

(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
30 septembre 2021 (30.09.2021)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2021/190817 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 5/03 (2006.01) C07C 9/22 (2006.01)
C07C 9/16 (2006.01)

Publiée:

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

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2021/053652

(22) Date de dépôt international :

15 février 2021 (15.02.2021)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2003014 27 mars 2020 (27.03.2020) FR
PCT/EP2020/072987
17 août 2020 (17.08.2020) EP

(71) Déposant : **GLOBAL BIOENERGIES** [FR/FR] ; 5 rue
Henri Desbruères, 91000 EVRY (FR).

(72) Inventeurs : **RATTON, Serge** ; 35 rue de la Grande Fon-
taine, 78100 SAINT GERMAIN EN LAYE (FR). **LE-
MAIRE, Marc** ; 32 rue Michel Dupeuble, 69100 VIL-
LEURBANNE (FR). **METAY, Estelle** ; 18 rue de la source,
69360 COMMUNAY (FR).

(74) Mandataire : **HABASQUE, Etienne** et al. ; Cabinet La-
voix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, 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).

(54) Title: BRANCHED ALKANES AND OLEFINS AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) Titre : OLÉFINES ET ALCANES RAMIFIÉS ET LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

(57) Abstract: The invention relates to branched alkanes and olefins comprising n carbon atoms, where n is a number from 9 to 50.

(57) Abrégé : Oléfines et alcanes ramifiés et leur procédé de préparation La présente invention concerne des alcanes et oléfines ramifiés comprenant n atomes de carbone, n représentant un nombre compris entre 9 et 50.

WO 2021/190817 A1

DESCRIPTION**TITRE : Oléfines et alcanes ramifiés et leur procédé de préparation**

5

La présente invention concerne des oléfines ramifiées ou mélange d'isomères d'oléfines ramifiées comprenant n atomes de carbone, n représentant un nombre impair compris entre 9 et 49 ou un nombre n représente 10, 14, 18, 22, 26, 30, 32, 34, 36, 40, 42, 44, 46, 50.

10

La présente invention concerne également des alcanes ramifiés comprenant au moins un groupe tert-butyle et comprenant n atomes de carbone, n étant compris entre 9 et 50.

15

Les alcanes ramifiés comprenant un nombre important d'atomes de carbone, notamment 9 atomes de carbone ou plus, de préférence 16 atomes de carbone ou plus, ont des applications variées. Ils peuvent notamment être utilisés comme ingrédients dans des formulations cosmétiques, dans les formulations agrochimiques, comme additifs plastifiants, lubrifiants, etc... dans des formulations appartenant à divers autres domaines d'applications. Les oléfines, qui permettent un accès à de nombreux alcanes fonctionnalisés ou non, lesdits alcanes pouvant ensuite être utilisés notamment comme ingrédients dans des formulations cosmétiques, dans les formulations agrochimiques, comme additifs plastifiants, lubrifiants, (comme agents alkylants par exemple pour l'accès à des alkylphénols) etc., sont généralement issues de ressources fossiles, notamment pétrole.

20

25

En plus d'avoir un impact négatif sur l'environnement, l'utilisation de ressources fossiles, et notamment pétrole, aboutissent à des alcanes présentant des impuretés de type composés aromatiques.

30

L'utilisation de telles ressources est néfaste pour l'environnement.

Par ailleurs, afin de fournir des produits ayant des propriétés variées, il est indispensable de pouvoir fournir des oléfines présentant un nombre de carbone élevé, des oléfines asymétriques, des oléfines comprenant des groupes fonctionnels, etc.

35

Un objectif de la présente invention est par conséquent de fournir des alcanes ramifiés supérieurs, notamment comprenant n atomes de carbone, n représentant un entier compris entre 9 et 50.

Un autre objectif de la présente invention est également de fournir des oléfines ramifiées supérieures, notamment comprenant n atomes de carbone, n étant compris entre 9 et 50, de préférence n représentant un nombre impair compris entre 9 et 49, de préférence un nombre impair compris entre 9 et 35 ou un nombre n représente 10, 14, 18, 22, 26, 30, 32, 34.

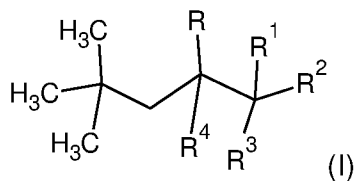
Un autre objectif de la présente invention est de fournir de telles oléfines et de tels alcanes présentant un taux d'impuretés moindre.

Un autre objectif de la présente invention est également de fournir un procédé pour la préparation de telles oléfines et alcanes.

D'autres objectifs encore apparaîtront à la lecture de la description de l'invention qui suit.

La présente demande concerne des composés alcanes ramifiés comprenant au moins un groupe tertio-butyle et choisi parmi les composés suivants :

- Un composé de formule (I)



dans laquelle

R est H ou CH₃, ou CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂,

R¹ est H ou un alkyle

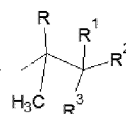
R² est un alkyle

R³ est H ou un alkyle,

R⁴ est CH₃ ou C(CH₃)₃

les alkyles étant linéaires ou ramifiés et choisis de façon à ce que le nombre total d'atomes de carbone (n) du composé de formule (I) est compris entre 12 et 50,

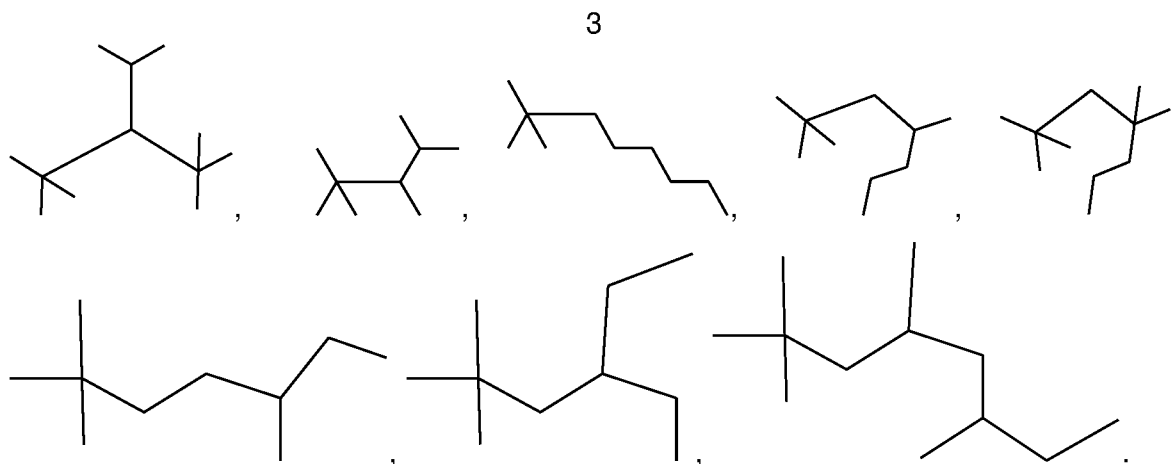
si R¹ et R³ sont H, R² peut être un alkyle linéaire à la condition que R et R⁴ soient CH₃, ou R⁴ est CH₃ et R est CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂



au moins deux carbones adjacents du groupe d'hydrogène,

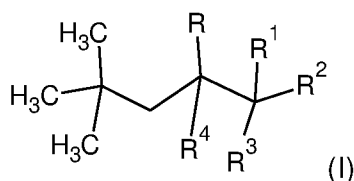
porte un atome

- ou un composé choisi parmi :



De préférence, la présente invention concerne des composés alcanes ramifiés comprenant au moins un groupe tertio-butyle et choisi parmi les composés suivants :

- Un composé de formule (I)



dans laquelle

- R est H ou CH₃, ou CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂,

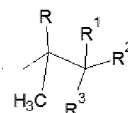
R¹ est H ou un alkyle

R² est un alkyle

R³ est H ou un alkyle,

R⁴ est CH₃ ou C(CH₃)₃

- les alkyles étant linéaires ou ramifiés et choisis de façon à ce que le nombre total d'atomes de carbone (n) du composé de formule (I) est compris 12, 13, 14, 15 ou entre 17 et 50, si R¹ et R³ sont H, R² peut être un alkyle linéaire à la condition que R et R⁴ soient CH₃, ou R⁴ est CH₃ et R est CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂

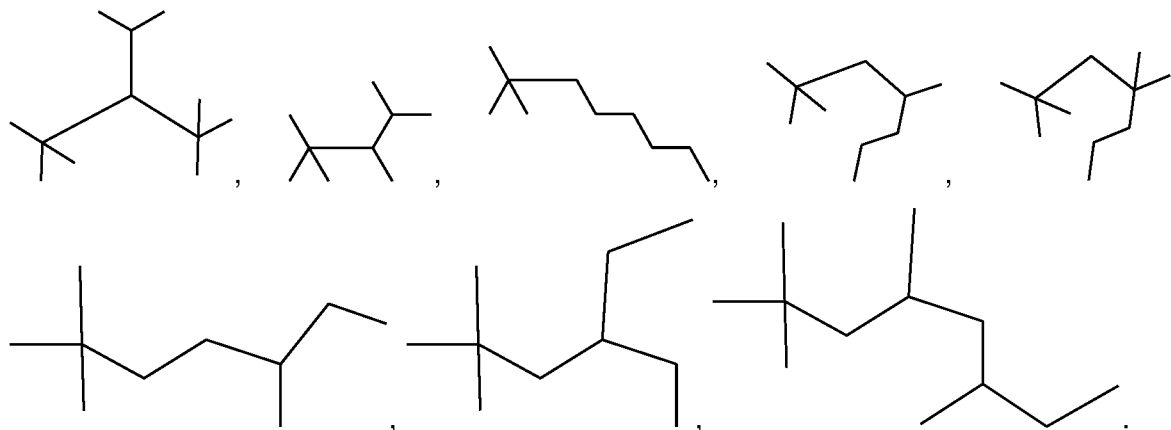


au moins deux carbones adjacents du groupe d'hydrogène,

porte un atome

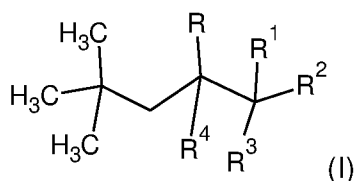
- ou un composé choisi parmi :

4



De préférence, la présente invention concerne des composés alcanes ramifiés comprenant au moins un groupe tertio-butyle et choisi parmi les composés suivants :

- Un composé de formule (I)



dans laquelle

- R est H ou CH₃, ou CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂,

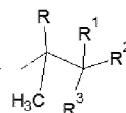
R¹ est H ou un alkyle

R² est un alkyle

R³ est H ou un alkyle,

R⁴ est CH₃ ou C(CH₃)₃

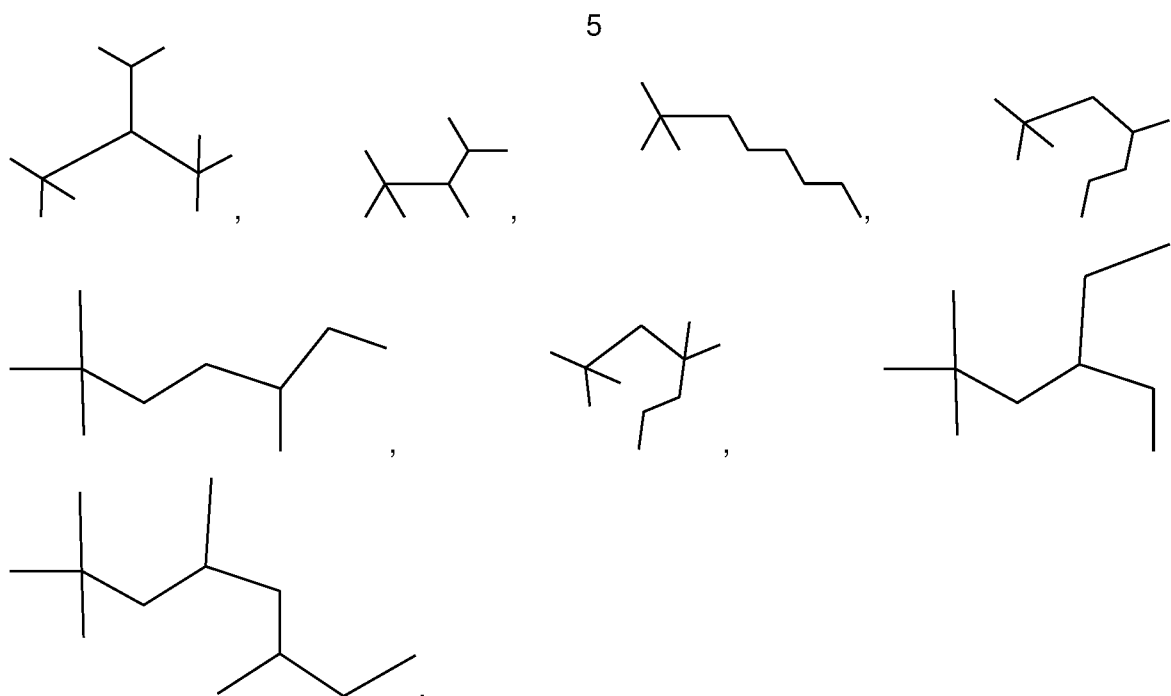
- les alkyles étant linéaires ou ramifiés et choisis de façon à ce que le nombre total d'atomes de carbone (n) du composé de formule (I) est compris entre 12 et 30, si R¹ et R³ sont H, R² peut être un alkyle linéaire à la condition que R et R⁴ soient CH₃, ou R⁴ est CH₃ et R est CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂



au moins deux carbones adjacents du groupe d'hydrogène,

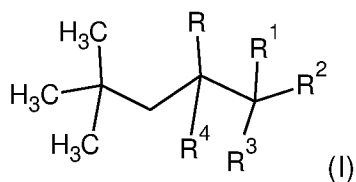
porte un atome

- ou un composé choisi parmi :



5 De préférence, la présente invention concerne des composés alcanes ramifiés comprenant au moins un groupe tertio-butyle et choisi parmi les composés suivants :

- Un composé de formule (I)



