoro méthylaniline), l'oryzalin (dinitrodipropyl sulphanil-amide) ;

- les triazoles ;

10 - les dérivés divers tels que, par exemple, le bénazoline (acide chloro oxo benzothiazoline acétique), le diméfuron (chloro oxo tert-butyl oxadiazoline phényl diméthyl urée), le bromophénoxime (dibromo hydroxy dinitro phényl benzaldoxime), le pyridate (chlorophénylpyridazinylcarbothiolate octyle).

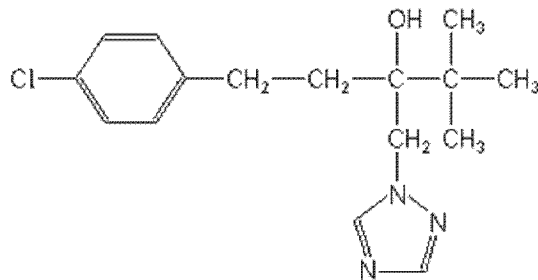
Comme autres exemples de biocides pouvant être utilisés selon l'invention on peut citer les nématicides, les molluscicides etc.. Il est possible de mettre en œuvre une ou
15 plusieurs matières actives appartenant à la même classe de biocides ou à une classe différente.

A titre d'exemples non limitatifs de matières actives convenables, on peut citer entre autres l'Amétryne, le Diuron, le Linuron, le Chlortoluron, l'Isoproturon, le
20 Nicosulfuron, le Metamitron, le Diazinon, l'Aclonifen, l'Atrazine, le Chlorothalonil, le Bromoxynil, le Bromoxynil heptanoate, le Bromoxynil octanoate, le Mancozeb, la Manèbe, le Zineb, la Phenmédipham, le Propanyl, la série des phénoxyphénoxy, la série des hétéroaryloxyphénoxy, le CMPP, le MCPA, le 2,4-D, la Simazine, les produits actifs de la série des imidazolinones, la famille des organophosphorés, avec notamment
25 l'Azinphos-éthyl, l'Azinphos-méthyl, l'Alachlore, le Chlorpyriphos, le Diclofop-méthyl, le Fénoxaprop-p-éthyl, le Méthoxychlore, la Cyperméthrine, le Fenoxycarbe, le cymoxanil, le chlorothalonil, les insecticides neonicotinoïdes, la famille des fongicides triazoles tels que l'azaconazole, bromuconazole, cyproconazole, difenoconazole, diniconazole, epoxyconazole, fenbuconazole, flusilazole, myclobutanyl, tébuconazole, triadimefon,
30 triadimenol, des strobilurines telles que la pyraclostrobine, la picoxystrobine, l'azoxystrobine, la famoxadone, le kresoxym-méthyl et la trifloxystrobine, les solfonylurées telles que le bensulfuron-méthyl, le chlorimuron-éthyl, le chlorsulfuron, le

metsulfuron-methyl, le nicosulfuron, le sulfomethuron-methyl, le triasulfuron, le tribenuron-methyl, le trifluralin et l'imidaclopride.

On choisi parmi cette liste les produits non-hydrosolubles.

5 Le produit phytosanitaire actif peut en particulier être choisi parmi les azoles, de préférence les triazoles, de préférence le tébuconazole. Le tébuconazole est la dénomination usuelle d'un composé connu de l'homme du métier, dont la formule est la suivante:



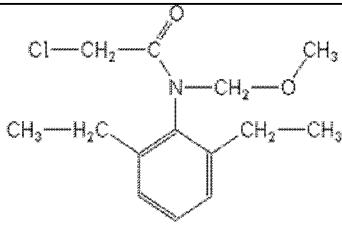
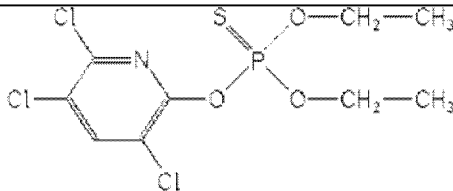
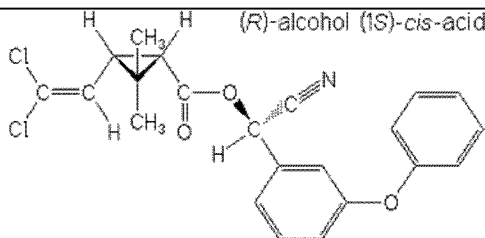
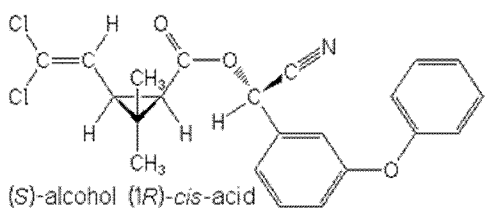
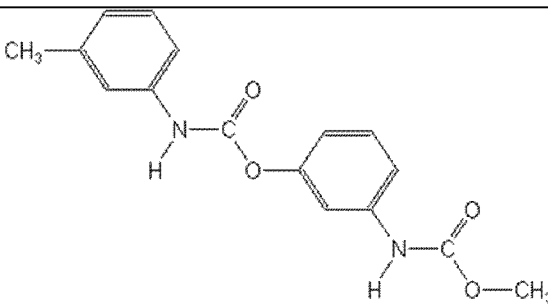
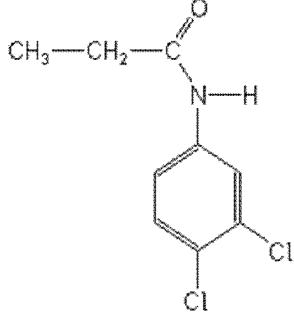
10 Le tébuconazole est un produit phytosanitaire solide.

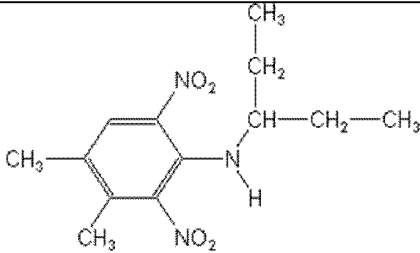
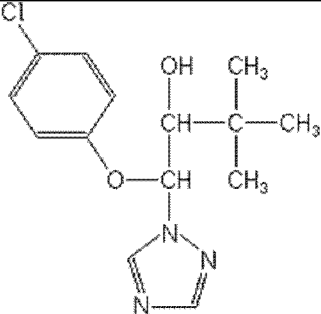
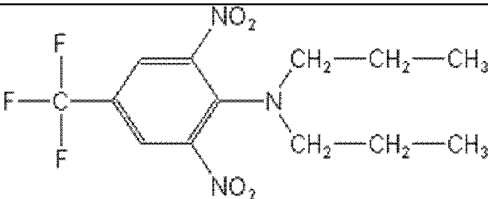
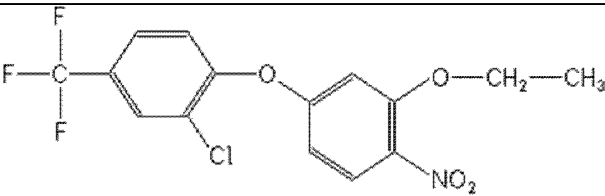
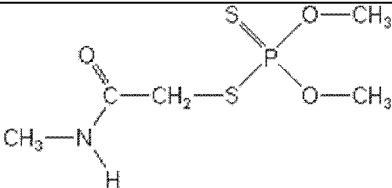
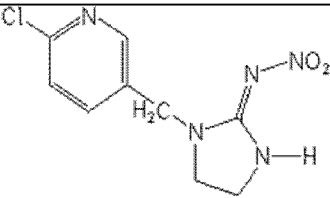
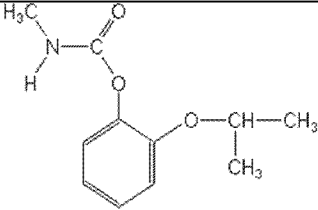
A titre de triazoles différents du tébuconazole, on peut notamment citer les composés suivants: Azaconazole; bitertanol; bromuconazole; cyproconazole; diclobutrazol; difenoconazole; diniconazole; diniconazole-M; epoxiconazole; etaconazole; fenbuconazole; fluotrimazole; fluquinconazole; flusilazole; flutriafol; furconazole; furconazole-cis; hexaconazole; imibenconazole; ipconazole; metconazole; myclobutanil; penconazole; prochloraz, propiconazole; prothioconazole; quinconazole; strobilurin et analogues, simeconazole; tetraconazole; triadimefon; triadimenol; triazbutil; triflumizole, triticonazole; uniconazole; uniconazole-P.

