

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 31.07.12.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 07.02.14 Bulletin 14/06.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOCIETE INTEROLEAGINEUSE
D'ASSISTANCE ET DE DEVELOPPEMENT (S.I.A.) —
FR, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 — FR,
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTI-
FIQUE Etablissement public — FR et NOVANCE
Société par actions simplifiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : LEMAIRE MARC, METAY ESTELLE,
SUTTER MARC, DEBRAY JULIEN, RAOUL YANN et
DUGUET NICOLAS.

⑦③ Titulaire(s) : SOCIETE INTEROLEAGINEUSE
D'ASSISTANCE ET DE DEVELOPPEMENT
(S.I.A.), UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON
1, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTI-
FIQUE, NOVANCE Société par actions simplifiée.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LHERMET LA BIGNE &
REMY.

⑤④ **PROCEDE DE PREPARATION D'UN ACIDE CARBOXYLIQUE OU D'UN ALDEHYDE.**

⑤⑦ Procédé de préparation d'un acide carboxylique ou
d'un aldéhyde, par coupure oxydante d'au moins une olé-
fine, un diol vicinal, ou un époxyde, la réaction étant
conduite en présence d'un catalyseur, d'un oxydant et en
l'absence de solvant.



L'invention concerne un procédé de préparation d'acides carboxyliques ou d'aldéhydes, plus particulièrement d'acides carboxyliques ou d'aldéhydes ayant une ou deux fonctions acides ou aldéhydes, par coupure oxydante d'au moins un diol, un époxyde et/ou une oléfine.

- 5 La coupure oxydante des oléfines peut généralement se faire en une seule ou en deux étapes, soit directement à partir d'oléfines, soit à la suite d'une étape d'hydroxylation ou d'époxydation préalable de ces composés.

La réaction en une seule étape la plus couramment utilisée est l'ozonolyse. Cette technique est cependant coûteuse et pose de nombreux problèmes de sécurité.

- 10 Il existe également de nombreux procédés permettant la coupure oxydante d'oléfines telle que l'acide oléique, qui utilisent des catalyseurs à base de métaux de transition associés à divers oxydants, tels que le $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}_2$, le $\text{RuCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, le NaIO_4 , le $\text{Ru}(\text{complex})/\text{C}$, le $\text{NiCl}_2/\text{NaOCl}$, le $\text{InCl}_3/\text{BuOOH}$, le polyoxometalate/ H_2O_2 , ou le Bismuth complex, utilisés en milieu organique, sous
15 une atmosphère d'air ou d'oxygène pur à plus ou moins haute température. Toutefois, la plupart de ces procédés présentent un risque d'un point de vue environnemental, notamment les réactions qui utilisent des sels de nickels connus comme très toxiques, ou présentent des risques tels que les incendies, comme l'utilisation d'oxygène pur et de solvants organiques qui favorisent la combustion.

- 20 Il existe également des procédés en deux étapes, tel que par exemple la métathèse sur des acides gras tel l'acide oléique, suivie par la coupure oxydante des produits obtenus, mais on obtient des sous-produits non-souhaités, comme le 1-décène.

- 25 Il existe également des procédés en deux étapes, tel que par exemple la dihydroxylation d'oléfines, en particulier d'acides gras insaturés, présentant l'avantage par rapport à la voie d'accès directe à partir des oléfines ou des acides gras insaturés d'aboutir à un produit final plus pur, la coupure oxydante est donc envisageable directement à partir du diol.

- 30 Le document FR2086521 décrit, en ce sens, la coupure oxydante de divers diols vicinaux, dont le diol de l'acide oléique, avec du monopersulfate de potassium et en présence d'une quantité catalytique de nickel (20mol%). Cette technologie utilise des sels de nickel et reste toxique pour l'environnement.

- 35 La demande de brevet US4006173 quand à elle divulgue un procédé continu de clivage utilisant des complexes de cobalt ou de ruthénium sous une atmosphère présentant de l'oxygène pur et en présence de solvant.

On peut également trouver dans l'art antérieur, l'utilisation de l'eau de Javel pour obtenir la coupure oxydante d'un diol vicinal (demande de brevet FR2957074) ou

encore, une catalyse au cobalt, pour une coupure oxydante de diols, en présence d'un agent oxydant (eau oxygénée, peroxydes, ozone,...), sous atmosphère présentant de l'oxygène (demandes de brevet DE2106913 et WO9410122).