10 dans laquelle

R est H ou CH₃, ou CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂,

R¹ est H ou un alkyle

R² est un alkyle

R³ est H ou un alkyle,

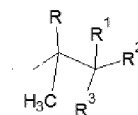
15 R⁴ est CH₃ ou C(CH₃)₃

les alkyles étant linéaires ou ramifiés et choisis de façon à ce que le nombre total d'atomes de carbone (n) du composé de formule (I) est 12, 13, 14, 15 ou entre 17 et 30,

si R¹ et R³ sont H, R² peut être un alkyle linéaire à la condition que R et R⁴ soient CH₃, ou

R⁴ est CH₃ et R est CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂

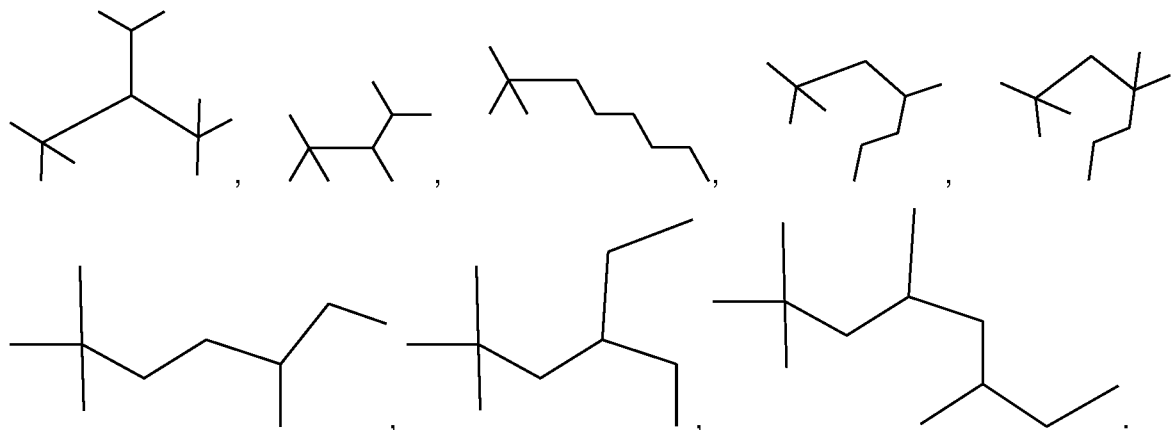
6



au moins deux carbones adjacents du groupe
d'hydrogène,

porte un atome

- ou un composé choisi parmi :

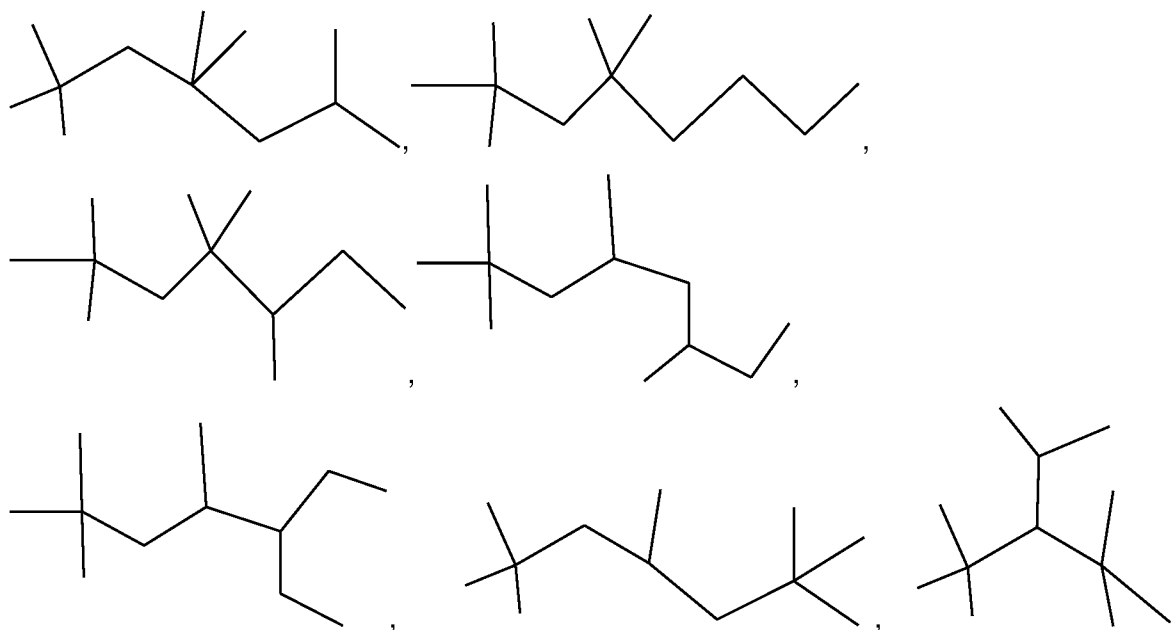


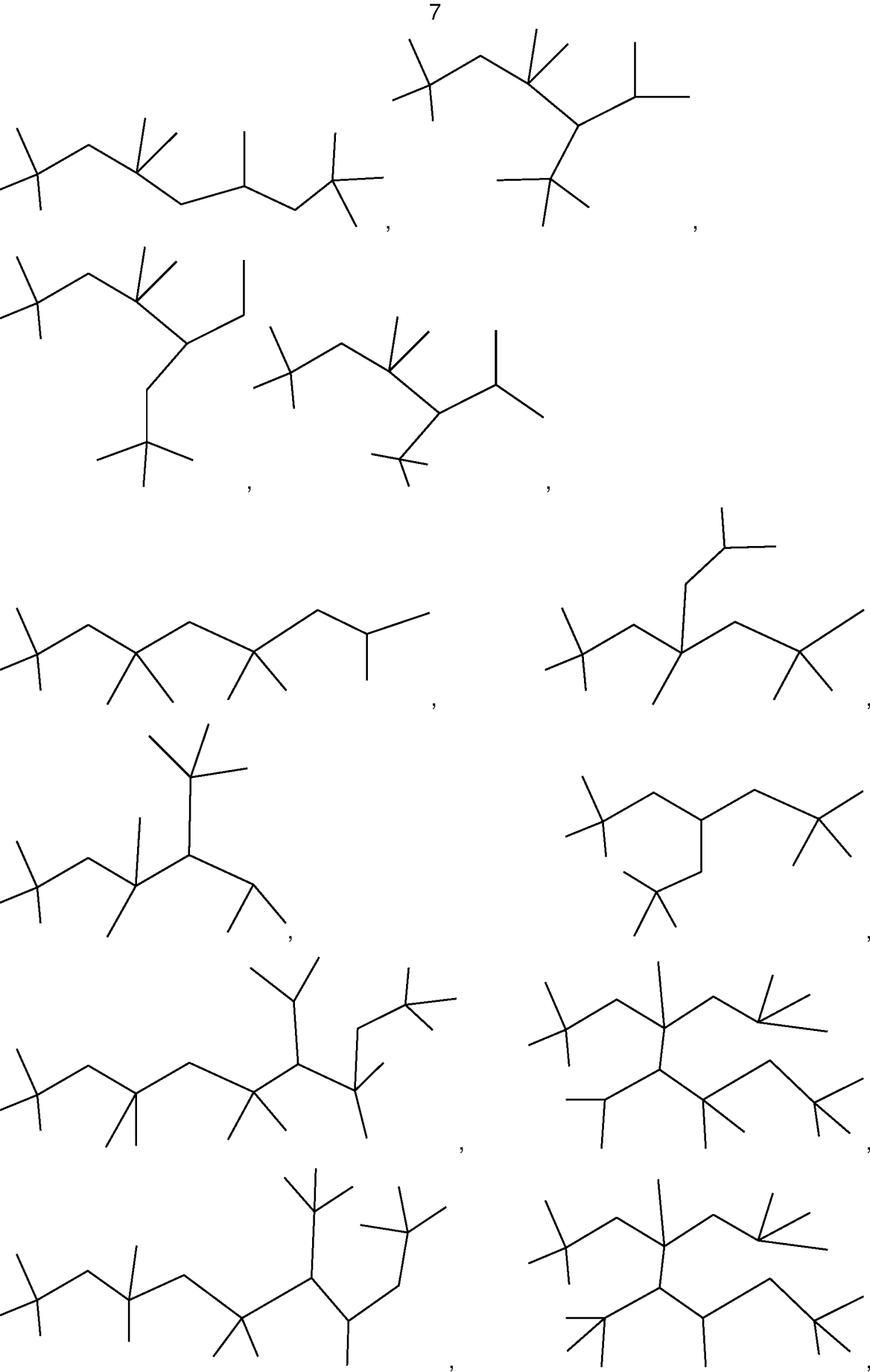
5

De préférence, au moins l'un de R^1 ou R^2 est un groupe $C(CH_3)_3$, un groupe alkyle comprenant un groupe $C(CH_3)_3$ ou un groupe $C(CH_3)_2$ -alkyle.

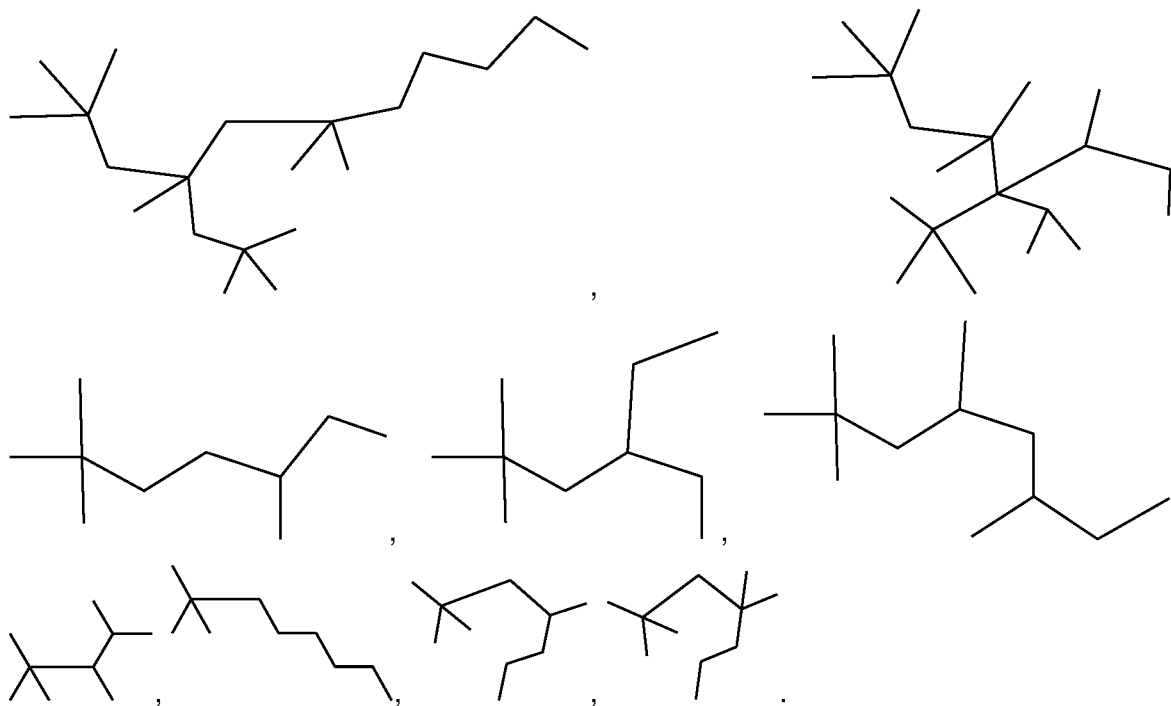
10

De préférence, la présente demande concerne les composés suivants :