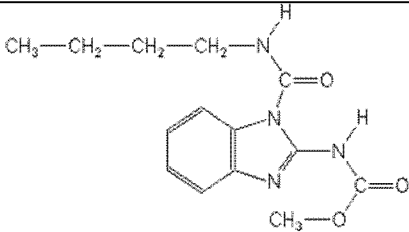
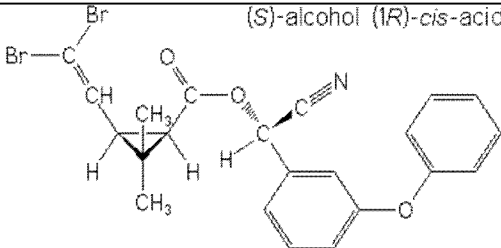
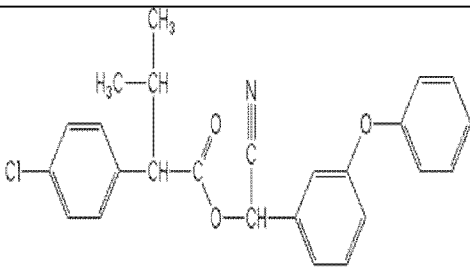
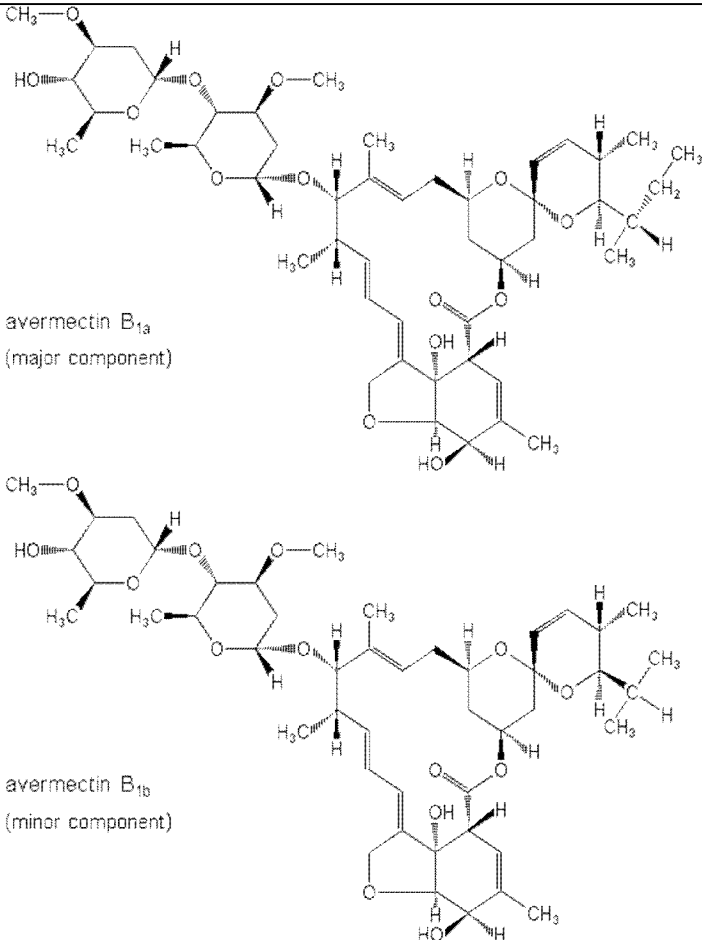
15

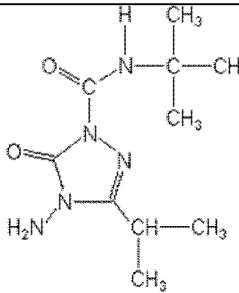
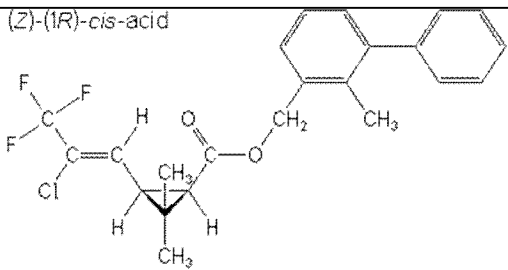
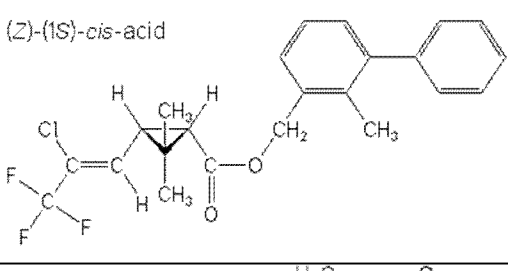
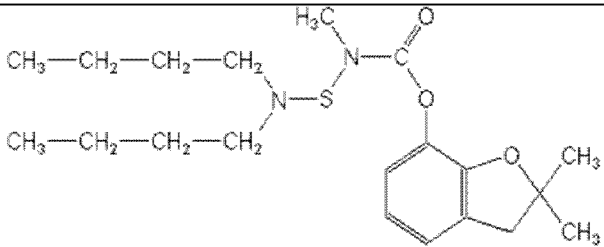
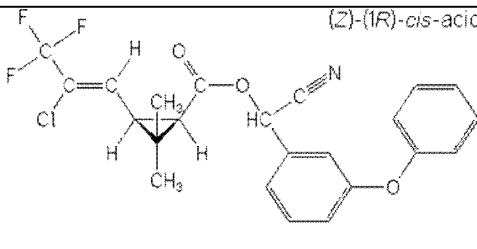
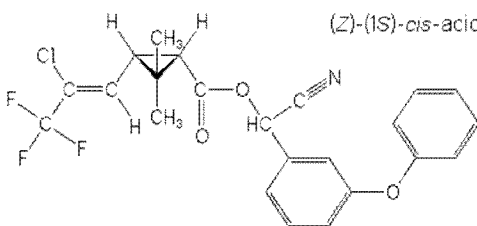
20 Le produit phytosanitaire actif peut en particulier être choisi parmi les dinitroanilines, comme le pendimethalin ou le trifluralin.