5 Dans des technologies voisines, la coupure oxydante de divers diols vicinaux ou d'acides gras insaturés, dont l'acide 9,10-dihydroxystéarique et l'acide oléique, est décrite comme étant effectuée en présence d'une quantité catalytique de catalyseur (Tungsten, cobalt etc.) et de peroxyde d'hydrogène sous atmosphère d'oxygène (WO2007/039481 A1).

10 WO2008/138892 et WO2011/080296 décrivent tous deux un procédé de préparation d'acide monocarboxyliques et de triglycérides en présence de solvant.

Tous ces procédés cités précédemment, effectués directement sur des oléfines, des diols ou des époxydes utilisent des oxydants ou des solvants dangereux et toxiques pour l'environnement, sont en outre coûteux et difficiles à mettre en œuvre d'un point de vue de la sécurité et de la complexité due à une pluralité d'étapes.

15 Il existe donc le besoin de développer une technologie permettant la coupure oxydante de diols ou d'acides gras insaturés (oléfines) dans le but d'obtenir des acides carboxyliques ou aldéhydes, moins difficile à mettre en œuvre, présentant un taux de conversion élevé, économiquement accessible et plus respectueuse de l'environnement.

20 A cet effet, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un acide carboxylique ou d'un aldéhyde, par coupure oxydante d'au moins une oléfine, un diol vicinal, ou un époxyde, la réaction étant conduite en présence d'un catalyseur, d'un oxydant et en l'absence de solvant.

25 L'invention a pour avantage de ne pas utiliser de solvants. Cela permet de réduire les coûts de la réaction, de limiter le risque de pollution de l'environnement et la dangerosité de la réaction. De plus, l'invention permet également la préparation d'acides carboxyliques ou d'aldéhydes en une seule étape ou en combinant dans le même réacteur l'étape de dihydroxylation et l'étape de clivage oxydant, directement à partir d'oléfines.

30 Par « solvants », on entend les composés organiques comprenant au moins un atome de carbone et les composés inorganiques dépourvus de carbone qui ont la capacité de dissoudre ou de diluer au moins un des produits utilisé ou obtenu par le procédé de l'invention.

35 L'expression « absence de solvant » doit être comprise dans son sens le plus commun comme n'excluant pas la présence d'une quantité minimale de solvant, ou « trace ». Une telle quantité peut être par exemple quantifiée comme étant inférieure ou égale à 10% en masse du milieu réactionnel, de préférence moins de 1%, ou

encore moins de 0,1%.

La réaction de coupure oxydante utilisée dans le procédé de l'invention est donc conduite en l'absence de solvant, c'est-à-dire sans ajouter de solvant organique ou de solvant inorganique, y compris l'eau. Elle permet d'obtenir au moins un, et
5 préférentiellement deux, composés tels que des acides carboxyliques, des aldéhydes ou d'autres composés comprenant de l'oxygène tels que des oxacycloalcanes.

Par « acide carboxylique », on entend tout composé ayant une structure de nature variée, linéaire, ramifiée ou cyclique, présentant au moins une fonction acide
10 carboxylique.

Par « aldéhyde », on entend tout composé ayant une structure de nature variée, linéaire, ramifiée ou cyclique, présentant au moins une fonction aldéhyde.

De préférence, la réaction est conduite sous une atmosphère comprenant de l'oxygène, l'oxygène étant alors l'oxydant de la réaction.

15 Avantageusement, la réaction est conduite en présence d'air, ou d'un mélange gazeux comprenant de l'oxygène en proportion similaire à l'air ainsi que des gaz inertes, l'oxygène compris dans l'air étant l'oxydant de la réaction. L'utilisation de l'oxygène de l'air en tant qu'oxydant est moins dangereux et permet de ne pas
20 recourir à un ajout supplémentaire de produit qui pourrait être toxique ou difficile à contrôler. Un aspect particulier de l'invention est donc un procédé n'utilisant pas d'autre oxydant que l'air ou un mélange équivalent en dangerosité.