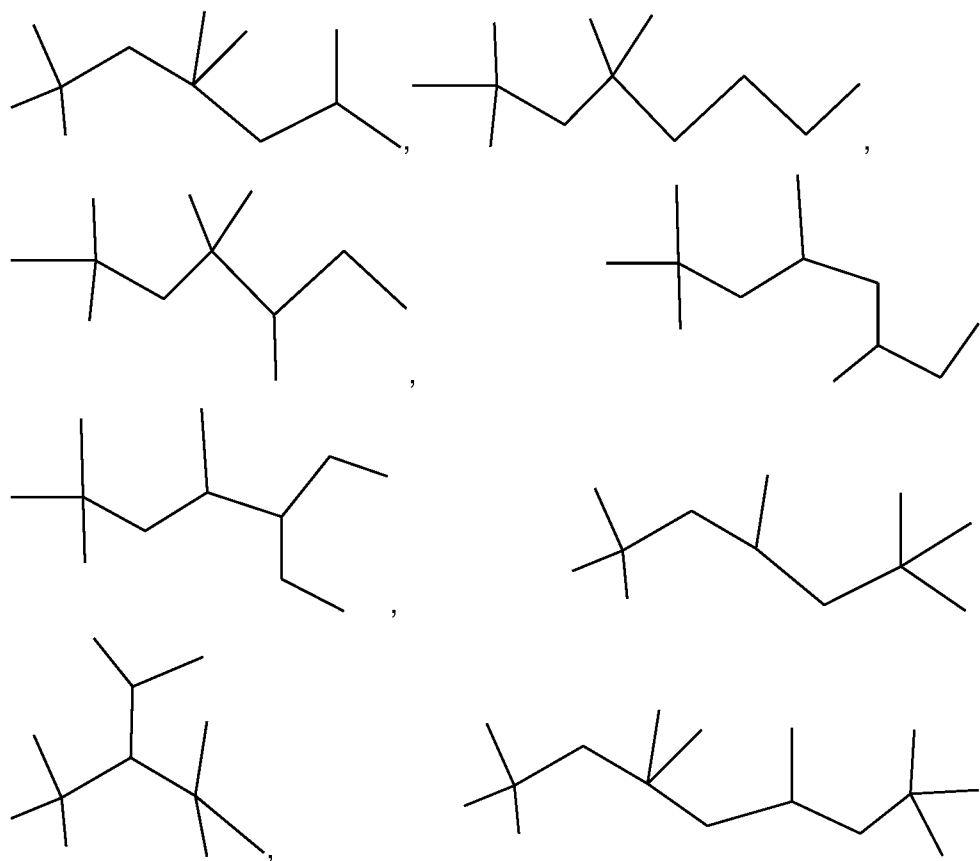


8

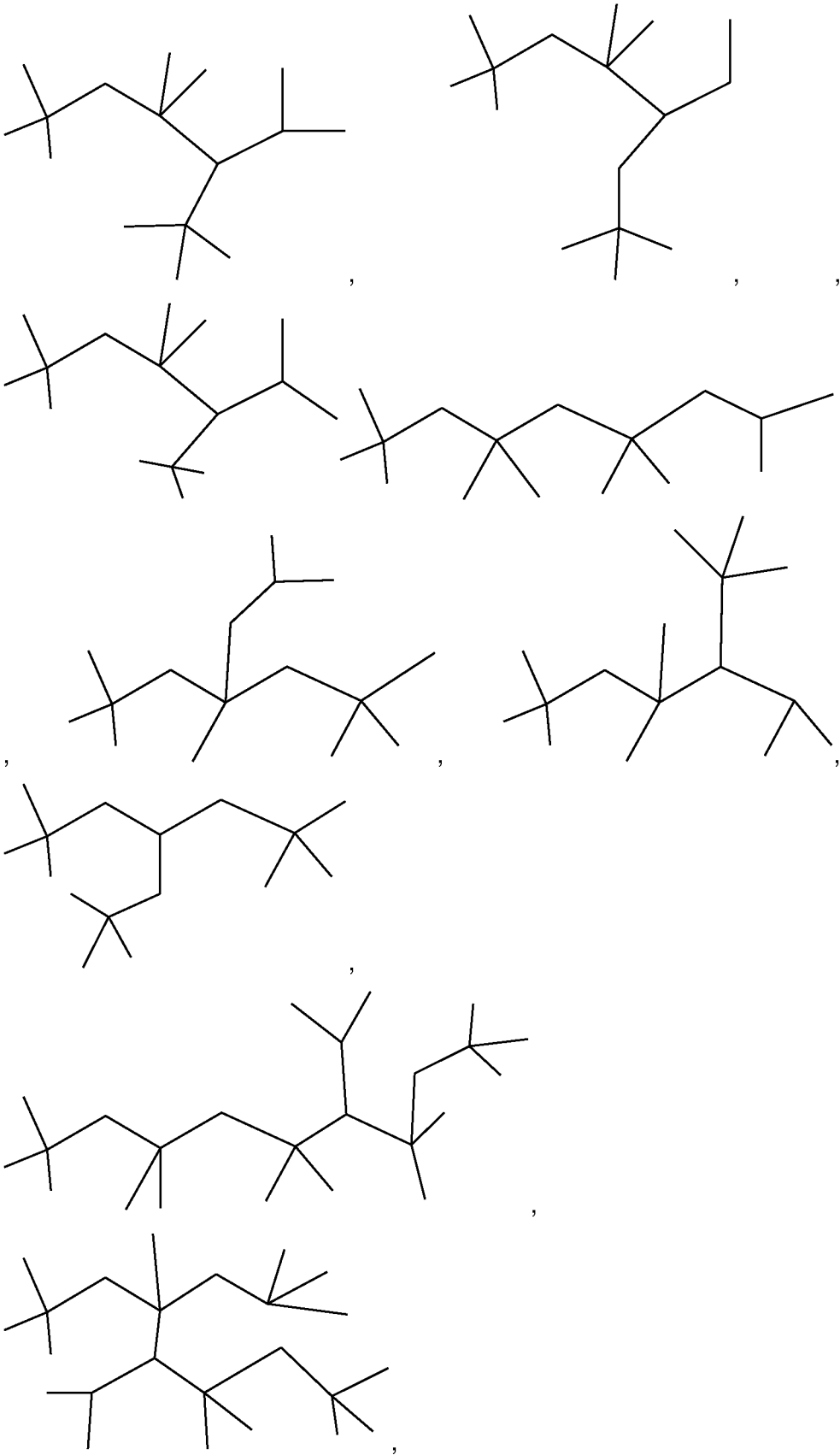


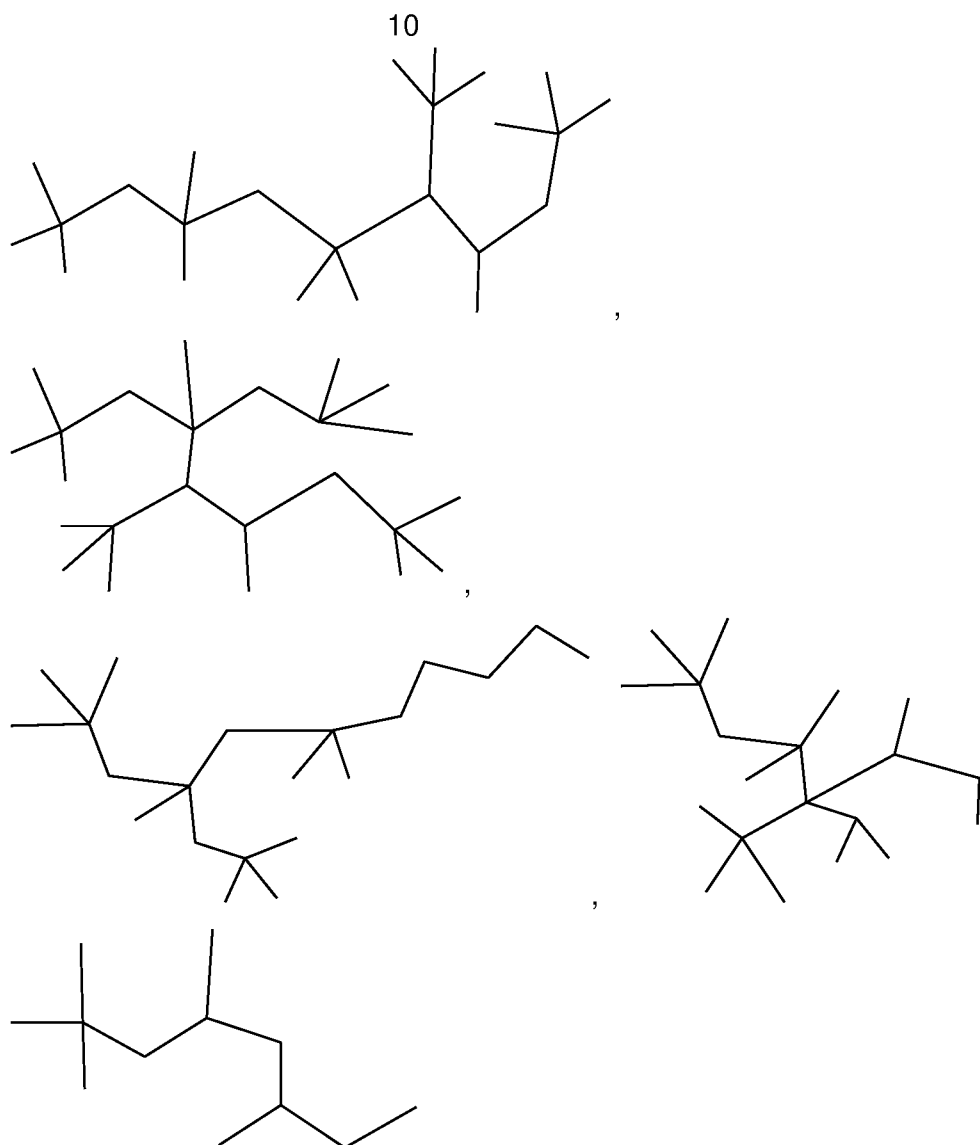
5

De préférence, les alcanes selon l'invention sont choisis parmi :



9

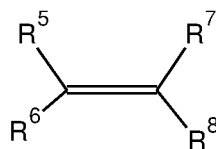




La présente demande concerne également des oléfines ramifiées comprenant au moins un groupe tert-butyle et permettant par hydrogénation, d'obtenir les alcanes ramifiés selon l'invention.

La présente demande concerne également des oléfines ramifiées comprenant n atomes de carbone, n représentant un nombre impair compris entre 9 et 49 ou n représente 10, 14, 18, 22, 26, 30, 32, 34, 36, 40, 42, 44, 46, 50.

De préférence, les oléfines selon l'invention répondent à la formule (I) suivante :



(I)

R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸, identiques ou différents, sont choisis parmi H, les alkyles, linéaires ou ramifiés, l'un au moins de ces alkyles étant ramifié, comprenant de 1 à 48 atomes de carbone et le nombre total d'atomes de carbone de la formule (I) est égale à n, de préférence l'un au moins des groupes R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ est ou comprend un groupe tert-butyle;

sous réserve que :

- au moins deux de R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ est différent de H ; et
- R⁵ et R⁶ ne peuvent pas être simultanément H ; et
- R⁷ et R⁸ ne peuvent pas être simultanément H.

De préférence, l'oléfine comprend 1, 2 ou 3 groupes tert-butyle.

De préférence l'oléfine comprend n atomes de carbone, n représentant un nombre impair compris entre 13 et 49 ou n représente 14, 18, 22, 26, 30, 32, 34, 36, 40, 42, 44, 46, 50.

De préférence l'oléfine comprend n atomes de carbone, n représentant un nombre impair compris entre 15 et 49 ou n représente 14, 18, 22, 26, 30, 32, 34, 36, 40, 42, 44, 46, 50.

De préférence, au plus deux de R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ est H.

De préférence, au plus un de R⁵, R⁶, R⁷ et R⁸ est H.

De préférence, dans les composés de formule (I), R⁵ est H ou alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, et R⁶, R⁷ et R⁸, identiques ou différents, sont choisis parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone.

De préférence, dans les composés de formule (I), R⁵ est H, R⁶ est un alkyle, linéaire comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, R⁷ et R⁸, identiques ou différents, sont choisis parmi les alkyles, linéaires ou ramifiés, comprenant de 1 à 15 atomes de carbone.

Selon l'invention, un groupe alkyle désigne un groupe aliphatique hydrocarboné, saturé, linéaire ou ramifié comprenant, sauf mention contraire, de 1 à 48 atomes de carbone. A titre d'exemples, on peut citer les groupes méthyle, éthyle,

n-propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tertbutyle, pentyle, undécényle, lauryle, palmyle.

L'invention concerne également une composition comprenant un mélange de ces oléfines ramifiées.

Les oléfines ramifiées selon l'invention comprenant un nombre, n, pair d'atomes de carbone peuvent être obtenues par dimérisation d'oléfine ramifiée comprenant n/2 atomes de carbone.

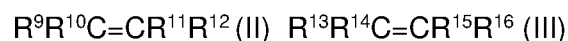
Les oléfines ramifiées selon l'invention peuvent être obtenues par co-dimérisation d'oléfines inférieures ou par métathèse d'oléfines inférieures.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par oléfines inférieures des oléfines comprenant moins de n atomes de carbone.

Une des 2 oléfines engagées provient, de préférence, d'une dimérisation, trimérisation, oligomérisation de l'isobutène donc possédant n x 4C et provenant d'une bioressources d'origine végétale.

Le procédé de co-dimérisation est mis en œuvre entre une oléfine comprenant m atomes de carbone et une oléfine comprenant p atomes de carbone, m et p étant des nombres entiers choisis de façon à ce que m+p=n.

Les oléfines inférieures mises en œuvre dans le procédé de co-dimérisation peuvent par exemple être de formule (II) et (III) :



l'oléfine (II) étant une oléfine exo (double liaison terminale) ou endo (double liaison non terminale) comprenant 4t atomes de carbone, t étant un nombre entier compris entre 1 et 6

ainsi, dans les formules (II) et (III)

R^{11} et R^{12} représentent H et R^9 et R^{10} , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; ou

R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; ou

R^9 représente H et R^{10} , R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ;

R^{13} , R^{14} , R^{15} et R^{16} , identiques ou différents représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; ou

13

R^{13} , R^{15} et R^{16} représentent H et R^{14} représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; ou

R^{13} et R^{14} représentent H et R^{15} et R^{16} identiques ou différents représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; ou

5 R^{13} et R^{15} représentent H et R^{14} et R^{16} identiques ou différents représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

le nombre d'atomes de carbone total de la formule (II) étant m et le nombre d'atomes de carbone total de la formule (III) étant p.

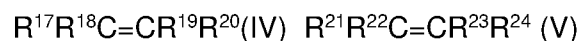
10

Le procédé de métathèse est mis en œuvre entre une oléfine comprenant q atomes de carbone et une oléfine comprenant r atomes de carbone, q et r étant des nombres entiers choisis de façon à ce que q+r soit supérieur à n. En effet, la réaction de métathèse est à l'origine de la perte d'atomes de carbone dans le composé final (perte d'au moins deux atomes de carbone), le nombre d'atomes de carbone perdu étant fonction des oléfines mises en jeu et notamment de la nature des substituants des deux atomes de carbone de la double liaison.

15

Les oléfines inférieures mises en œuvre dans le procédé de métathèse peuvent par exemple être de formule (IV) et (V) :

20



l'oléfine (IV) étant une oléfine exo (double liaison terminale) ou endo (double liaison non terminale) comprenant 4t atomes de carbone, t étant compris entre 1 et 6 ainsi, dans les formules (IV) et (V)

25

R^{19} et R^{20} représentent H et R^{17} et R^{18} , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; ou

R^{17} , R^{18} , R^{19} et R^{20} , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; ou

R^{17} représente H et R^{18} , R^{19} et R^{20} , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ;

30

R^{21} , R^{22} , R^{23} et R^{24} , identiques ou différents représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; ou

R^{21} , R^{23} et R^{24} représentent H et R^{22} représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone ; ou

35

R^{21} et R^{22} représentent H et R^{23} et R^{24} identiques ou différents représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 12 atomes de carbone.

le nombre d'atomes de carbone total de la formule (IV) étant q et le nombre d'atomes de carbone total de la formule (V) étant r.

L'étape de co-dimérisation peut être réalisée en présence d'un catalyseur choisi parmi les acides de Brönsted en solution, par exemple H₂SO₄, H₃PO₄, HF, l'acide méthanesulfonique, l'acide triflique (CF₃SO₃H) ; les acides de Brönsted solides, par exemple résines organiques, argiles, zéolites, H₃PO₄ sur silice ; les acides de Lewis, par exemple ZnCl₂, AlCl₃ ; les composés organométalliques, par exemple complexes Ni, mélanges de complexes de Ni et de Al ; les liquides ioniques, par exemple [BMIm][N(CF₃SO₂)₂] / HN(CF₃SO₂)₂ ; les argiles à structures lamellaires comme la Montmorillonite ; les résines organiques comme les amberlysts, les résines sulfoniques ; les composés organométalliques comme par exemple [LNiCH₂R²⁵][AlCl₄] dans lequel L = PR²⁶, R²⁵ représente un alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant 9 atomes de carbone et R²⁶ représente un groupe -CH₂-R²⁵.