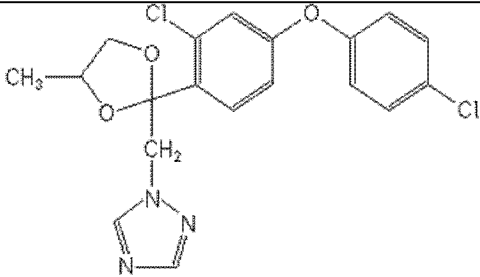
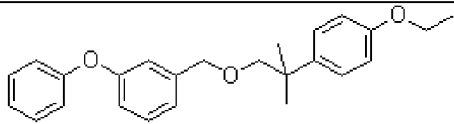
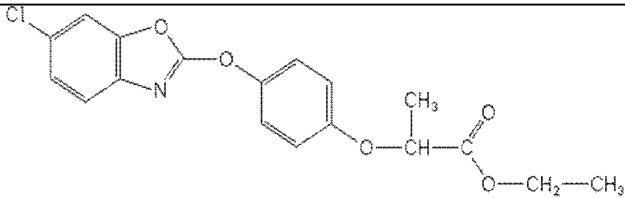
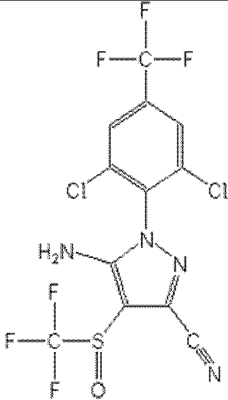
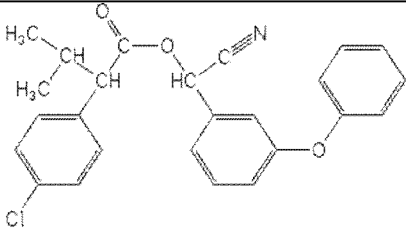
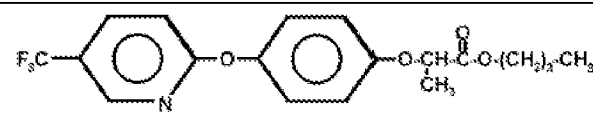
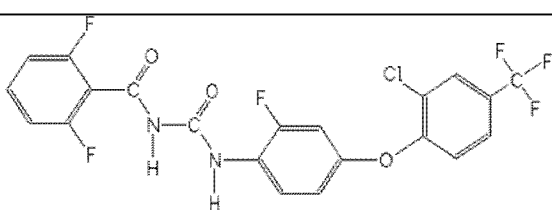
On peut notamment mettre en œuvre les produits phytosanitaires actifs suivants:

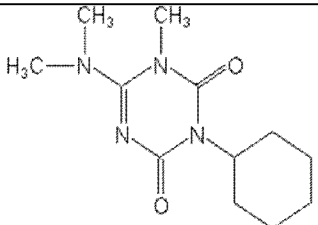
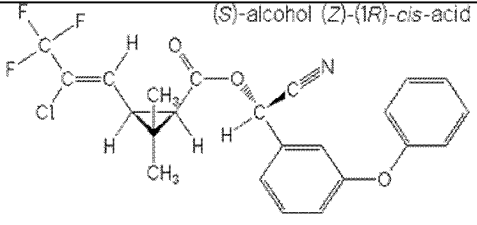
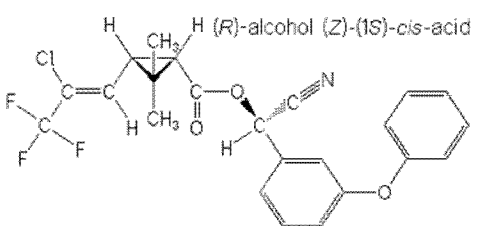
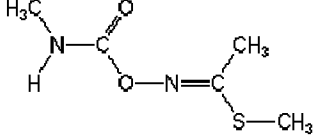
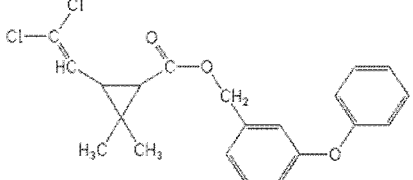
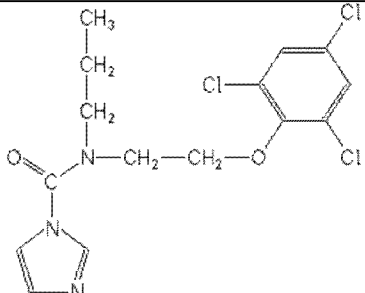
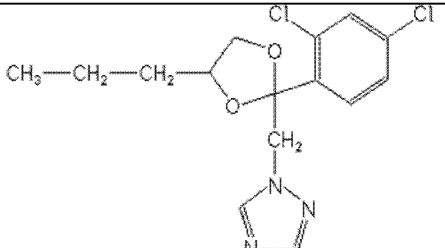
Alachlor	
Chlorpyrifos	
alpha-Cypermethrin	(R)-alcohol (1S)-cis-acid  (S)-alcohol (1R)-cis-acid  En mélange racémique et/ou en stéréoisomères isolés.
Phenmedipham	
Propanil	

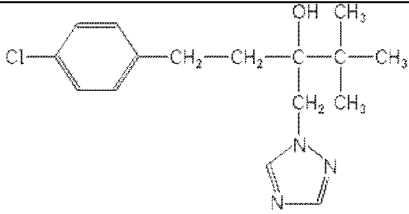
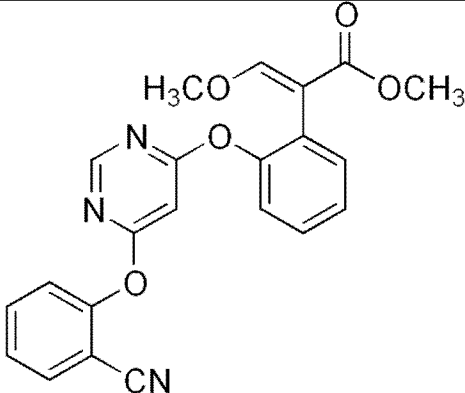
Pendimethalin	
Triadimenol	
Trifluralin	
Oxyfluorfen	
Dimethoate	
Imidaclopride	
Propoxur	

Benomyl	 <chem>CCCCNC(=O)N1C(=O)N2C(=O)N(C1)C2c3ccccc3</chem>
Deltamethrine	(S)-alcohol (1R)-cis-acid  <chem>BrC(=C)C(C)(C)C(=O)O[C@H](C#N)C1=CC=C(C=C1)OC2=CC=CC=C2</chem>
Fenvalerate	 <chem>Clc1ccc(cc1)C(C)C(=O)O[C@H](C#N)C1=CC=C(C=C1)OC2=CC=CC=C2</chem>
Abamectin	 avermectin B _{1a} (major component) avermectin B _{1b} (minor component)