De préférence, la réaction est conduite en présence d'un catalyseur à base de ruthénium, de cérium, de palladium, de fer, de cuivre, de nickel, de rhénium, de manganèse, de rhodium, de cobalt, de vanadium, de molybdène, d'or, de tungstène,
25 de plomb ou d'un mélange de ces métaux.

De préférence le catalyseur est de formule $M(OH)_x/\text{Support}$, dans laquelle M est un métal tel que défini précédemment, x est un nombre entier de 0 à 8, et dans laquelle le support est choisi parmi les supports classiquement utilisés en catalyse hétérogène. Ainsi le métal M peut être déposé sur de l'alumine, du zircone, du
30 charbon, de la silice, une zéolite ou un mélange de ceux-ci. De préférence le catalyseur est choisi parmi les catalyseurs peu toxiques et de recyclage aisé. Il est également avantageux d'utiliser un catalyseur sous forme solide lors du procédé selon l'invention.

Avantageusement, le catalyseur utilisé est un catalyseur à base de ruthénium ou
35 de palladium.

-4-

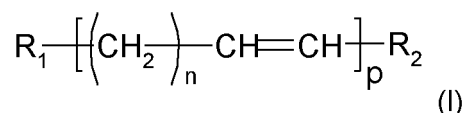
De préférence, le catalyseur utilisé est un catalyseur à base de ruthénium sur alumine de formule $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

De préférence, la proportion de ruthénium utilisée est de 0,01 % à 50 % molaire par rapport au substrat et/ou de 0,01% à 50% massique par rapport au support.

- 5 Avantageusement, la réaction est conduite à une pression de 10^{-3} mbar à 15 bar, préférentiellement de 4 à 10 bar, plus préférentiellement 8 bar $\pm$ 0,2.

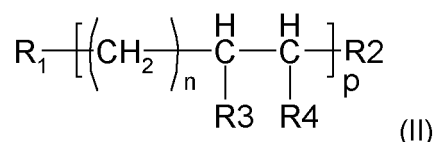
Avantageusement, la réaction est conduite à une température de 0°C à 200°C, préférentiellement de 90°C à 160°C, plus préférentiellement de 90 à 110°C.

- 10 Avantageusement, l'oléfine utilisée dans la réaction comprend au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, et est de formule (I) suivante :



et,

- 15 le diol utilisé comprend au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 24 atomes de carbone, et est de formule (II) suivante :



dans lesquelles,

- p est un nombre entier de 1 à 6, de préférence de 1 à 3 ;
- 20 - n est un nombre entier de 1 à 28, de façon encore plus préférée de 1 à 12 ;
- R_1 et R_2 représentent indépendamment :
 - un groupe alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12,
 - un atome d'hydrogène, ou
 - 25 - un groupe $-(\text{CH}_2)_m\text{-CO}_2\text{A}$ dans lequel m, qui peut être identique ou différent dans R_1 et R_2 , est un nombre entier allant de 1 et 26, de préférence de 1 à 11, et A représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un cation alcalin, ou
 - R_1 et R_2 forment ensemble un groupe alkylène $-(\text{CH}_2)_{m'}$ dans lequel m' est un

nombre entier compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 6, et

- R₃ et R₄ forment ensemble une liaison –O– (époxyde), ou représentent chacun un groupement hydroxyle.

Par "groupe alkyle", on entend désigner ici une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire ou ramifiée, de préférence linéaire.

Par "groupe hydroxyalkyle", on entend désigner ici un groupe alkyle dont l'un au moins des atomes d'hydrogène est remplacé par un groupe hydroxy (-OH).

Le procédé selon l'invention est généralement utile pour la coupure oxydante de diols dérivés d'acides mono-insaturés ou poly-insaturés et de leurs dérivés, tels que, par exemple, les esters d'acides gras correspondants, en particulier à chaîne longue (ayant un nombre supérieur à 10 atomes de carbone, de préférence de 10 à 30 atomes de carbones), provenant de préférence de source naturelle et en particulier des oléagineux, par exemple d'huile de soja, d'huile de tournesol, d'huile de colza, de l'huile de lin, d'huile d'olive, d'huile de ricin, d'huile d'arachide, ou d'huile de palme.