De préférence, la quantité de catalyseur mise en œuvre dans la co-dimérisation est comprise entre 1000 ppm et 10% en poids, de préférence entre 1000 ppm et 5% en poids, par rapport au poids d'oléfine.

L'étape de co-dimérisation est de préférence mise en œuvre à une température comprise entre 30 et 250°C, de préférence entre 100 et 200°C.

De façon particulièrement avantageuse, au moins l'une des 2 oléfines peut être obtenue à partir d'isobutène. De préférence, ledit isobutène est obtenu à partir de bioressources, notamment tel que décrit dans la demande WO2012052427, par exemple à partir de polysaccharides (sucres, amidons, celluloses, etc).

L'étape de métathèse est réalisée en faisant réagir les deux oléfines en présence d'un catalyseur de métathèse, notamment un catalyseur choisi parmi les catalyseurs connus par l'homme du métier pour la métathèse, notamment des catalyseurs au ruthénium notamment les catalyseurs de Grubbs de 2^{ème} génération,, par exemple Benzylidene 1,3-bis(2,4,6-triméthylphényl)-2-imidazolidinylidène dichloro(tricyclohexylphosphine)ruthénium ou (1,3-dimesitylimidazolidine-2-ylidène)(tricyclohexylphosphine)benzylidène ruthénium dichlorure. La quantité de catalyseur est de préférence comprise entre 50 ppm et 5% en poids d'élément Ru, de préférence entre 200 ppm et 1%, par rapport au poids d'oléfine. La réaction est mise en œuvre de préférence à une température comprise entre 0 et 150 °C, par exemple entre 20 et 100°C. Le milieu subit ensuite une étape de purification, par exemple le milieu

réactionnel est dissout dans un solvant, par exemple toluène, puis le mélange obtenu est filtré, par exemple sur alumine neutre.

5 Les oléfines selon l'invention peuvent être utilisées pour la formulation de compositions cosmétiques, de compositions de plastifiants ou encore de compositions de lubrifiants. Les oléfines peuvent également être utilisées comme agents alkylants par exemple pour l'accès à des alkylphénols.

10 Les oléfines de l'invention peuvent également être hydrogénées en alcanes correspondants ou subir des réactions les transformant en alcanes fonctionnalisés, ledits alcanes pouvant être utilisés dans pour la formulation de compositions cosmétiques, de compositions de plastifiants ou encore de compositions de lubrifiants.

15 Les alcanes ramifiés de l'invention peuvent être de façon avantageuse utilisés pour la formulation de compositions cosmétiques, des compositions de plastifiants ou encore des compositions de lubrifiants.

20 La présente demande concerne également l'utilisation des alcanes ramifiés selon l'invention ou mélange d'alcanes ramifiés selon l'invention pour la formulation de compositions cosmétiques, de compositions de plastifiants ou encore de compositions de lubrifiants.

25 Les alcanes ramifiés de l'invention sont obtenus par hydrogénation des oléfines correspondantes comprenant une double liaison, et notamment par hydrogénation des oléfines décrites ci-dessus.

L'étape d'hydrogénation correspond à la mise en présence de l'oléfine avec du dihydrogène (H_2).

30 L'étape d'hydrogénation peut être mise en œuvre en présence d'un catalyseur d'hydrogénation choisi parmi les dérivés de métaux tels que Pd, Pt, Ni, en solution lorsqu'ils sont mis sous forme de complexes organométalliques ou sous forme supportée sur des solides tels silice, alumine ou carbone, et de préférence le nickel de Raney.

L'étape d'hydrogénation peut être mise en œuvre sans solvant ou en présence d'un solvant, le solvant peut notamment être choisis parmi les alcanes qui peuvent se séparer des alcanes ramifiés obtenus des suites de l'hydrogénation par des techniques connus de l'homme du métier, notamment isooctane, des éthers, par exemple diisopropyléther, dibutyléther, ou des alcools lourds, par exemple des alcools comprenant plus de 4 atomes de carbone, par exemple octanol, décanol, dodécanol, isododécanol. De préférence, les solvants sont des solvants biosourcés (*issus de ressources biologiques*), notamment isododécanol issu de l'isododécène biosourcé.

L'étape d'hydrogénation est de préférence mise en œuvre à une température comprise entre 50 et 150°C, par exemple à 80°C.

Lors de l'étape d'hydrogénation, l'hydrogène est introduit en réglant la pression à une valeur constante comprise entre $1,013 \cdot 10^6$ et $5,066 \cdot 10^6$ Pa, par exemple $2,027 \cdot 10^6$ Pa.

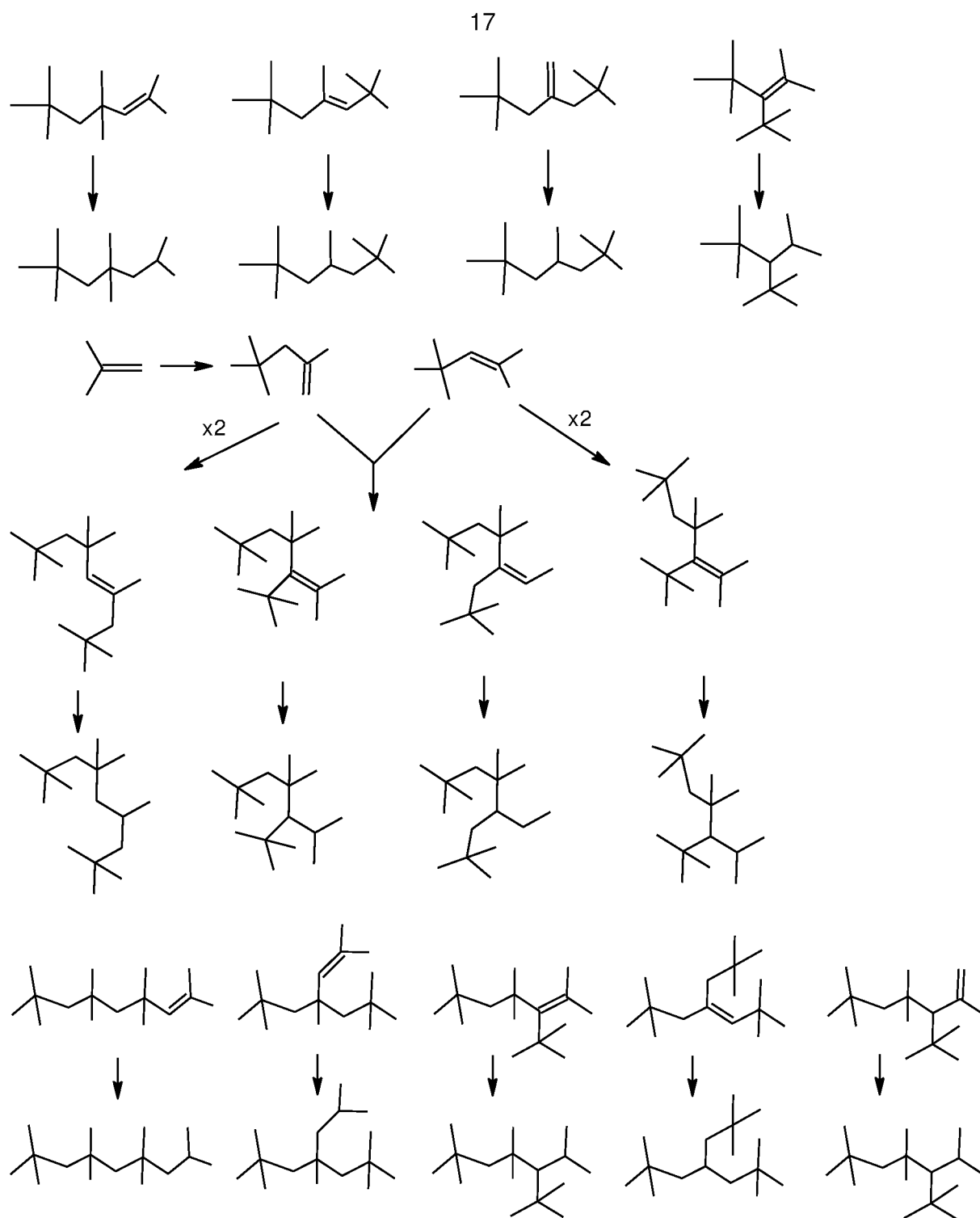
De préférence, l'étape d'hydrogénation a une durée comprise entre 2 et 6 heures, par exemple 3 heures.

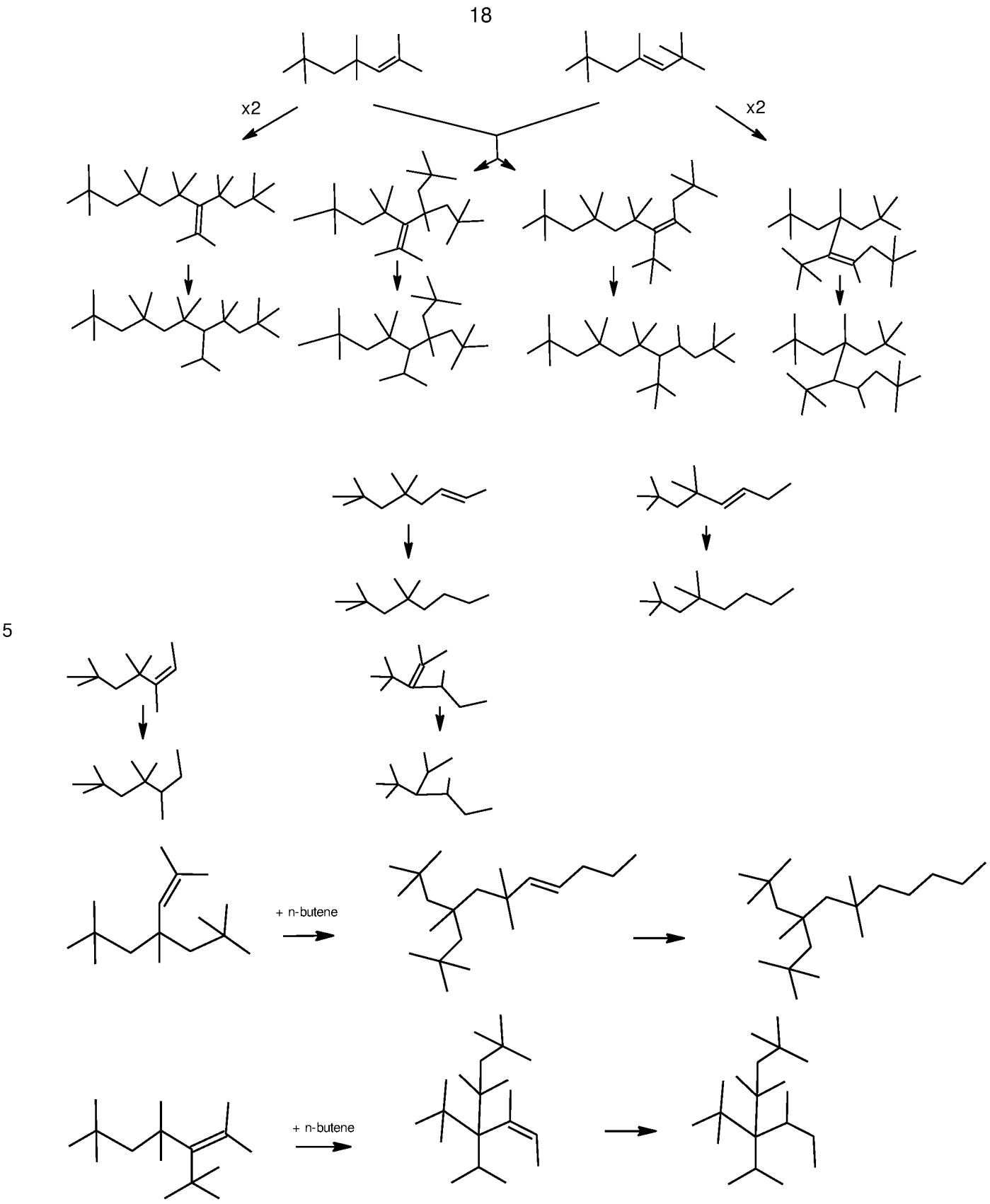
A la fin de l'étape d'hydrogénation, l'excès d'hydrogène peut être éliminé par détente et le réacteur est purgé par trois fois avec un gaz inerte, de préférence azote.