Amicarbazone	
Bifenthrin	(Z)-(1R)-cis-acid  (Z)-(1S)-cis-acid 
Carbosulfan	
Cyfluthrin	(Z)-(1R)-cis-acid  (Z)-(1S)-cis-acid 

Difenconazole	
Ethofenprox	
Fenoxaprop-ethyl	
Fipronil	
Fenvalerate	
Fluazifop-p-butyl	
Flufenouron	

Hexazinone	
Lambda-cyhalothrin	(S)-alcohol (Z)-(1R)-cis-acid  (R)-alcohol (Z)-(1S)-cis-acid 
Methomyl	
Permethrin	
Prochloraz	
Propiconazole	

Tébuconazole	
Azoxystrobin	

Ces produits et dénominations sont connus de l'homme du métier. On peut associer plusieurs produits phytosanitaires actifs.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le produit phytosanitaire est choisi parmi les composés suivants : Alachlor, Chlorpyrifos, alpha-Cypermethrin, Phenmedipham, Propanil, Pendimethalin, Tébuconazole, Triadimenol, Trifluralin, Difenconazole, Dimethoate, Imidaclopride, Oxyfluorfen, Propoxur, Azoxystrobin.

Selon un mode de réalisation particulier, le produit phytosanitaire est choisi parmi Imidaclopride, Tébuconazole et Trifluralin.

10

Agent tensioactif (d)

La formulation phytosanitaire peut comprendre un agent tensioactif, typiquement et de préférence un émulsifiant. Les agents émulsifiants sont des agents destinés à faciliter la mise en émulsion ou la dispersion après mise en présence de la formulation avec de l'eau, et/ou à stabiliser (dans le temps et/ou en température) l'émulsion ou la dispersion, par exemple en évitant une sédimentation et/ou une séparation de phases.

Le tensioactif peut être un tensioactif anionique sous forme salifiée ou acide, non ionique de préférence polyalcoylé, cationique, amphotère (terme incluant aussi les tensioactifs zwitterioniques). Il peut s'agir d'un mélange ou d'une association de ces tensioactifs.

20

A titre d'exemples de tensioactifs anioniques, on peut citer, sans intention de s'y limiter:

- les acides alkylsulfoniques, les acides arylsulfoniques, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements hydrocarbonés, et dont la fonction acide est partiellement ou totalement salifiée, comme les acides alkylsulfoniques en C₈-C₅₀, plus particulièrement en C₈-C₃₀, de préférence en C₁₀-C₂₂, les acides benzènesulfoniques, les acides naphthalènesulfoniques, substitués par un à trois groupements alkyles en C₁-C₃₀, de préférence en C₄-C₁₆, et/ou alcényles en C₂-C₃₀, de préférence en C₄-C₁₆.
- les mono- ou diesters d'acides alkylsulfosucciniques, dont la partie alkyle, linéaire ou ramifiée, éventuellement substituée par un ou plusieurs groupements hydroxylés et/ou alcoxylés, linéaires ou ramifiés en C₂-C₄ (de préférence éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés).
- les esters phosphates choisis plus particulièrement parmi ceux comprenant au moins un groupement hydrocarboné saturé, insaturé ou aromatique, linéaire ou ramifié, comprenant 8 à 40 atomes de carbone, de préférence 10 à 30, éventuellement substitués par au moins un groupement alcoxylé (éthoxylé, propoxylé, éthopropoxylé). En outre, ils comprennent au moins un groupe ester phosphate, mono- ou diestérifié de telle sorte que l'on puisse avoir un ou deux groupes acides libres ou partiellement ou totalement salifiés. Les esters phosphates préférés sont du type des mono- et diesters de l'acide phosphorique et de mono-, di- ou tristyrylphénol alcoxylé (éthoxylé et/ou propoxylé), ou de mono-, di- ou trialkylphénol alcoxylé (éthoxylé et/ou propoxylé), éventuellement substitué par un à quatre groupements alkyles ; de l'acide phosphorique et d'un alcool en C₈-C₃₀, de préférence en C₁₀-C₂₂ alcoxylé (éthoxylé ou éthopropoxylé); de l'acide phosphorique et d'un alcool en C₈-C₂₂, de préférence en C₁₀-C₂₂, non alcoxylé.
- les esters sulfates obtenus à partir d'alcools saturés, ou aromatiques, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements alcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés), et pour lesquels les fonctions sulfates se présentent sous la forme acide libre, ou partiellement ou totalement neutralisées. A titre d'exemple, on peut citer les esters sulfates obtenus plus particulièrement à partir d'alcools en C₈-C₂₀, saturés ou insaturés, pouvant comprendre 1 à 8 motifs alcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) ; les esters sulfates obtenus à partir de phénol polyalcoxylé, substitués par 1 à 3 groupements hydroxycarbonés en C₂-C₃₀, saturés ou insaturés, et dans lesquels le

nombre de motifs alcoxylés est compris entre 2 et 40 ; les esters sulfates obtenus à partir de mono-, di- ou tristyrylphénol polyalcoxylés dans lesquels le nombre de motifs alcoxylés varie de 2 à 40.

Les tensioactifs anioniques peuvent être sous forme acide (ils sont potentiellement anioniques), ou sous une forme partiellement ou totalement salifiée, avec un contre-ion. Le contre-ion peut être un métal alcalin, tel que le sodium ou le potassium, un alcalino-terreux, tel que le calcium, ou encore un ion ammonium de formule $N(R)_4^+$ dans laquelle R, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 éventuellement substitué par un atome d'oxygène. A titre d'exemples de tensioactifs non ioniques, on peut citer, sans intention de s'y limiter :

- les phénols polyalcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) substitués par au moins un radical alkyle en C_4 - C_{20} , de préférence en C_4 - C_{12} , ou substitués par au moins un radical alkylaryle dont la partie alkyle est en C_1 - C_6 . Plus particulièrement, le nombre total de motifs alcoxylés est compris entre 2 et 100. A titre d'exemple, on peut citer les mono-, di- ou tri (phényléthyl) phénols polyalcoxylés, ou les nonylphénols polyalcoxylés. Parmi les di- ou tristyrylphénols éthoxylés et/ou propoxylés, sulfatés et/ou phosphatés, on peut citer, le di-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 10 motifs oxyéthylénés, le di-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 7 motifs oxyéthylénés, le di-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé sulfaté, contenant 7 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 8 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 16 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé sulfaté, contenant 16 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé, contenant 20 motifs oxyéthylénés, le tri-(phényl-1 éthyl)phénol éthoxylé phosphaté, contenant 16 motifs oxyéthylénés.

- les alcools ou les acides gras en C_6 - C_{22} , polyalcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés). Le nombre des motifs alcoxylés est compris entre 1 et 60. Le terme acide gras éthoxylé inclut aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un acide gras par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par estérification d'un acide gras par un polyéthylèneglycol.