A titre d'exemple d'acide mono-insaturé, on peut citer l'acide myristoléique (acide 9-tétradécénoïque), l'acide palmitoléique (acide 9-hexadécénoïque), l'acide oléique (acide 9-octadécénoïque), l'acide ricinoléique (acide 12-hydroxy-9-octadécénoïque), l'acide gadoléique (acide 11-eicosénoïque), l'acide érucique (acide 13-docosénoïque), l'acide nervonique (acide 15-tétracosénoïque).

A titre d'exemple d'acide poly-insaturé, on peut citer l'acide linoléique (acide 9,12-octadécadiénoïque), l'acide alpha-linolénique (acide 9,12,15-octadécatriénoïque), l'acide gamma-linolénique (acide 6,9,12-octadécatriénoïque), l'acide di-homo-gamma-linolénique (acide 8,11,14-eicosatriénoïque), l'acide arachidonique (acide 5,8,11,14-eicosatétraénoïque), l'acide timnodonique (acide 5,8,11,14,17-eicosapentaénoïque), l'acide cervonique (acide 4,7,10,13,16,19-docosahexaénoïque).

Ce procédé peut être également appliqué aux composés dimériques ou trimériques issus de la dimérisation ou de la trimérisation des acides gras ou esters d'acides gras présents dans les huiles de colza, de lin, d'olive, de ricin ou d'arachide.

Ce procédé est particulièrement approprié pour la coupure oxydante du diol de l'acide oléique (composé de formule I précitée dans laquelle p et n égalent 1, R₁ représente un groupe -(CH₂)₆-CH₃, R₂ représente un groupe -(CH₂)₇.COOH et R₃ et R₄ représente une fonction alcool) en acide pélargonique et en acide azélaïque.

Le produit de départ utilisé dans le procédé selon l'invention peut avantageusement être un mélange de composés, par exemple un mélange d'oléfines, en particulier un mélange d'acide gras ou de leurs dérivés hydroxylés.

Ce procédé est également utile pour la coupure oxydante de diols dérivés d'alcènes cycliques et en particulier du diol du cyclohexène qui permet de préparer l'acide adipique dont l'utilisation industrielle pour la fabrication du Nylon est bien connue.

5 Lorsque l'un des substituants R_1 et R_2 représente un groupe $-(CH_2)_m-CO_2A$ (A représentant un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbones et m , un nombre entier de 1 à 26, de préférence de 5 et 9) et l'autre substituant représente un groupe alkyle ayant de 1 à 27 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12, de préférence de 5 à 9, la coupure oxydante du composé de
10 formule (I) conduit à un mélange d'acide mono-carboxylique et d'acide di-carboxylique. Ceci est le cas par exemple lorsque le produit de départ est l'acide oléique et que l'on obtient un mélange d'acide pélargonique et d'acide azélaïque. La coupure oxydante peut également conduire à un mélange d'acide mono-carboxylique et d'hémi-ester. Ceci est le cas lorsque le produit de départ est un
15 oléate d'alkyle et que l'on obtient un mélange d'acide pélargonique et d'azélate de mono-alkyle.

Lorsque les groupes R_1 et R_2 représentent simultanément un groupe de formule $-(CH_2)_m-CO_2A$ (m pouvant être différent dans chacun des substituants R_1 et R_2) la coupure oxydante conduit à un mélange d'acides di-carboxyliques voire même à un
20 acide di-carboxylique unique lorsque le diol de départ est symétrique, c'est-à-dire lorsque R_1 représente un groupe $-(CH_2)_n-CO_2A$ et R_2 représente un groupe $-(CH_2)_n-CO_2A$, avec n égal à 1.

Ainsi, selon une caractéristique particulièrement avantageuse de l'invention, le diol de départ répond à la formule (I) dans laquelle :

25 R_1 représente :
- un groupe $-(CH_2)_{n-1}-CO_2A$ dans lequel n est un nombre entier compris entre 6 et 9 et A représente un atome d'hydrogène ou un cation alcalin ;
 R_2 représente :
- un groupe $-(CH_2)_n-CO_2A$ dans lequel n , qui est identique dans R_1 et R_2 , est un
30 nombre entier compris entre 6 et 9 et A représente un atome d'hydrogène ou un cation alcalin; et p est de préférence égal à 1.