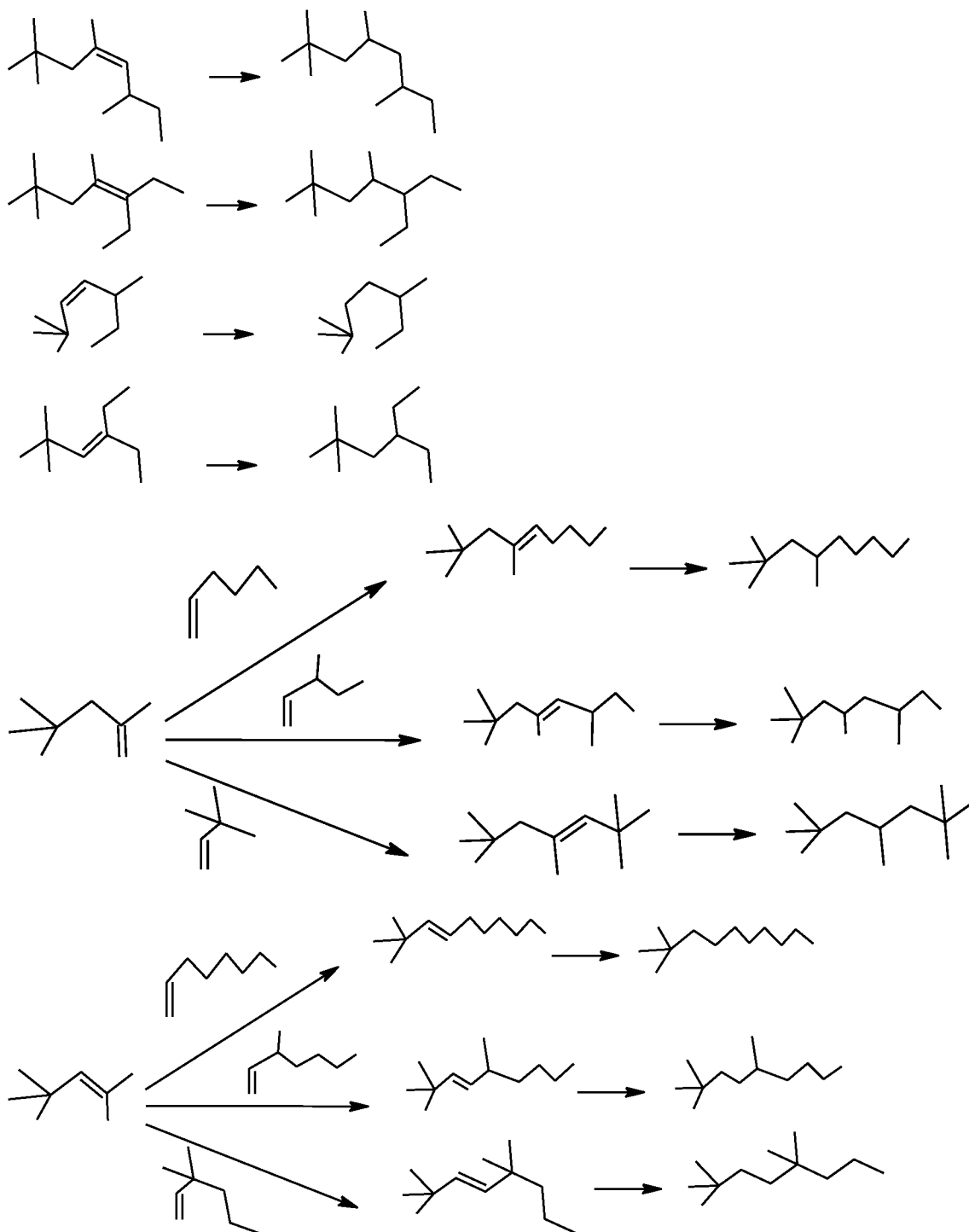
Le catalyseur, s'il est hétérogène peut être récupéré par filtration et peut être recyclé. Le solvant de la réaction peut être séparé par distillation et peut être recyclé. De plus des réacteurs continus peuvent être mis en œuvre avantageusement.

Si nécessaire, les alcanes ramifiés selon l'invention peuvent être séparés et purifiés par distillation.

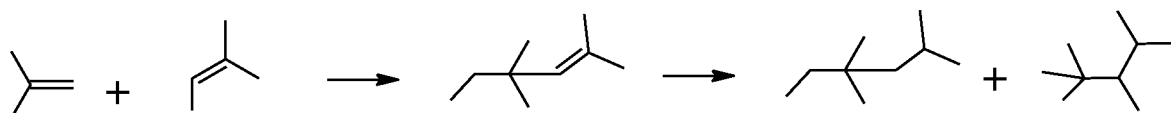
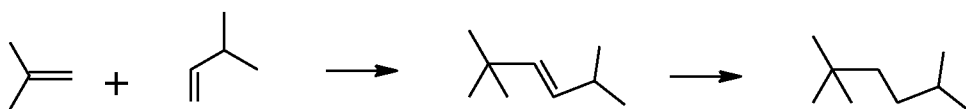
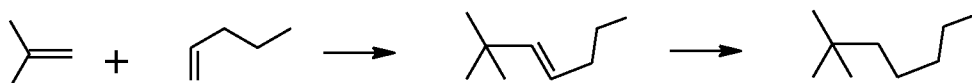
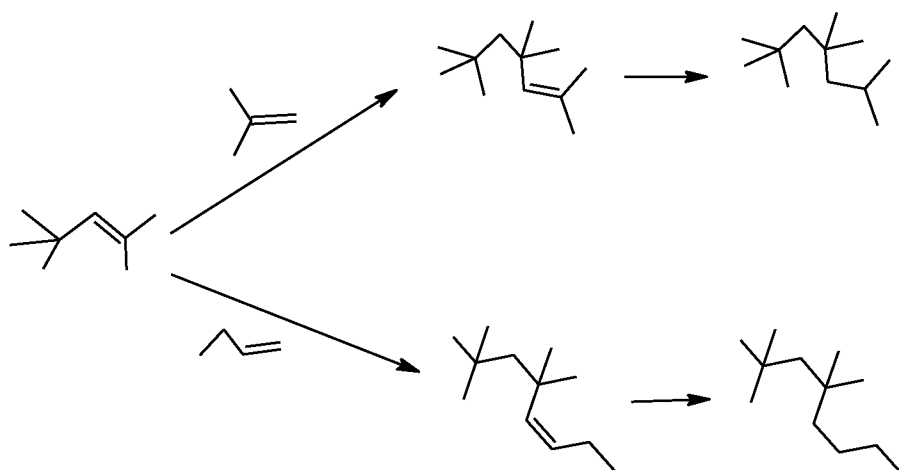
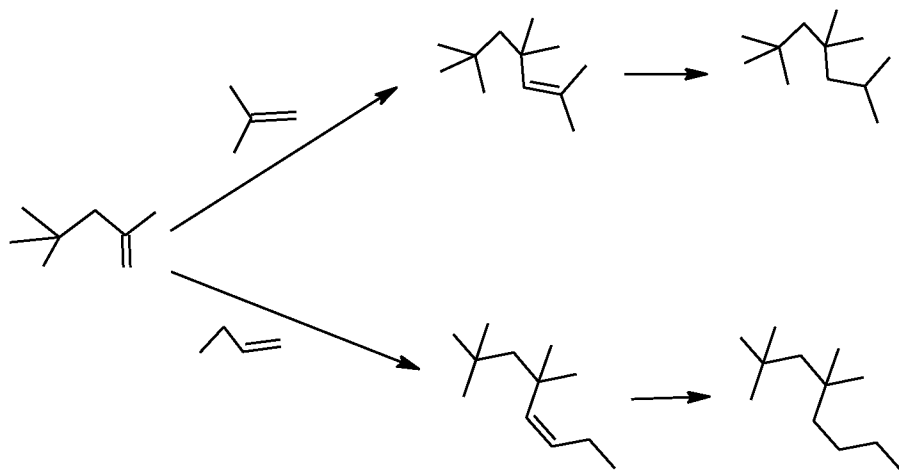
La demande vise plus particulièrement les procédés suivants :



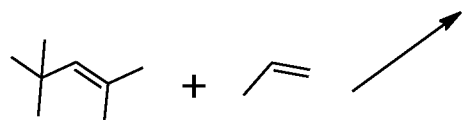
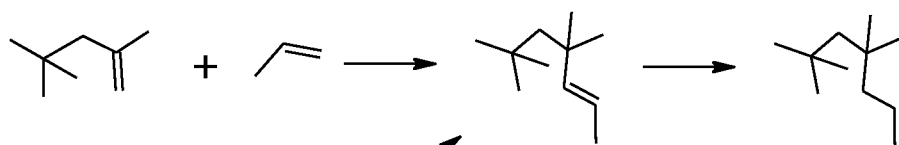


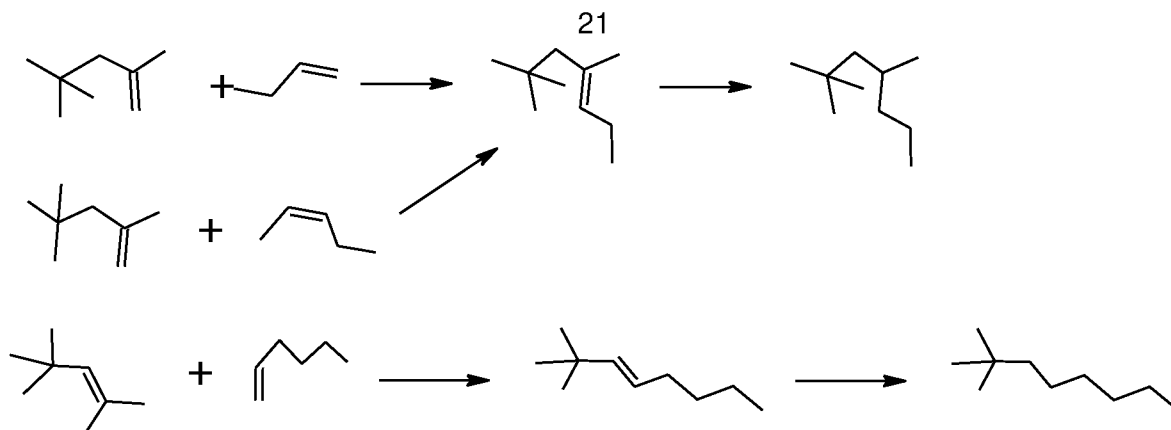


20



5





La présente demande va maintenant être décrite à l'aide des exemples ci-dessous.

5

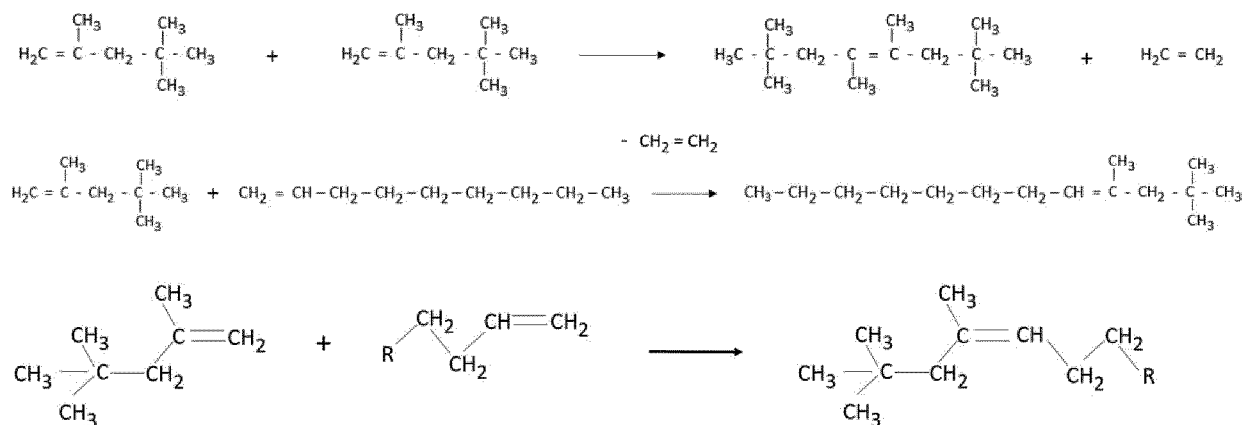
Exemple 1 : Métathèse isooctène et octène

10

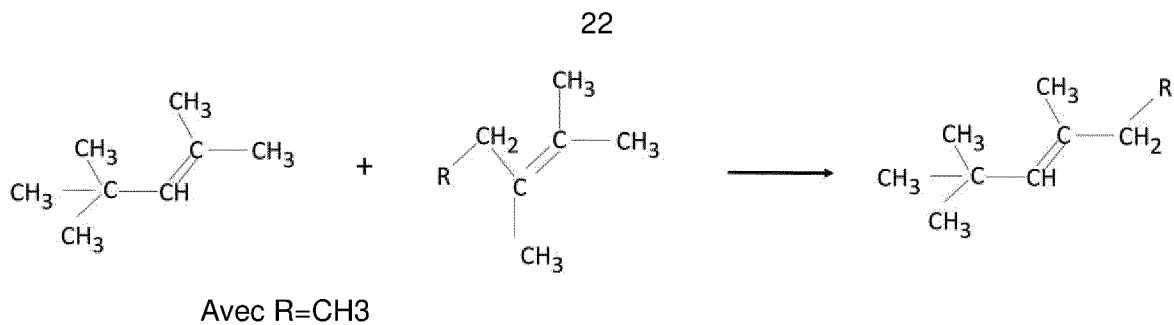
Dans un shlenk sont ajoutés successivement 18.5 mmol d'isooctène (2.1 mL) 4 mmol d'octène (0.45 mL) et (1,3-dimesitylimidazolidine-2-ylidene)(tricyclohexylphosphine)benzylidene ruthenium dichloride (68 mg, 0.08 mmol). La solution est chauffée à 55°C et régulièrement dégazée. Après 40h, 0.3 mL de éthyl vinyl éther sont ajoutés. Le produit est dissout dans le toluène (50 mL) puis filtré sur de l'alumine neutre. 42% de produit (oléfine en C14) sont obtenus après évaporation du solvant.

15

Un procédé identique peut être mis en œuvre pour les réactions suivantes :



20



Les alcanes sont ensuite obtenus par hydrogénation des oléfines, selon le procédé
5 suivant :

Après 3 purges sous courant d'azote, on charge dans un réacteur d'hydrogénation
(agitation et tenue à la pression) :

- 100 g d'oléfine
- 5 g catalyseur Ni Raney
- 50 g d'Isooctane

On porte le mélange agité à une température de 80°C.

On introduit l'hydrogène en réglant la pression à une valeur constante de 20
atmosphères.

On maintient le mélange réactionnel agité, à 50°C, sous pression constante
d'hydrogène durant une durée de 3 heures.

En fin de réaction, l'excès d'hydrogène est éliminé par détente et le ciel du réacteur
est purgé par 3 fois avec de l'azote.

Le milieu réactionnel est dilué dans le cyclohexane pour des besoins analytiques

Le milieu réactionnel est analysé :

La conversion de l'oléfine est de 100%

Le rendement en alcane ramifié selon l'invention est de 100% en produit brut, après
purification par distillation, le rendement est de 95%.

Exemple 2 : Co-dimérisation

On charge dans un autoclave agité, fermé et mis sous atmosphère inerte :

- 100 g d'isooctène
- 100 g de n-octène
- 10g de Montmorillonite
- 5g d'Isooctane

On chauffe progressivement et la co-dimérisation commence vers 150°C.

On continue à augmenter la température jusqu'à 200°C.

On maintient le mélange sous agitation et à ce palier de température pendant 3 heures.