- les triglycérides polyalcoxylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés) d'origine végétale ou animale. Ainsi conviennent les triglycérides issus du saindoux, du suif, de l'huile d'arachide, de l'huile de beurre, de l'huile de graine de coton, de l'huile de

lin, de l'huile d'olive, de l'huile de palme, de l'huile de pépins de raisin, de l'huile de poisson, de l'huile de soja, de l'huile de ricin, de l'huile de colza, de l'huile de coprah, de l'huile de noix de coco, et comprenant un nombre total de motifs alcoylés compris entre 1 et 60. Le terme triglycéride éthoxylé vise aussi bien les produits obtenus par éthoxylation d'un triglycéride par l'oxyde d'éthylène que ceux obtenus par trans-estérification d'un triglycéride par un polyéthylèneglycol.

- les esters de sorbitan éventuellement polyalcoylés (éthoxylés, propoxylés, éthopropoxylés), plus particulièrement les esters de sorbitol cyclisé d'acides gras de C₁₀ à C₂₀ comme l'acide laurique, l'acide stéarique ou l'acide oléique, et comprenant un nombre total de motifs alcoylés compris entre 2 et 50.

Des émulsifiant utiles sont notamment les produits suivants, tous commercialisés par Rhodia:

- Soprophor TSP/724: tensioactif à base de tristyrylphonol éthopropoxylé
- Soprophor 796/0: tensioactif à base de tristyrylphonol éthopropoxylé
- Soprophor CY 8: tensioactif à base de tristyrylphonol éthoxylé
- Soprophor BSU: tensioactif à base de tristyrylphonol éthoxylé
- Alkamuls RC: tensioactif à base d'huile de ricin éthoxylée
- Alkamuls OR/36: tensioactif à base d'huile de ricin éthoxylée
- Alkamuls T/20: tensioactif à base d'un ester de sorbitan éthoxylé.

La formulation comprend avantageusement au moins 2 %, de préférence au moins 5 %, de préférence au moins 8 %, en poids de matière sèche, d'au moins un tensioactif (d).

On mentionne que le solvant peut être associé à un tensioactif aromatique et/ou non aromatique.

Autres détails quant à la formulation phytosanitaire

La formulation phytosanitaire, concentrée, ne comprend pas des quantités importantes d'eau. Typiquement la teneur en eau est inférieure à 50 % en poids, avantageusement inférieure à 25 % en poids. Elle sera généralement inférieure à 10 % en poids.

La formulation est de préférence une formulation liquide, par exemple sous forme d'un concentré émulsifiable (EC), d'une émulsion concentrée (EW), un concentré

soluble (SL), une suspo-émulsion (SE) ou d'une microémulsion (ME). Dans ce cas elle comprend de préférence moins de 500 g/L d'eau, plus préféablement moins de 250 g/L. Elle sera généralement inférieure à 100 g/L.

Les formulations peuvent avantageusement comprendre :

- 5 a) de 0,01 à 60 %, de préférence de 10 à 50 %, du produit phytosanitaire, en poids de matière active,
- b) de 10 à 92 %, de préférence de 20 à 80 %, du solvant, en poids,
- c) de 1 à 88 %, de préférence de 2 à 78 % en poids d'au moins un co-solvant ou un autre solvant,
- 10 d) de 4 à 60 %, de préférence de 5 à 50 %, de préférence de 8 à 25 %, en poids de matière sèche, d'un émulsifiant, de préférence d'un tensioactif,
- e) de 0 à 30 %, de préférence de 0 à 20 % en poids d'eau.

Il n'est pas exclu de réaliser des formulations solides, par exemple des formulations dans lesquelles un liquide comprenant le produit phytosanitaire solubilisé dans le solvant, est supporté par un minéral et/ou dispersé dans une matrice solide.

La formulation peut bien entendu comprendre d'autres ingrédients (ou "autres additifs") que le produit phytosanitaire actif, le(s) solvant(s), le(s) agent(s) émulsifiant(s) optionnel(s) et l'eau optionnelle. Elle peut notamment comprendre des agents de modification de la viscosité, des agents antimousse, notamment des antimousses siliconés, des agents anti-rebond, des agents anti-lessivage, des charges inertes, notamment des charges minérales, des agents anti-gel, des stabilisants, des colorants, des agents émétiques, des stickers (promoteurs d'adhésion).

Notamment les formulations peuvent comprendre des co-solvants ou d'autres solvants c). Les formulations comprennent de tels autres solvants en particuliers lorsque le composé de formule (I) selon l'invention est utilisé à titre de co-solvant.

Les autres solvants ou co-solvants c), sont préférentiellement choisis dans le groupe suivant :

- les hydrocarbures aliphatiques, saturés ou insaturés, linéaires ou-ramifiés, comprenant éventuellement un atome d'halogène, de phosphore, de soufre et/ou d'azote et/ou un groupe fonctionnel,

▪ les hydrocarbures carbocycliques ou hétérocycliques, saturés, insaturés ou aromatiques comprenant éventuellement un atome d'halogène, de phosphore, de soufre et/ou d'azote et/ou un groupe fonctionnel,

De façon encore plus avantageuse, ils sont choisis dans le groupe suivant :

- 5 ▪ les alcanes, les cycloalcanes et les dérivés aromatiques, par exemple les paraffines à chaîne linéaire ou ramifiée comme la « white oil » ou la décaline; les mono, di ou tri alkyl benzènes ou naphthalènes, les composés commercialisés sous la dénomination Solvesso 100, 150, 200 standard et grades ND;
- 10 ▪ les mono, di ou tri esters aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, par exemple les alcanates d'alkyle comme l'oléate de méthyle; les alcanates de benzyle; les benzoates d'alkyle; la gamma butyrolactone; la caprolactone; les esters de glycérol et d'acide citrique; les salicylates d'alkyle; les phtalates; les dibenzoates; les acétoacétates; les acétates d'éther de glycol; le diacétate de dipropylène glycol;
- 15 ▪ les mono, di ou tri phosphates d'alkyle comme par exemple le triéthyl phosphate; le tributyl phosphate; ou le tri-2-éthylhexylphosphate;
- les cétones aliphatiques, cycloaliphatiques, ou aromatiques comme par exemple les dialkyl cétones; les benzyl cétones; la fenchone ; l'acétophénone; la cyclohexanone; les alkyl cyclohexanone;
- 20 ▪ les alcools aliphatiques, cycloaliphatiques, ou aromatiques comme par exemple les glycols; le 2-éthylhexanol; le cyclohexanol ; les alcools benzyliques; l'alcool tetrahydrofurfurylique ;
- les éthers aliphatiques, cycloaliphatiques, ou aromatiques comme par exemple les éthers de glycol, notamment l'éthylène et le propylène glycol, et leurs polymères; l'éther diphénylique; le dipropylène glycol; l'éther monométhylique ou
- 25 monobutylique; l'éther monobutylique de tripropylène glycol; les alcoxyalcanols; le diméthyl isosorbide;
- les acides gras comme par exemple l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide oléique;
- les carbonates comme par exemple le carbonate de propylène ou de
- 30 butylène; les lactates; les fumarates; les succinates, les adipates, les maléates;
- les amides comme par exemple les alkyldiméthylamides, la diméthyl-décanoamide;

▪ les alkyl urées;
▪ les amines comme par exemple les alcanolamines, la morpholine; les Nalkyl-pyrrolidones;
▪ la tétraméthyl sulfone;
5 ▪ le diméthyl sulfoxide;
▪ les halogénoalcanes ou les solvants aromatiques halogénés comme par exemple les chloroalcanes ou le chlorobenzène.