De préférence, le produit de départ est un acide gras ω -insaturé ou ω -dihydroxylé, c'est-à-dire un acide gras consistant ou comprenant une chaîne carbonée acyclique, celle-ci comprenant une insaturation, ou une double
35 hydroxylation vicinale en bout de chaîne comme le 9-décénoate de méthyle et le composé dihydroxylé correspondant.

De préférence, le produit de départ est l'acide oléique et/ou l'acide 9,10-

dihydroxystéarique.

Avantageusement, le procédé selon l'invention permet d'obtenir un acide dicarboxylique, un dialdéhyde et/ou un aldéhyde/acide, saturé ou non.

Selon un autre aspect avantageux de l'invention, le procédé permet d'obtenir un
5 acide carboxylique ou un aldéhyde, insaturé. De tels composés peuvent être obtenus par exemple par l'utilisation de diols vicinaux insaturés comme produits de départ. Ceux-ci peuvent éventuellement être obtenus par époxydation sélective d'une oléfine ayant plusieurs insaturations.

De préférence, le procédé selon l'invention permet la préparation d'un acide
10 dicarboxylique. De préférence, il permet la préparation d'un acide mono-carboxylique et d'un acide di-carboxylique.

Selon un mode préféré de l'invention, les produits de la réaction obtenus à partir de l'acide oléique, de son dérivé diol ou époxyde, sont l'acide pélagonique et l'acide azélaïque.

15 Un aspect avantageux du procédé est un taux de conversion en acide carboxylique et/ou en aldéhyde élevé, en particulier supérieur à 90% et plus particulièrement supérieur à 99%.

Un autre aspect avantageux est un rendement massique en composés bifonctionnels, tels que les acides dicarboxyliques, les dialdéhydes, ou les
20 aldéhydes/acides, supérieur à 35%, préférentiellement supérieur à 40%.

Selon un autre mode préféré de l'invention, le diol utilisé est le cyclohexane diol et préférentiellement, le procédé selon l'invention permet d'obtenir l'acide adipique.

Selon un autre aspect de l'invention, lorsque le produit de départ est une oléfine, le procédé comprend une étape préalable supplémentaire d'hydroxylation de
25 l'oléfine utilisée. Cette étape peut être effectuée par l'utilisation d'oxydant électrophiles, tels que le permanganate de potassium ou le tetroxyde d'osmium, ou par l'hydrolyse d'oxacyclopropanes (époxydes).

Selon un procédé alternatif lorsque le produit de départ est une oléfine, l'acide carboxylique ou l'aldéhyde est obtenu en une seule étape réactionnelle.

30 L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples qui sont donnés uniquement à titre d'exemple et ne présentent aucun caractère limitatif.

**Exemple 1 : Synthèse de l'acide pélagonique et de l'acide azélaïque à partir
35 de l'acide oléique, par coupure oxydante.**

1.a. Synthèse de l'acide 9,10 dihydroxystéarique par di-hydroxylation de l'acide oléique

On incorpore dans un mélange 25 mL d'eau oxygénée à 30% v/v (248 mmol, 1,4 eq.), 91,3 mL d'acide formique (2,42 mol, 13,7 eq.) refroidit à 0°C et on ajoute gouttes à gouttes, 50 g d'acide oléique pur à 90% (159 mmol). La pureté de l'acide est déterminée par analyse GC/MS de l'ester méthylique correspondant.

Le mélange obtenu est ensuite chauffé à 40°C pendant 8 h, puis laissé au repos à température ambiante pendant une nuit.

L'eau et l'acide formique sont partiellement éliminés sous pression réduite jusqu'à l'obtention d'une huile.

L'huile est mélangée dans 150 mL de potasse (KOH) à 1 N, puis chauffée à 90°C pendant 1 h.

On ajuste le pH à 2 de cette solution par un ajout d'acide chlorhydrique concentré (37% pds).

La phase huileuse obtenue est séparée à l'aide d'une ampoule de coulée et est lavée avec 100 mL d'eau. On obtient 59 g d'une huile.

Afin de pouvoir l'analyser, cette huile est recristallisée dans de l'hexane et on obtient l'acide 9,10-dihydroxystéarique pur sous la forme d'un solide blanc.