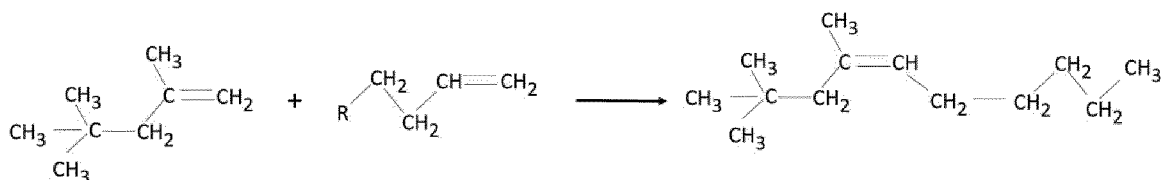
On refroidit le mélange réactionnel jusqu'à la température ambiante

On sépare le catalyseur Montmorillonite de la phase liquide par filtration.

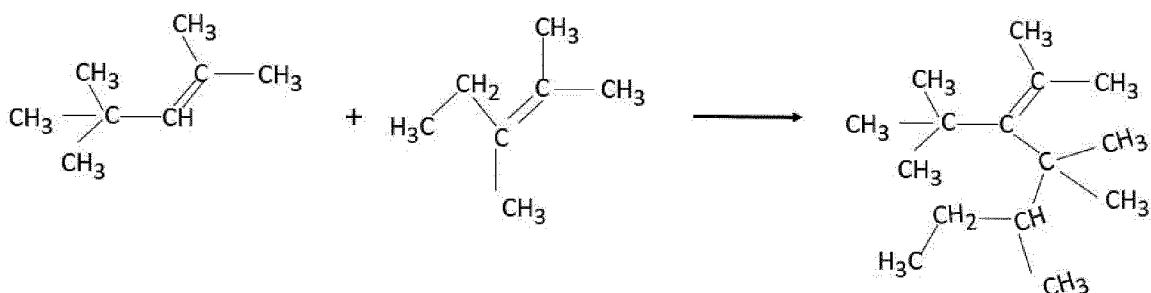
La phase liquide est diluée dans un solvant cyclohexane pour les besoins de l'analyse.

La conversion est comprise entre 70 et 95%. Les rendements en hexadodécène, produits de co-dimérisation de l'isooctène avec le n octène sont compris entre 50 et 90%.

Un procédé identique peut être mis en œuvre pour les réactions suivantes :



Avec R=CH₃



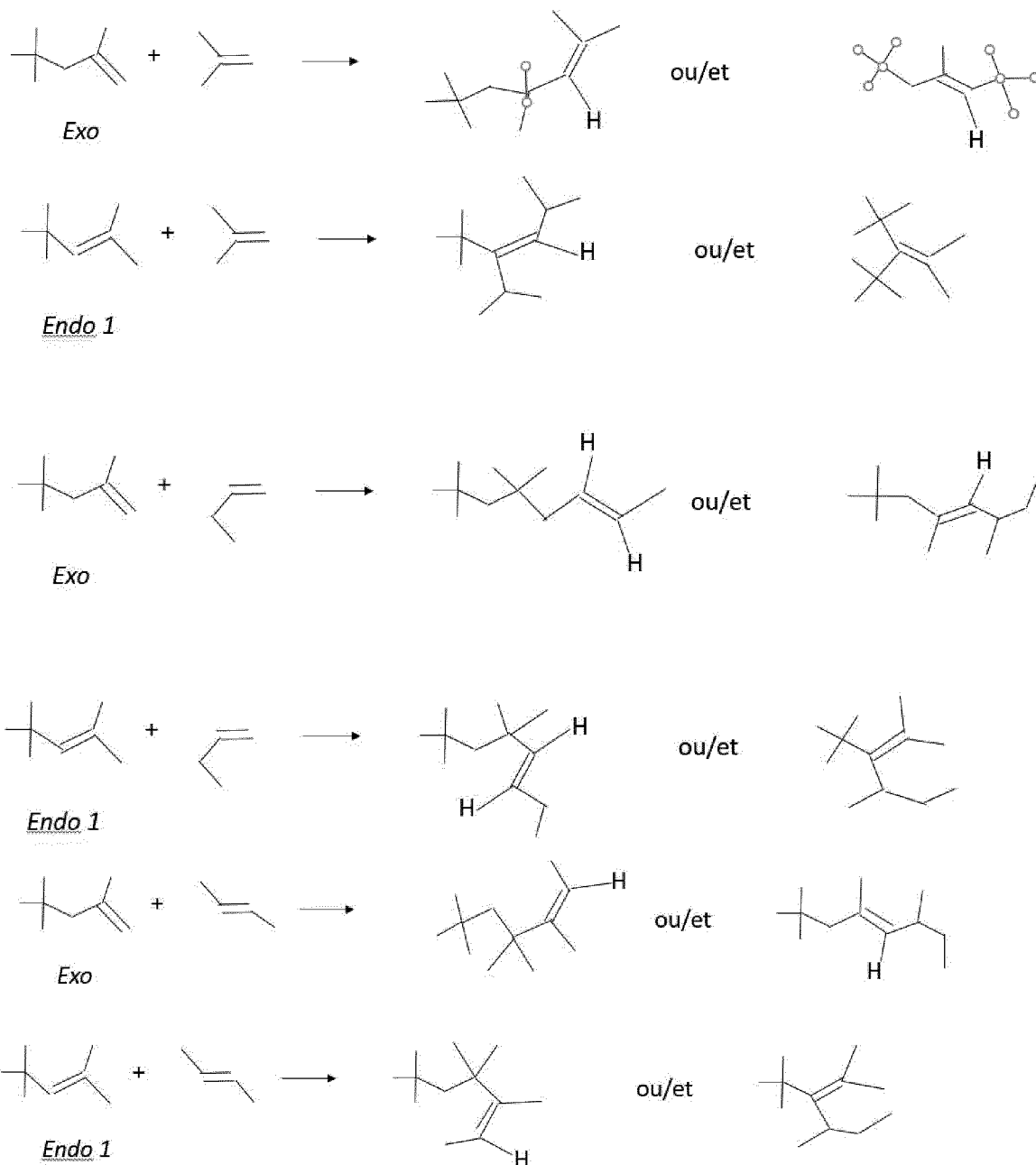
Les alcanes selon l'invention sont ensuite obtenus par hydrogénation des oléfines en mettant en œuvre le même procédé que celui décrit à l'exemple 1.

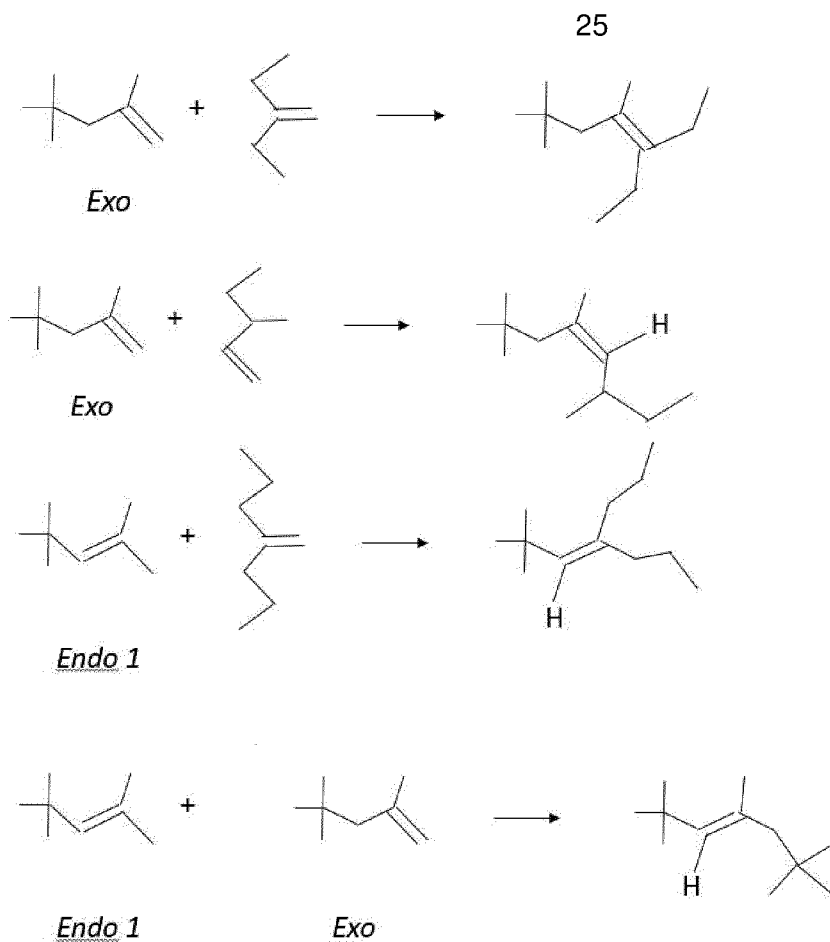
Le rendement en alcane ramifié selon l'invention est de 100% en produit brut, après purification par distillation, le rendement est de 95%.

Exemple 3 : Obtention d'alcane en C12

Les procédés de l'invention (co-dimérisation et métathèse) peuvent être mis en œuvre pour obtenir des oléfines comprenant 12 atomes de carbone, selon par exemple les schémas réactionnels suivants :

5





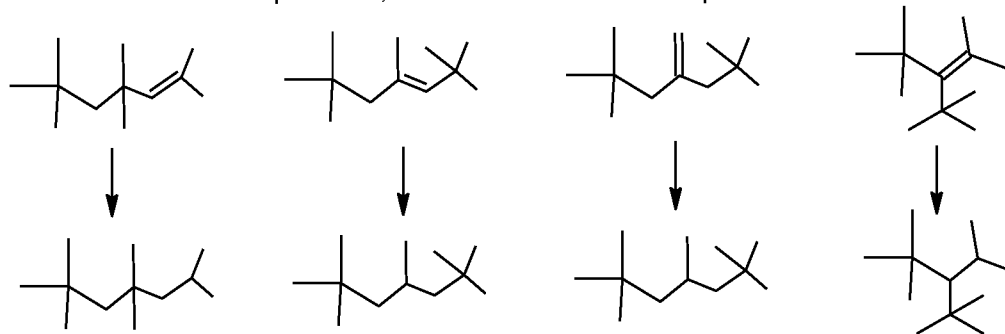
5

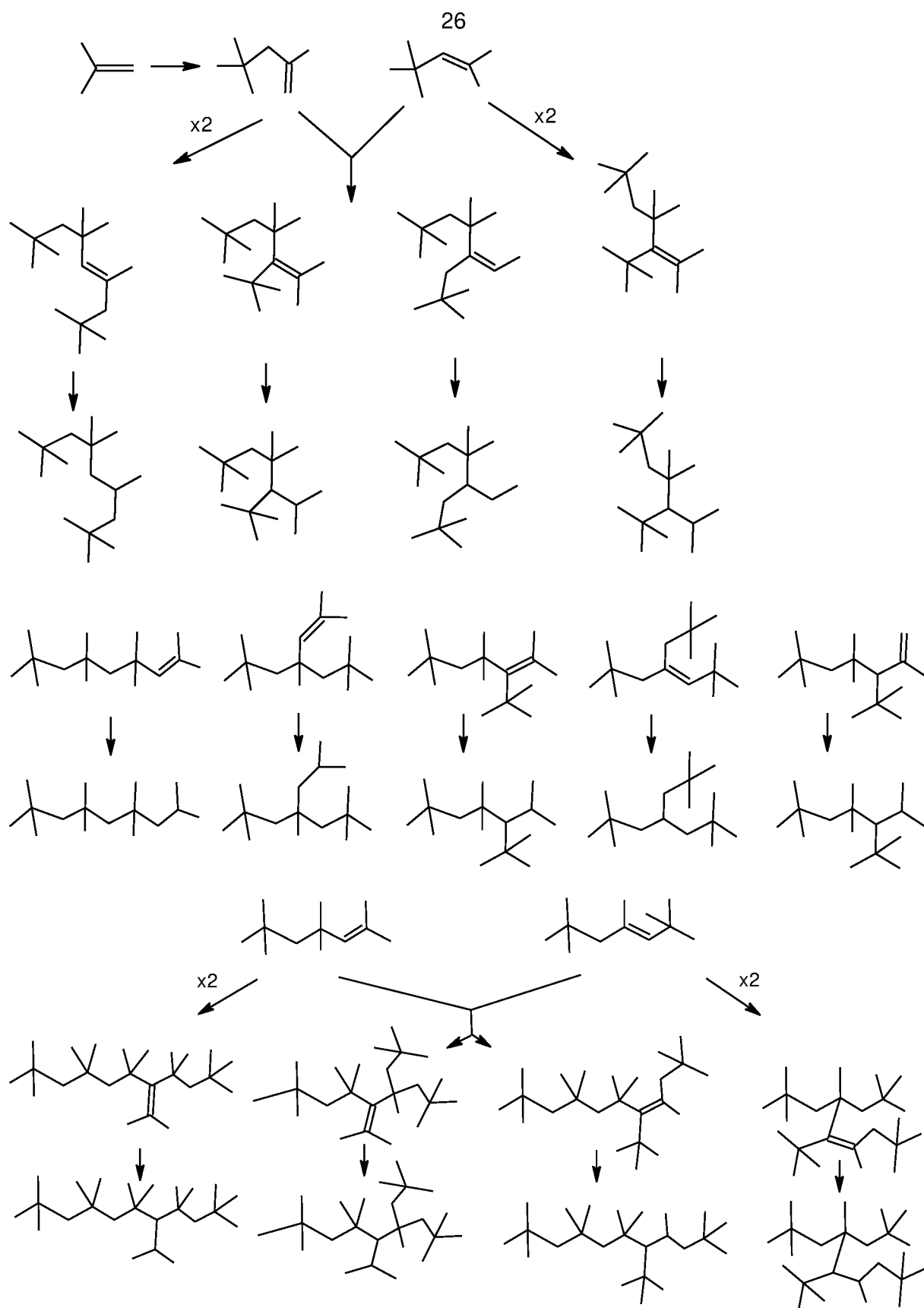
Les alcanes selon l'invention sont ensuite obtenus par hydrogénation des oléfines en mettant en œuvre le même procédé que celui décrit à l'exemple 1.