Les autres solvants particulièrement préférés sont les alkylbenzènes et naphthalènes, les composés commercialisés sous la dénomination Solvesso 100, 150, 200
10 standard et grades ND, les alcanolamides et leurs éthers d'alkyle, les acides gras et leurs esters d'alkyle comme par exemple l'oléate de méthyle, les alkyldiméthylamides, les N-alkyl-pyrrolidones, les tri-alkylphosphates, les alcools aliphatiques (linéaires ou ramifiés) et leurs esters, les esters di-basiques, les paraffines (linéaires ou ramifiées) comme la « white oil », les glycols et les éthers de glycol, l'acétophénone.

15 Peuvent également être présents dans les formulations, des inhibiteurs de cristallisation. Il peut s'agir des solvants mentionnés ci-dessus. Il peut également s'agir d'acides gras ou d'alcools gras non polyalcoxylés, on cite par exemple le produit Alkamuls® OL700 commercialisé par Rhodia, d'alkanolamides, de polymères etc.

20 Des procédés classiques de préparation de formulations phytosanitaires ou de mélanges de solvants peuvent être mis en œuvre. On peut opérer par simple mélange des constituants.

La formulation phytosanitaire concentrée est généralement destinée à être répandue sur un champ cultivé ou à cultiver, par exemple un champ de soja, le plus souvent après dilution dans de l'eau, pour obtenir une composition diluée. La dilution est
25 généralement opérée par l'exploitant agricole, directement dans un réservoir ("tank-mix"), par exemple dans le réservoir d'un dispositif destiné à répandre la composition. Il n'est pas exclu que l'exploitant ajoute d'autres produits phytosanitaires, par exemple des fongicides, herbicides, pesticides, insecticides, des fertilisants, des adjuvants... Ainsi, la formulation peut être utilisée pour préparer une composition diluée dans l'eau du produit phytosanitaire
30 actif, par mélange d'au moins une part en poids de formulation concentrée avec au moins 10 parts d'eau, de préférence moins de 10000 parts. Les taux de dilution et les quantités

appliqués sur le champ dépendent généralement du produit phytosanitaire et de la dose souhaitable pour traiter le champ (cela peut être déterminé par l'exploitant agricole).

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

5

EXEMPLES

Exemple 1 :

Préparation des dérivés de furfurylidènecétones (1), (2), (3) et (4)

10 Les composés (1), (2), (3) et (4) ont été préparés selon le protocole général décrit précédemment.

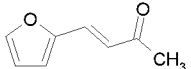
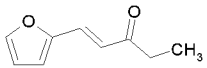
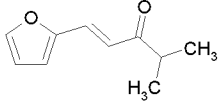
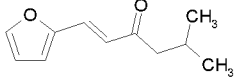
3 équivalents de cétone ont été mélangés à 0,1 équivalents de soude dans un ballon. 1 équivalent de furfural est ajouté via une ampoule de coulée isobare.

15 Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante (acétone, butanone) ou chauffé à 60 °C (3-méthyl-2-butanone, MIBK) pendant 2 heures puis quenché avec de l'acide chlorhydrique 37 % jusqu'à pH=4.

Le mélange réactionnel est décanté, la phase organique lavée avec de l'eau distillée, et la phase aqueuse extraite avec de l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont réunies et concentrées à sec.

20 Le brut réactionnel est distillé sous pression réduite.

Rendements bruts (RMN, produit non isolé)

25		62 %
		40 %
		90 %
		52 %

Exemple 2 :**Préparation des dérivés de furoates d'alkyles (6) et (7)**

Les composés (6) et (7) ont été préparés selon le protocole général décrit précédemment.

5 1 équivalent de furfural, 10 équivalents d'alcool et 0,1 équivalents d'iodure de potassium sont mélangés dans un ballon.

3 équivalents de t-butyl hydroperoxide (TBHP) sont ajoutés via une ampoule de coulée isobare.

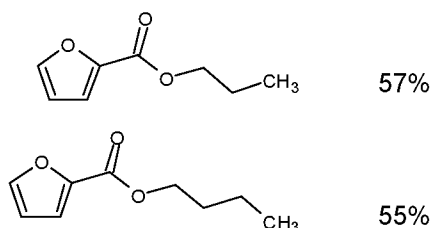
Le mélange est laissé à reflux de l'alcool pendant 20 heures.

10 Le milieu réactionnel est quenché en ajoutant une solution saturée de sulfite de sodium saturée jusqu'à pH=7.

Le mélange réactionnel est décanté, la phase organique lavée avec de l'eau distillée. La phase organique est concentrée à sec.

Le brut réactionnel est distillé sous pression réduite.

15 **Rendements bruts (RMN, produit non isolé)**

**Exemple 3 :****Préparation des dérivés imines (15) et (16)**

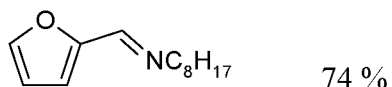
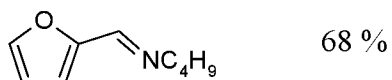
20 Les composés (15) et (16) ont été préparés selon le protocole général décrit précédemment.

1 équivalent de furfural et 1 équivalent de MgSO_4 sont mélangés dans un ballon dans du toluène.

25 1,2 équivalents d'amines dans du toluène sont ajoutés via une ampoule de coulée.

Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 2 heures.

Le mélange réactionnel est ensuite filtré et concentré à sec.

Rendements bruts (RMN, produit non isolé)5 **Exemple 4 :**Performances en termes de solubilisation d'actifs phytosanitaires

Les numéros des composés correspondent aux numéros des composés du tableau I précédent.

10 Le tableau suivant recense les solubilités obtenues pour les trois phytosanitaires testés : imidaclopride, tébuconazole et trifluralin.

Différents échantillons de concentration variant entre 5g/L et 600g/L d'actif phytosanitaire dans le solvant à tester ont été effectués. Les tests ont été effectués à l'échelle du mL (soit entre 0,005g/mL et 0,6g/mL). Les solutions sont préparées dans des flacons en verre transparent d'une contenance de 5 mL. La pesée de l'actif phytosanitaire est effectuée à l'aide d'un robot distributeur de poudre Qantos puis l'ajout de solvant est réalisé à l'aide d'un robot distributeur de solvant Gilson. Le mélange est effectué à l'aide d'un vortex pendant 1 à 5 minutes à température ambiante. Après 24 heures à température ambiante, les solutions à différentes concentrations d'actifs phytosanitaires dans les flacons sont observées visuellement (a). Les flacons sont placés dans une chambre à température contrôlée à 0 °C pendant 24 heures puis sont observés à nouveau (b). Les échantillons sont ensuite ensemencés : un grain d'actif phytosanitaire est ajouté à chaque mélange. Les flacons sont replacés à 0 °C et observés après 24 heures (c)

25 Pour chaque observation (a, b ou c), la solubilité est déterminée comme étant comprise dans la gamme (...-...) définie par : concentration maximale des échantillons préparés à laquelle tout l'actif phytosanitaire est dissous-concentration minimale des échantillons préparés à laquelle des grains d'actif ne sont pas dissous.