Pf = 130-132°C, Analyse IRFT, RMN ^1H et ^{13}C dans MeOD et analyse GC/MS de l'ester méthylique conformes à la littérature (litt.130-131°C).

1.b. Synthèse du catalyseur de formule $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$:

25

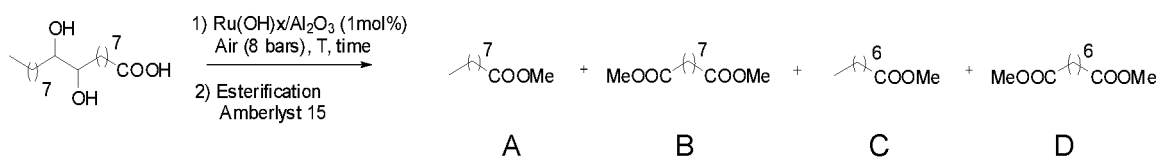
On ajoute l'alumine (2g) sous forme de poudre (après calcination à 550°C pendant 3 heures) dans une solution aqueuse de RuCl_3 à température ambiante (8.3 mM). Après 15 min, on ajuste le pH à 13 par addition d'une solution de NaOH (1M).

Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 24 heures. Le solide est ensuite filtré puis lavé à l'eau et séché sous vide pour donner 2.1 g de $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, ($1 \leq x \leq 3$).

1.c. Synthèse de mono et de di-acide carboxylique à partir de l'acide 9,10-dihydroxystéarique, par coupure oxydante :

35

-9-



On ajoute 2 g (13.7 mmoles) d'acide 9,10-dihydroxystéarique en présence de
 5 1mol% de $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($1 \leq x \leq 3$) dans un autoclave. Le mélange est porté à 150°C pendant 15 h sous 8 bar de pression d'air. Au bout de 15h, le milieu réactionnel est dilué dans 10mL de méthanol puis filtré.

A des fins d'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS), on estérifie le filtrat obtenu les acides gras ne se
 10 prêtant pas à ce type d'analyse. Pour cela, on ajoute 100 mg d'Amberlyst® 15 (dry, Réf. 79291 STREM chemicals) dans le filtrat que l'on met à reflux pendant deux heures.

Le milieu est ensuite filtré pour enlever l' Amberlyst® 15 (dry, réf 79291, STREM chemicals), et le filtrat est évaporé sous pression réduite. On obtient alors le
 15 mélange d'esters attendu pour l'analyse avec un rendement quantitatif (2,34g) d'un mélange ayant les mêmes proportions en acide pélargonique et en acide azélaïque sous forme d'ester.

L'analyse GC/MS des esters obtenus, après estérification selon la méthode précédemment décrite, confirme la présence des produits avec une sélectivité de
 20 100% et un rendement GC de 100% en acide mono ou di-carboxylique.

Le tableau suivant regroupe les résultats trouvés :

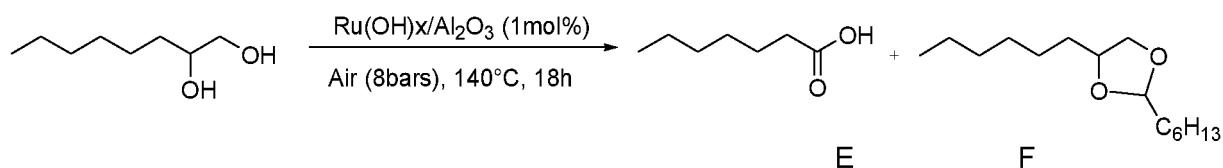
Entrée	Temps (h)	Température (°C)	Conversion (%)	Proportion GC % A/B/C/D
1	15	140	100	48 / 44 / 4 / 4

Les % GC dans le tableau ci-dessus ainsi que dans les tableaux suivants sont exprimés en masse.

25

Exemple 2 : Synthèse d'acide carboxylique à partir de l'acide 1,2-octanediol, par coupure oxydante.

-10-



On met 2 g (mmoles) d'1,2-octanediol en présence de 1mol% de $\text{Ru(OH)}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1 $\leq x \leq 3$) dans un autoclave. Ce catalyseur est identique à celui utilisé dans l'exemple 1.