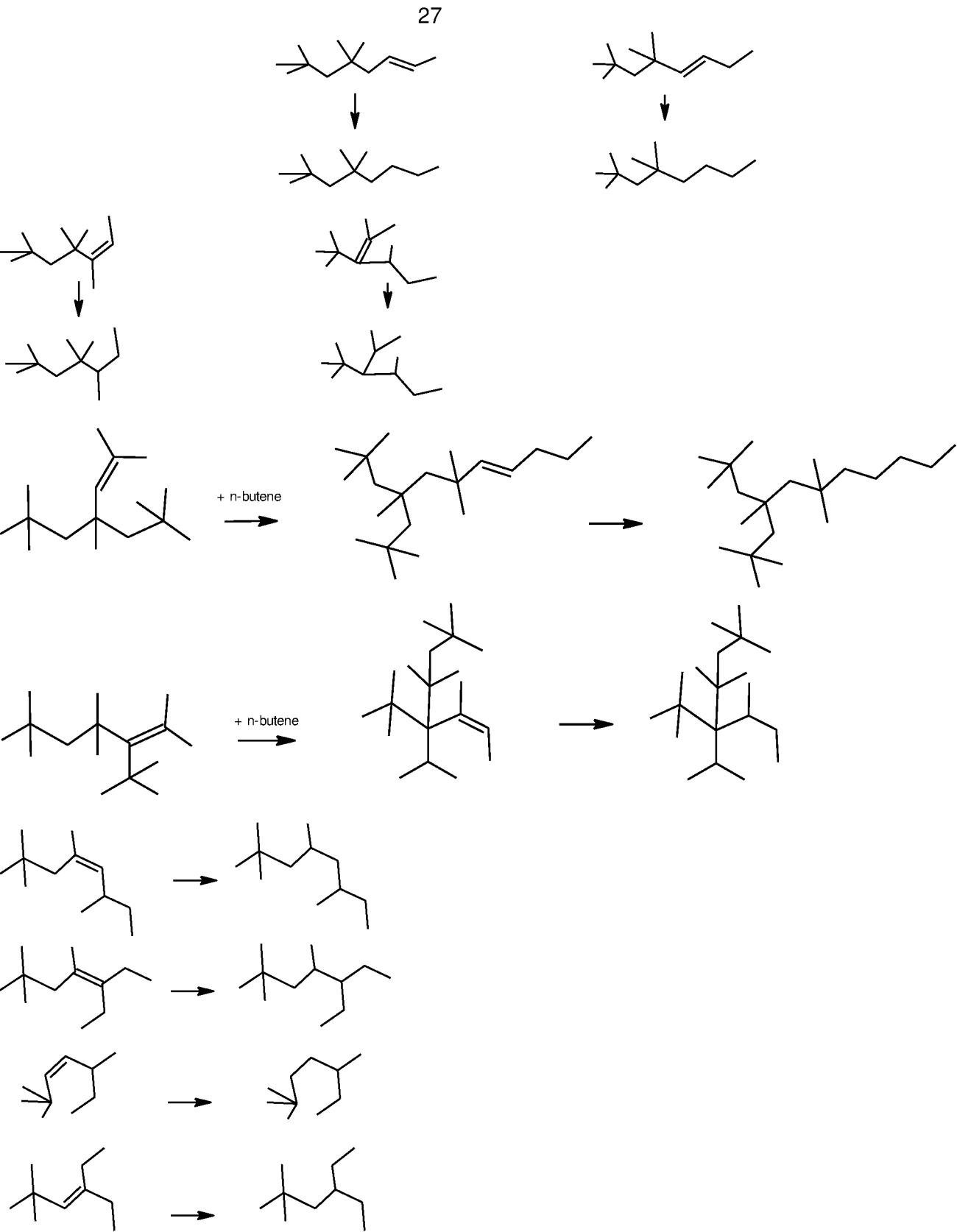
Le rendement en alcane ramifié selon l'invention est de 100% en produit brut, après purification par distillation, le rendement est de 95%.

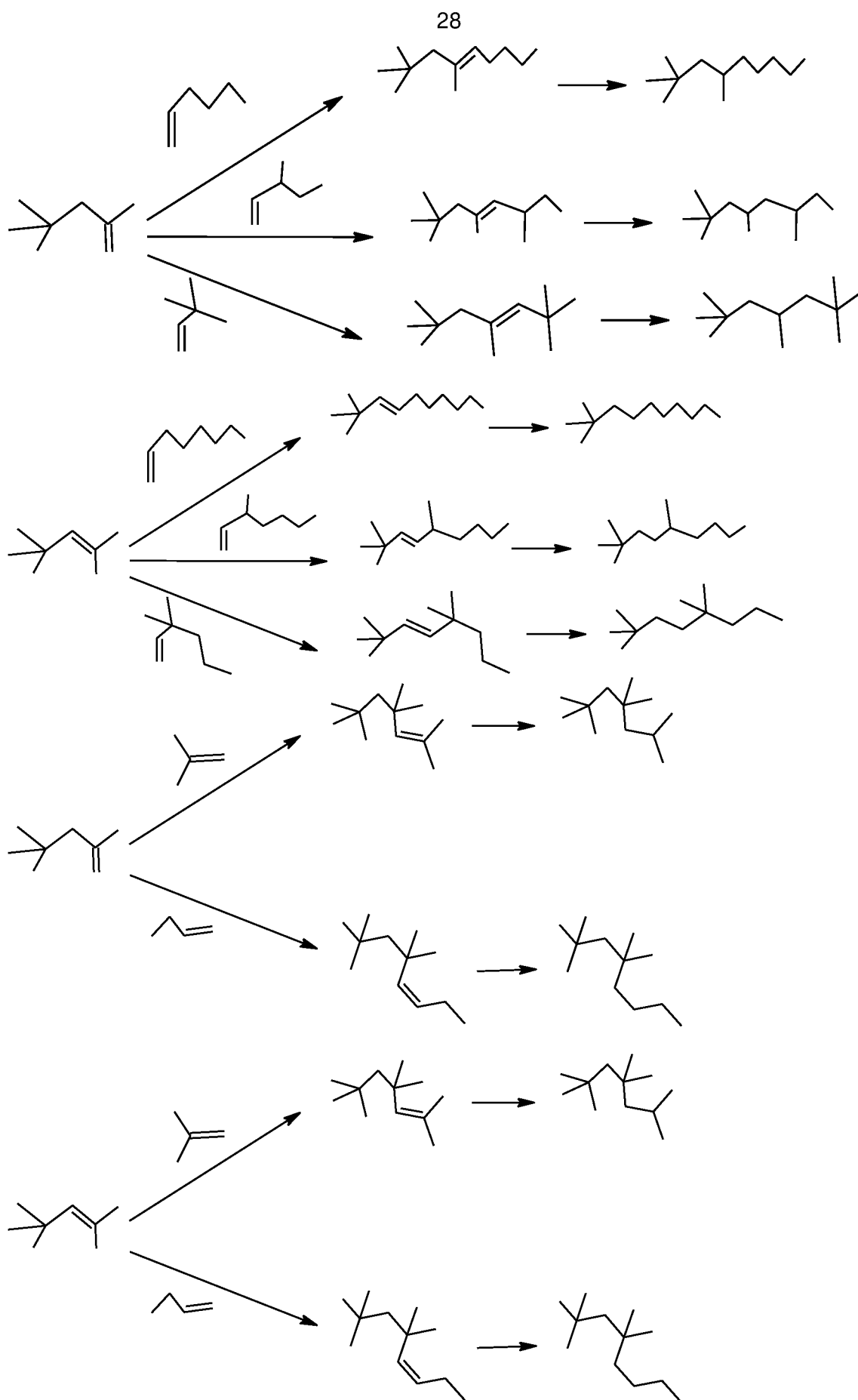
10

En suivant le même procédé, les réactions suivantes peuvent être mises en œuvre :

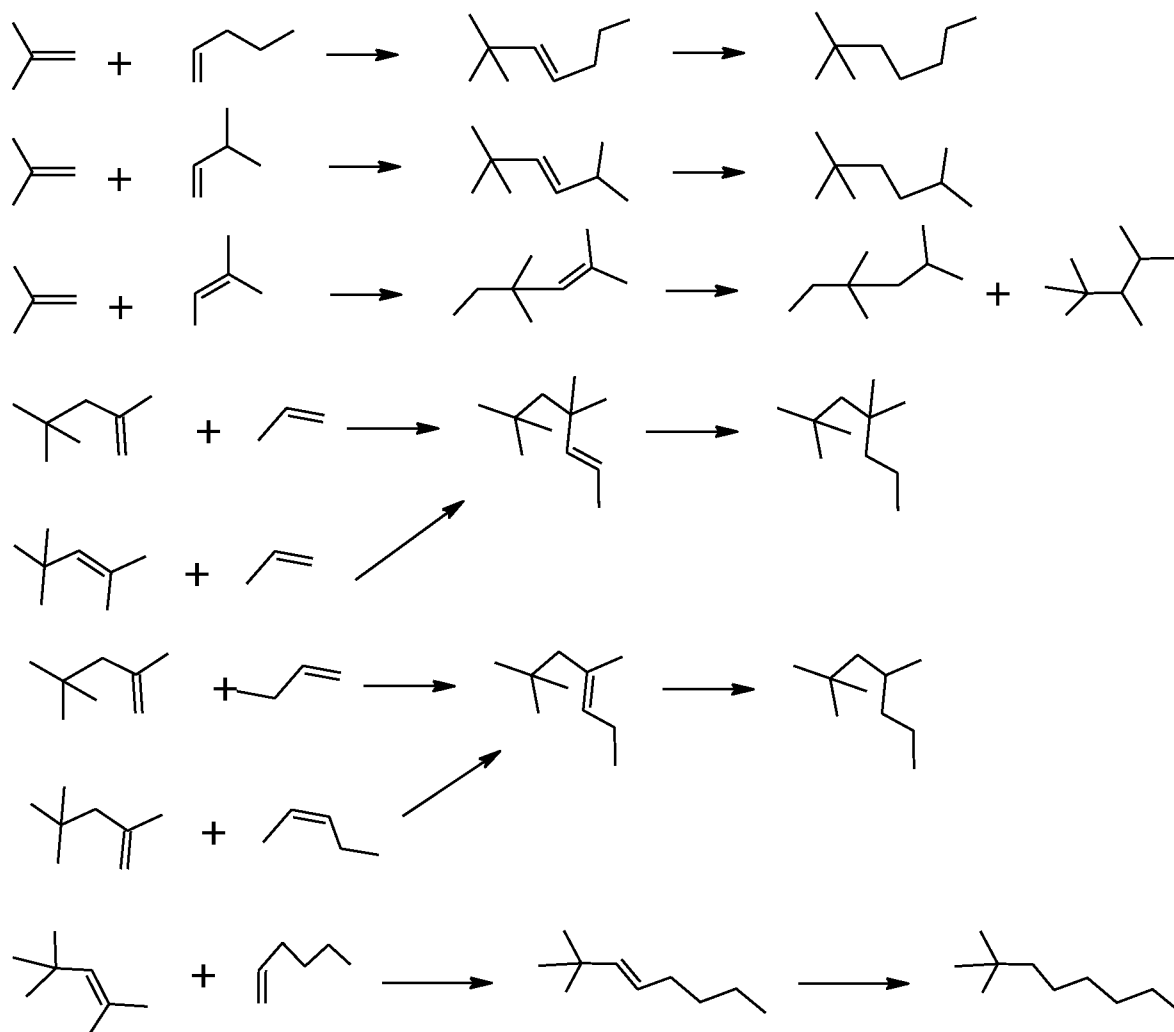








29



5

Les alcanes selon l'invention sont ensuite obtenus par hydrogénation des oléfines en mettant en œuvre le même procédé que celui décrit à l'exemple 1.

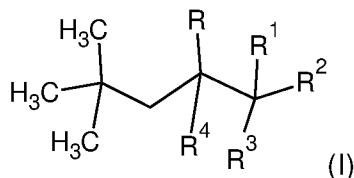
Le rendement en alcane ramifié selon l'invention est de 100% en produit brut, après purification par distillation, le rendement est de 95%.

10

REVENDICATIONS

1. Composés alcanes ramifiés comprenant au moins un groupe tertio-butyle et choisi parmi les composés suivants :

- 5 - Un composé de formule (I)



dans laquelle

R est H ou CH₃, ou, CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂,

- 10 R¹ est H ou un alkyle

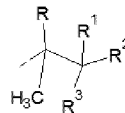
R² est un alkyle

R³ est H ou un alkyle,

R⁴ est CH₃ ou C(CH₃)₃

- 15 les alkyles étant linéaires ou ramifiés et choisis de façon à ce que le nombre total d'atomes de carbone (n) du composé de formule (I) est compris entre 12 et 50,

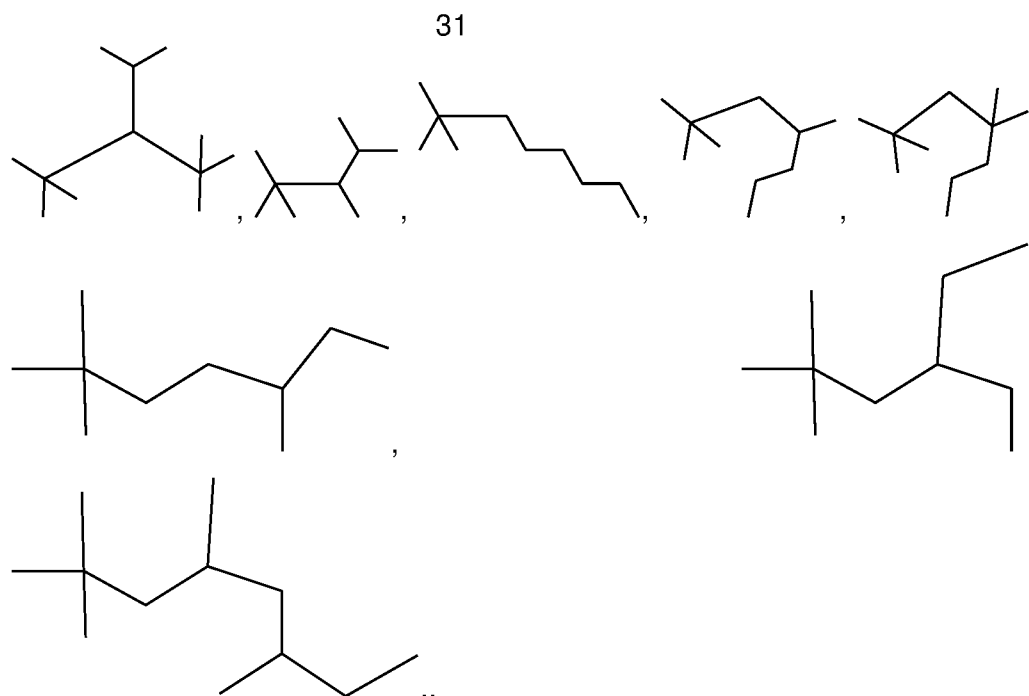
si R¹ et R³ sont H, R² peut être un alkyle linéaire à la condition que R et R⁴ soient CH₃, ou R⁴ est CH₃ et R est CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂



au moins deux carbones adjacents du groupe d'hydrogène,

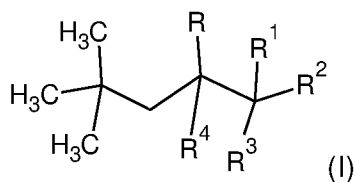
porte un atome

- 20 - ou un composé choisi parmi :