Sous-famille	Composé numéro	Actif	Solubilité à température ambiante non ensemencé (g/L) (a)	Solubilité à 0 °C non ensemencé (g/L) (b)	Solubilité à 0 °C avec ensemencement (g/L) (c)
(i)	(1)	Tébuconazole	250-260*	n.a*	n.a*
		Trifluralin	540-550*	n.a*	n.a*
	(2)	Imidaclopride	20-40	20-40	20-40
		Tébuconazole	180-200	180-200	120-140
		Trifluralin	> 480	450-570	105-150
	(3)	Imidaclopride	8-16	8-16	8-16
		Tébuconazole	160-180	160-180	100-120
		Trifluralin	> 530	>530	370-410
(ii)	(6)	Tébuconazole	220-240	220-240	140-180
		Trifluralin	> 500	>500	360-500
	(7)	Tébuconazole	180-220	180-220	100-140
		Trifluralin	> 520	370-520	320-360

* Le composé (1) étant solide à température ambiante, le protocole est adapté. Le solvant est réchauffé au bain-marie à 30 °C avant le test afin de le rendre liquide. Les tests (b) et (c) ne sont donc pas faits pour ce composé.

Il ressort que l'ensemble des composés testés sont utilisables à titre de solvants de produits phytosanitaires.

Exemple 5 :

Performances en termes de solubilisation de résines

Le tableau suivant recense les solubilités obtenues pour quatre résines testées :
 10 résine époxy DGEBA DER 331 vendue par la société DOW CHEMICAL, résine polyester Palatal A400-01 vendue par la société DSM, résine epoxy Novolac DEN 425 vendue par la société DOW CHEMICAL et résine TGPA disponible auprès de la société Sigma Aldrich.

Un seul test de solubilité a été effectué par couple solvant / résine, à la concentration de travail de 100g/L, à température ambiante. Les tests ont été effectués à
 15 l'échelle du mL (soit 0,5g/ 5mL). Les essais sont réalisés dans des flacons en verre transparent. La résine (0,5g) est pesée dans le flacon puis le volume requis (5mL) de

solvant à tester est introduit dans ce même flacon. L'agitation est effectuée à l'aide d'un vortex pendant 1 à 5 minutes. Les résultats de solubilité des résines dans les solvants testés, indiqués dans le tableau ci-dessous, sont obtenus par des observations visuelles.

Sous famille	Composés numéro	Actif	Solubilité à température ambiante (100 g/L)
(i)	(1)	DGEBA DER 331 Palatal A400-01 Novolac DEN 425	Soluble * Soluble * Soluble *
	(3)	DGEBA DER 331 Palatal A400-01 Novolac DEN 425 TGPA	Soluble Soluble Soluble Soluble
(ii)	(6)	DGEBA DER 331 Palatal A400-01 Novolac DEN 425	Partielle Soluble Soluble
	(8)	DGEBA DER 331 Palatal A400-01 Novolac DEN 425 TGPA	Soluble Soluble Soluble Soluble
	(9)	DGEBA DER 331 Palatal A400-01 Novolac DEN 425 TGPA	Soluble Soluble Soluble Soluble
	(10)	DGEBA DER 331 Palatal A400-01 Novolac DEN 425 TGPA	Soluble Soluble Soluble Soluble
(iv)	(15)	DGEBA DER 331 Palatal A400-01 Novolac DEN 425 TGPA	Partielle Soluble Soluble Soluble
	(16)	DGEBA DER 331	Partielle

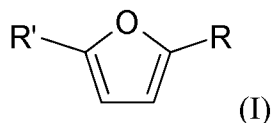
		Palatal A400-01	Soluble
		Novolac DEN 425	Soluble
		TGPA	Soluble
(v)	(17)	DGEBA DER 331	Soluble
		Palatal A400-01	Soluble
		Novolac DEN 425	Soluble
		TGPA	Soluble

* Le composé (1) étant solide à température ambiante, le protocole est adapté. Le solvant est réchauffé au bain-marie à 30 °C avant le test afin de le rendre liquide.

Il ressort que l'ensemble des composés testés sont utilisables à titre de solvants de résines.

REVENDICATIONS

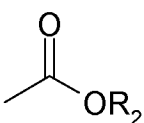
1. Utilisation d'un composé de formule (I)



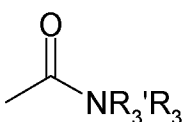
dans laquelle

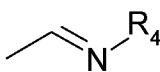
5 R représente

- (i) un groupe $-\text{CH}=\text{CR}'_1-\text{COR}_1$, dans lequel R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupe OH, un groupe $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ alcoxy, un groupe $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ alkyle ou un groupe $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ alcényle, et dans lequel R'_1 représente un atome d'hydrogène, un groupe (C_1-C_8) alkyle ou un groupe (C_1-C_8) alcényle,

- 10 - (ii) un groupe , dans lequel R_2 représente

- un groupe $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ alkyle ou un groupe $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ alcényle, lesdits groupes pouvant être interrompus par un atome d'oxygène, et pouvant être éventuellement substitués par un ou deux groupe(s) choisi(s) parmi un groupe hydroxyle, un groupe (C_1-C_4) alcoxy et un groupe phényle,
- 15 ○ un groupe (C_3-C_6) cycloalkyle, et
- un groupe phényle ou furfuryle,

- 20 - (iii) un groupe , dans lequel R_3 représente un groupe $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ alkyle, ledit groupe pouvant éventuellement être substitué par un ou deux groupe(s) hydroxyle ou représente un groupe (C_3-C_6) cycloalkyle et R_3' représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6) alkyle pouvant être substitué par un ou deux groupe(s) hydroxyle,

- (iv) un groupe , dans lequel R_4 représente un groupe $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ alkyle ou représente un groupe (C_3-C_6) cycloalkyle, ou
- (v) un groupe $-\text{CHO}$, et

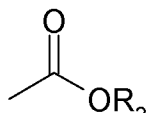
R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, en particulier un groupe méthyle,

à titre de véhicule de produit chimique, à titre de solvant, de co-solvant, d'agent de coalescence d'inhibiteur de cristallisation, d'agent plastifiant, d'agent de dégraissage, d'agent décapant, d'agent nettoyant ou d'agent d'augmentation de l'activité biologique, et plus particulièrement à titre de solvant.