Le mélange est ensuite porté à 140°C pendant 18 h sous 8 bar de pression d'air. Au bout de 15h, le milieu réactionnel est dilué dans 10mL de méthanol puis filtré. Après évaporation de la phase organique, nous obtenons 2 g de produits.

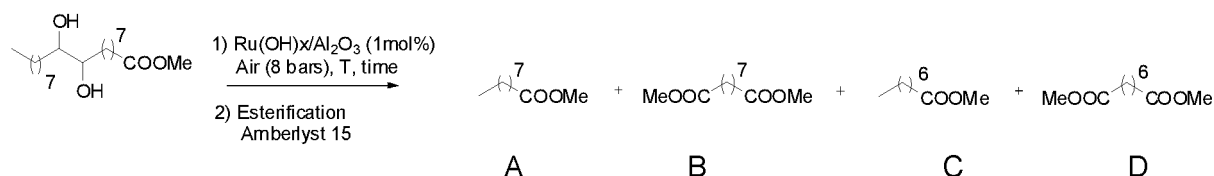
L'analyse GC/MS confirme la présence des produits avec une conversion de 90%.

Le tableau suivant présente les résultats trouvés :

Entrée	Conversion %	Proportion GC % E/F
1	90	3/54

On obtient ainsi le produit F avec une sélectivité supérieure à 90%, qui correspond à l'aldéhyde obtenu par coupure oxydante du diol protégé par le diol lui-même.

Exemple 3 : Synthèse de mono et de di-acide carboxylique à partir de l'acide 9,10-dihydroxystéarate, par coupure oxydante.



On met 8 g de méthyl 9,10-dihydroxystéarate, obtenu par la méthode décrite dans l'exemple 1a appliquée à l'oléate de méthyle commercial de grade technique 75% en présence de 1 mol% de $\text{Ru(OH)}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1 $\leq x \leq 3$) dans un autoclave.

Le catalyseur $\text{Ru(OH)}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ est identique à celui utilisé dans les exemples 1 et 2.

Le mélange est ensuite porté à 150°C pendant 15 h sous 8 bars de pression d'air.

Au bout de 15h, le milieu réactionnel est dilué dans 40mL de méthanol puis filtré.

A des fins d'analyse, le filtrat est ensuite estérifié. Pour cela, on ajoute 400 mg d'Amberlyst 15 (STREM chemicals) au filtrat obtenu lequel est mis à reflux pendant deux heures.

- 5 Le milieu est filtré pour enlever l'Amberlyst 15 (STREM chemicals), puis le filtrat est évaporé sous pression réduite. On obtient alors un mélange contenant les mêmes proportions en (poids/mole) acide pélargonique et en acide azélaïque sous forme d'ester attendu (8,82g) avec une conversion du diol de 94%. L'analyse GC/MS (après estérification selon la méthode précédemment décrite) confirme la présence
- 10 des produits avec une sélectivité de 93%.

Le tableau suivant regroupe les résultats trouvés :

Entrée	Temps (h)	Température (°C)	Conversion (%)	Proportion GC % A/B/C/D
1	15	120	94	44 / 47 / 2 / 2

- L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisations présentés et d'autres
- 15 modes de réalisation apparaîtront clairement à l'homme du métier.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un acide carboxylique ou d'un aldéhyde, par coupure oxydante d'au moins une oléfine, un diol vicinal, ou un époxyde, la réaction étant conduite en présence d'un catalyseur, d'un oxydant et en l'absence de solvant.
5
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'oxydant est de l'oxygène contenu dans une atmosphère gazeuse.
3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel l'atmosphère gazeuse est de l'air.
- 10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le catalyseur utilisé est de formule $M(OH)_x/\text{support}$, M étant un métal choisi parmi le groupe constitué par le ruthénium, le cérium, le palladium, le fer, le cuivre, le nickel, le rhénium, le manganèse, le rhodium, le cobalt, le vanadium, le molybdène, l'or, le tungstène, le plomb et un mélange de ceux-ci, et x est un nombre entier de 0 à 8.
15
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le support est choisi parmi le groupe constitué par l'alumine, la zircone, le charbon, la silice, une zéolite et un mélange de ceux-ci.
- 20 6. Procédé selon la revendication 4, dans lequel M est le ruthénium ou le palladium.
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la proportion de ruthénium utilisée est de 0,01 % à 50 % molaire par rapport au substrat et de 0,01 à 50% par rapport au support.
- 25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la réaction est conduite à une pression de 10^{-3} mbar à 15 bar.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la réaction est conduite à une température de 0°C à 200°C.
- 30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'oléfine est un acide gras ou ester d'acide gras ayant une chaîne carbonée de 10 à 30 atomes de carbones.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel l'acide gras ou l'ester d'acide gras est choisi parmi le groupe constitué par l'acide myristoléique, l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide ricinoléique, l'acide gadoléique, l'acide