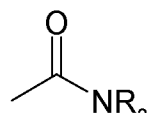
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que

R représente

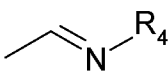
- (i) un groupe $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COR}_1$, dans lequel R₁ représente un groupe (C₁-C₆)alcoxy ou un groupe (C₁-C₆)alkyle,



- (ii) un groupe $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_2$, dans lequel R₂ représente un groupe (C₁-C₆)alkyle, pouvant être substitué par un groupe phényle ou un groupe hydroxyle,



- (iii) un groupe $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}_3'\text{R}_3$, dans lequel R₃ représente un groupe (C₁-C₈)alkyle et R₃' représente un atome d'hydrogène,



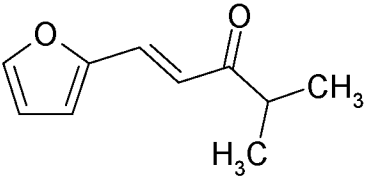
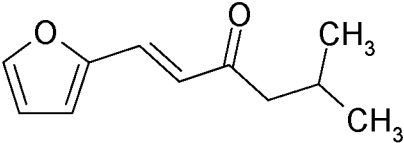
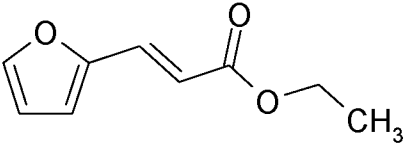
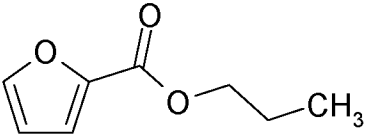
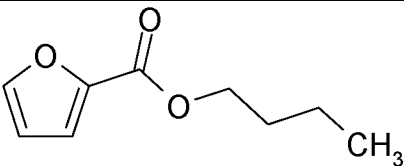
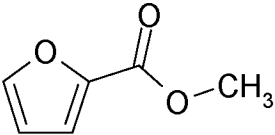
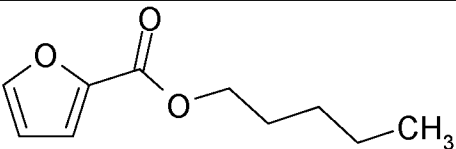
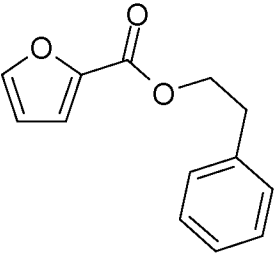
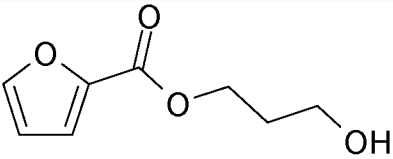
- (iv) un groupe $-\text{CH}=\text{N}-\text{R}_4$, dans lequel R₄ représente un groupe (C₁-C₈)alkyle, ou
- (v) un groupe $-\text{CHO}$, et

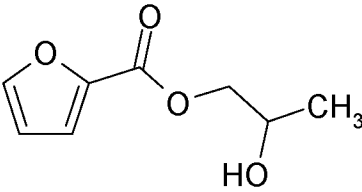
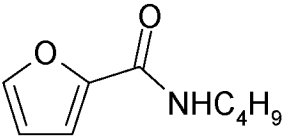
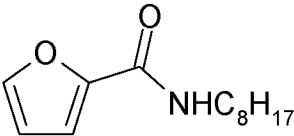
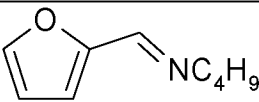
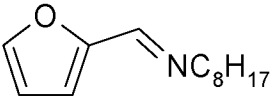
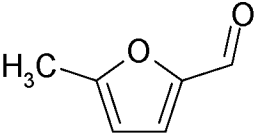
R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le

composé est choisi parmi les composés suivants :

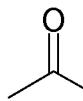
Composé numéro	Sous-famille	Formule
(1)	(i)	
(2)	(i)	

(3)	(i)	 <chem>CC(C)C(=O)/C=C/c1ccoc1</chem>
(4)	(i)	 <chem>CC(C)CC(=O)/C=C/c1ccoc1</chem>
(5)	(i)	 <chem>CCOC(=O)/C=C/c1ccoc1</chem>
(6)	(ii)	 <chem>CCOC(=O)c1ccoc1</chem>
(7)	(ii)	 <chem>CCCOC(=O)c1ccoc1</chem>
(8)	(ii)	 <chem>COC(=O)c1ccoc1</chem>
(9)	(ii)	 <chem>CCCCCOC(=O)c1ccoc1</chem>
(10)	(ii)	 <chem>c1ccccc1COC(=O)c2ccoc2</chem>
(11)	(ii)	 <chem>OCCCOCC(=O)c1ccoc1</chem>

(12)	(ii)	
(13)	(iii)	
(14)	(iii)	
(15)	(iv)	
(16)	(iv)	
(17)	(v)	

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que R représente

- (i) un groupe $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COR}_1$, dans lequel R_1 représente un groupe (C_1-C_6) alkyle,,
ou un groupe (C_1-C_4) alcoxy,



- (ii) un groupe $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_2$, dans lequel R_2 représente un groupe (C_1-C_6) alkyle pouvant être substitué par un groupe phényle ou un groupe hydroxyle, ou
- (v) un groupe $-\text{CHO}$, et

R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composé de formule (I) est adapté à titre de véhicule d'un produit phytosanitaire ou à titre de véhicule d'une résine, en particulier d'une résine époxy, d'une résine polyuréthane ou d'une résine polyester.

6. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la résine époxy est choisie parmi les résines époxy glycidyle éther, époxy glycidyle ester, époxy glycidyle aminé, époxy non glycidyle aliphatique et époxy glycidyle cycloaliphatique et notamment parmi le diglycidyl éther de bisphénol A, le triglycidyl p-aminophénol éther, les glycidyléthers de résines phénoliques novolaques ou encore parmi le bisphénol F diglycidyl éther, le tétraglycidyl méthylène dianiline, le pentaérythritol tétraglycidyl éther, le tétrabromo bisphénol A diglycidyl éther, ou les hydroquinone diglycidyl éther, l'éthylène glycol diglycidyl éther, le propylène glycol diglycidyl éther, le butylène glycol diglycidyl éther, le néopentyl glycol diglycidyl éther, le 1,4-butanediol diglycidyl éther, le 1,6-hexanediol diglycidyl éther, le cyclohexanediméthanol diglycidyl éther, le polyéthylène glycol diglycidyl éther, le polypropylène glycol diglycidyl éther, le polytétraméthylène glycol diglycidyl éther, le résorcinol diglycidyl éther, le néopentylglycol diglycidyl éther, le bisphénol A polyéthylène glycol diglycidyl éther, le bisphénol A polypropylèneglycol diglycidyl éther, le diglycidyl ester d'acide téréphtalique, le poly(glycidyle-acrylate), le poly(glycidyle-méthacrylate); et leurs mélanges.

7. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que la résine polyester est obtenue par réaction de polymérisation par condensation à partir de diols tels que le propylène glycol ou le bisphénol A et d'acides insaturés ou leurs anhydrides tels que l'acide fumarique ou l'anhydride maléique ensemble avec des acides saturés ou leurs anhydrides, par exemple l'acide isophtalique, l'acide orthophtalique ou l'anhydride phtalique.

8. Formulation phytosanitaire ou formulation de solubilisation de résines comprenant au moins un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 en association avec un produit actif.

9. Formulation phytosanitaire selon la revendication précédente, dans laquelle le produit actif est choisi parmi les composés suivants : Alachlor, Chlorpyrifos, alpha-Cypermethrin, Phenmedipham, Propanil, Pendimethalin, Tébuconazole, Triadimenol, Trifluralin, Difenconazole, Dimethoate, Imidaclopride, Oxyfluorfen, Propoxur, Azoxystrobin, en particulier parmi Imidaclopride, Tébuconazole et Trifluralin.