-13-

érucique, l'acide nervonique, l'acide linoléique, l'acide alpha-linolénique, l'acide gamma-linolénique, l'acide di-homo-gamma-linolénique, l'acide arachidonique, l'acide timnodonique, et l'acide cervonique.

- 5 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel l'oléfine est l'acide oléique et le diol est le cyclohexane diol.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, permettant la préparation d'un acide dicarboxylique, d'un dialdéhyde et/ou d'un aldéhyde/acide, saturé ou non.
- 10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, permettant la préparation d'un acide carboxylique ou d'un aldéhyde, insaturé.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel les produits obtenus sont l'acide pélargonique et acide azélaïque.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une étape préalable d'hydroxylation d'une oléfine.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 767836
FR 1257421

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2011/046883 A2 (UNIV CENTRAL FLORIDA RES FOUND [US]; BLAIR RICHARD G [US]) 21 avril 2011 (2011-04-21) * alinéas [0002], [0006], [0010], [0014] - [0023]; revendications 1,5,10; figures 2, p13; exemple 3 *	1-13,15, 16	C07C55/18 C07C51/25 C07C53/126
X	SAADA C. DAKDOUKI ET AL: "On-Column Solvent-Free Oxidative Cleavage Reactions of Vicinal Diols by Silica Gel and Paraperiodic Acid: Application to In-Situ Sequential Oxidation and Knoevenagel Reactions", EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 2012, no. 4, 1 février 2012 (2012-02-01), pages 780-784, XP055058923, ISSN: 1434-193X, DOI: 10.1002/ejoc.201101329 * tableaux 1,2 *	1,8,9, 12-14	
X	DEBASISH BANDYOPADHYAY ET AL: "Bismuth nitrate-induced microwave-assisted expeditious synthesis of vanillin from curcumin", ORGANIC AND MEDICINAL CHEMISTRY LETTERS, vol. 2, no. 15, 20 avril 2012 (2012-04-20) , pages 1-4, XP055059073, DOI: 10.1186/2191-2858-2-15 * table 1, lignes 16 à 20; figure 1 *	1,8,9, 13,14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07C C07D
X,D	US 4 006 173 A (ZEIDLER ULRICH) 1 février 1977 (1977-02-01) * colonne 1, ligne 46 - ligne 68 * * colonne 2, ligne 45 - colonne 4, ligne 63 * * exemple 1 *	1-4,8,9, 12,13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 avril 2013		Lacombe, Céline	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 767836
FR 1257421

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	KANGO FUJITANI ET AL: "Preparation of Polycarboxylic Acids by Oxidative Cleavage with Oxygen / Co-Mn-Br System", JOURNAL OF OLEO SCIENCE, vol. 58, no. 12, 1 janvier 2009 (2009-01-01), pages 629-637, XP055059078, ISSN: 1345-8957, DOI: 10.5650/jos.58.629 * alinéa [2.4.3]; figure 5 * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 avril 2013		Lacombe, Céline	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1257421 FA 767836**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **11-04-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2011046883 A2	21-04-2011	CA 2777706 A1	21-04-2011
		US 2012264956 A1	18-10-2012
		WO 2011046883 A2	21-04-2011

US 4006173 A	01-02-1977	BE 812615 A1	23-09-1974
		DE 2314454 A1	03-10-1974
		FR 2222348 A1	18-10-1974
		GB 1450248 A	22-09-1976
		IT 1009346 B	10-12-1976
		JP S5756457 B2	30-11-1982
		JP S49135908 A	27-12-1974
		NL 7402466 A	25-09-1974
		US 4006173 A	01-02-1977