5 **2.** Composés alcanes ramifiés selon la revendication 1 choisi parmi les composés suivants :

- Un composé de formule (I)



10 dans laquelle

R est H ou CH₃, ou, CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂,

R¹ est H ou un alkyle

R^2 est un alkyle

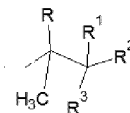
R³ est H ou un alkyle,

15 R^4 est CH_3 ou $C(CH_3)_3$

les alkyles étant linéaires ou ramifiés et choisis de façon à ce que le nombre total d'atomes de carbone (n) du composé de formule (I) est compris entre 12 et 30,

si R¹ et R³ sont H, R² peut être un alkyle linéaire à la condition que R et R⁴ soient CH₃, ou R⁴ est CH₃ et R est CH₂C(CH₃)₃ ou CH(CH₃)₂ ou CH₂CH(CH₃)₂

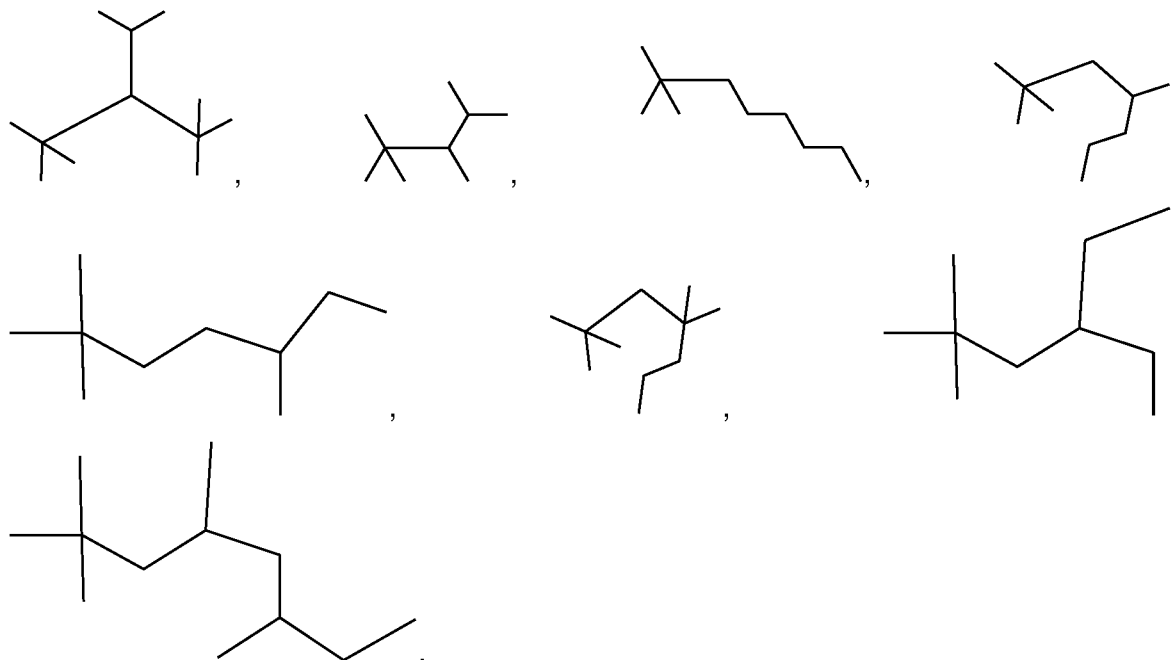
32



au moins deux carbones adjacents du groupe
d'hydrogène,

porte un atome

- ou un composé choisi parmi :

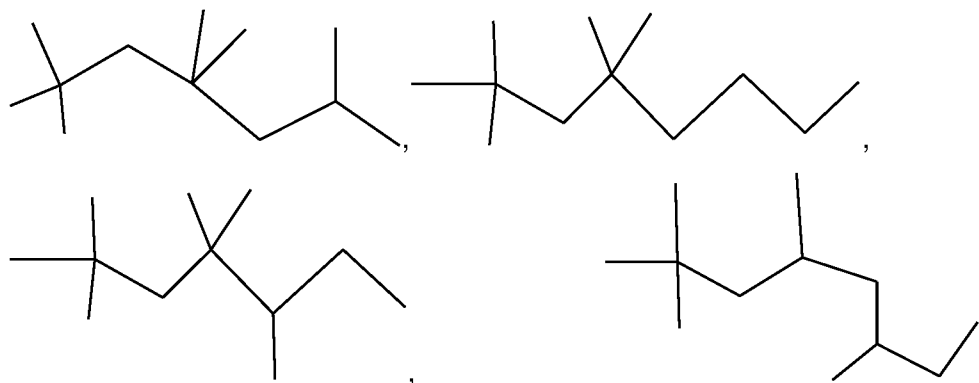


5

3. Composé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel au moins l'un de R^1 ou R^2 est un groupe $C(CH_3)_3$, un groupe alkyle comprenant un groupe $C(CH_3)_3$ ou un groupe $C(CH_3)_2$ -alkyle.

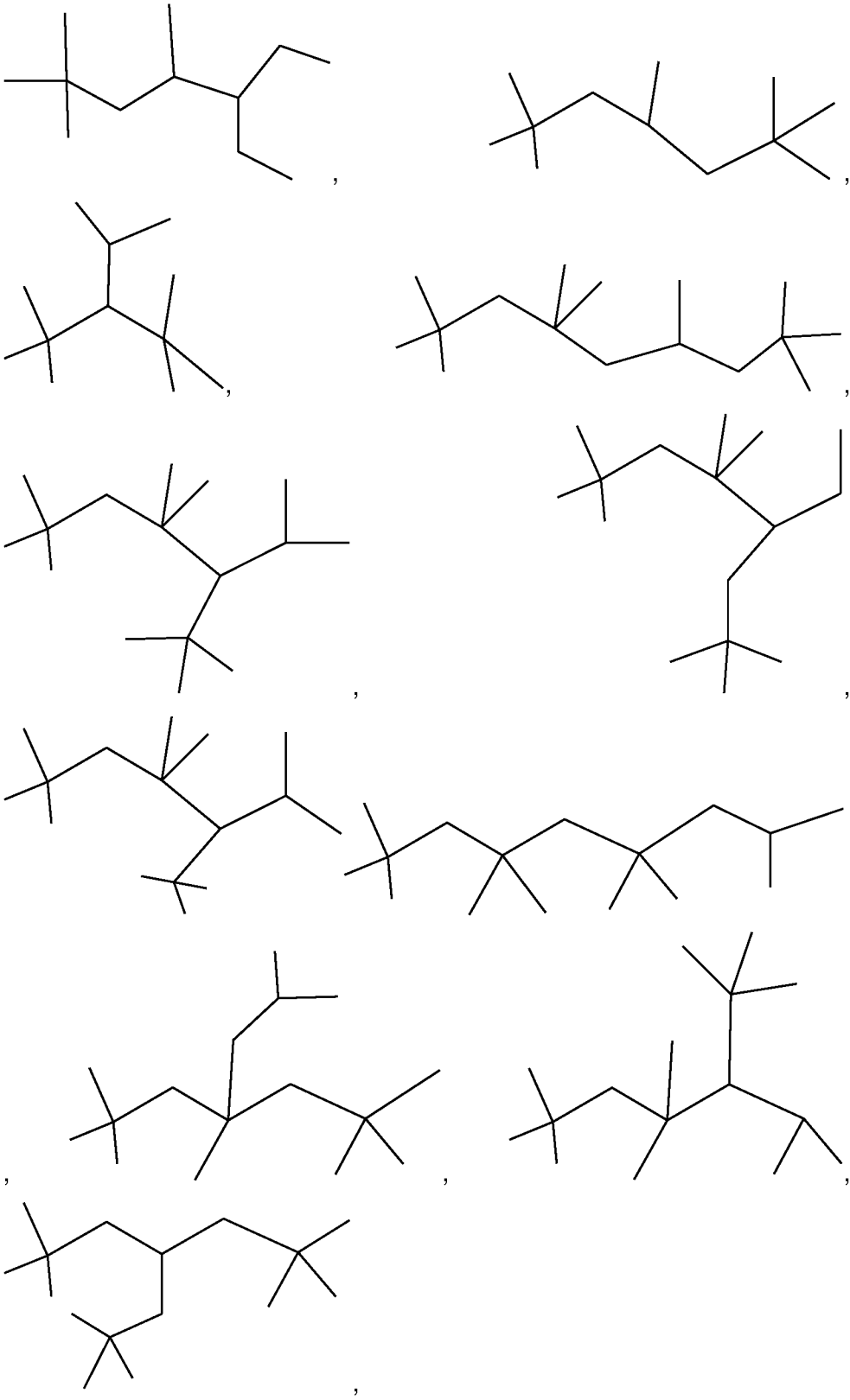
10

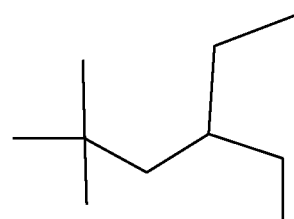
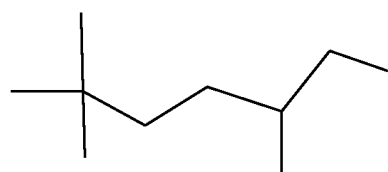
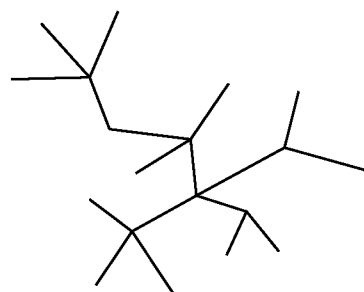
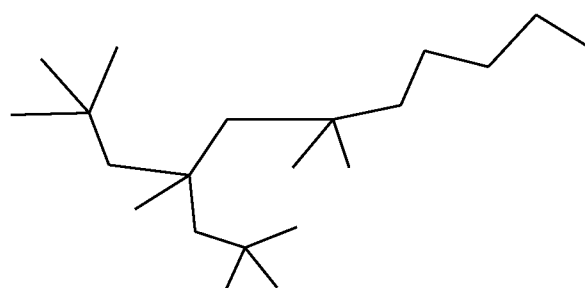
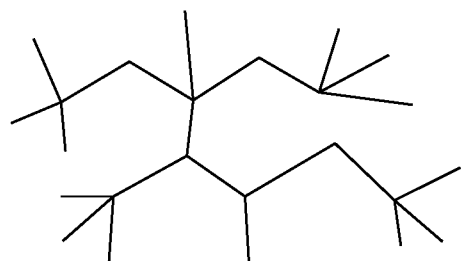
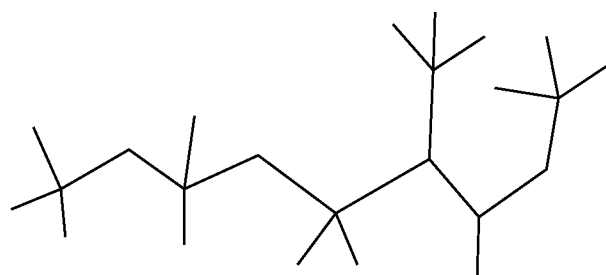
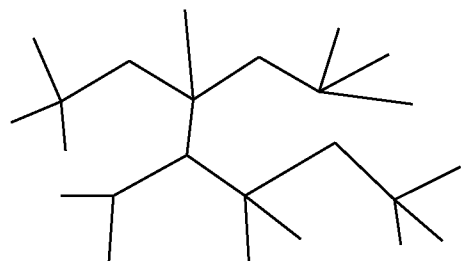
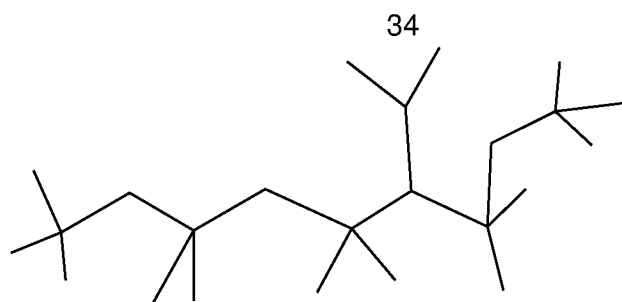
4. Composé selon la revendication 1, 2 ou 3, choisi parmi



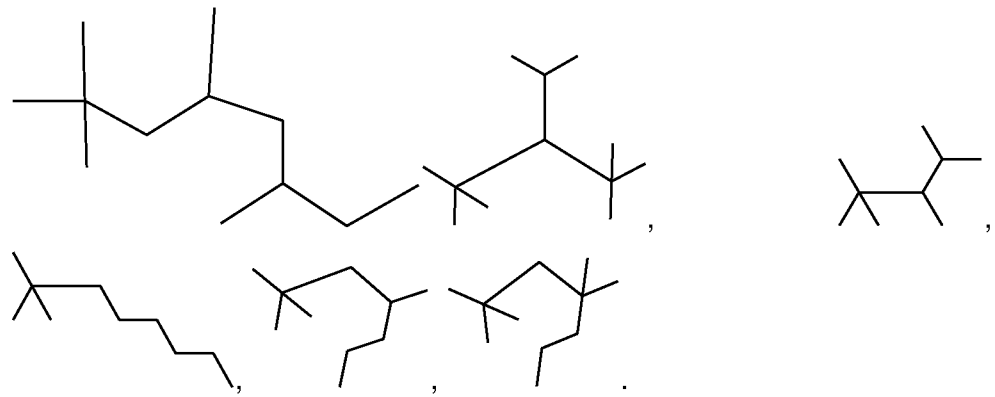
15

33



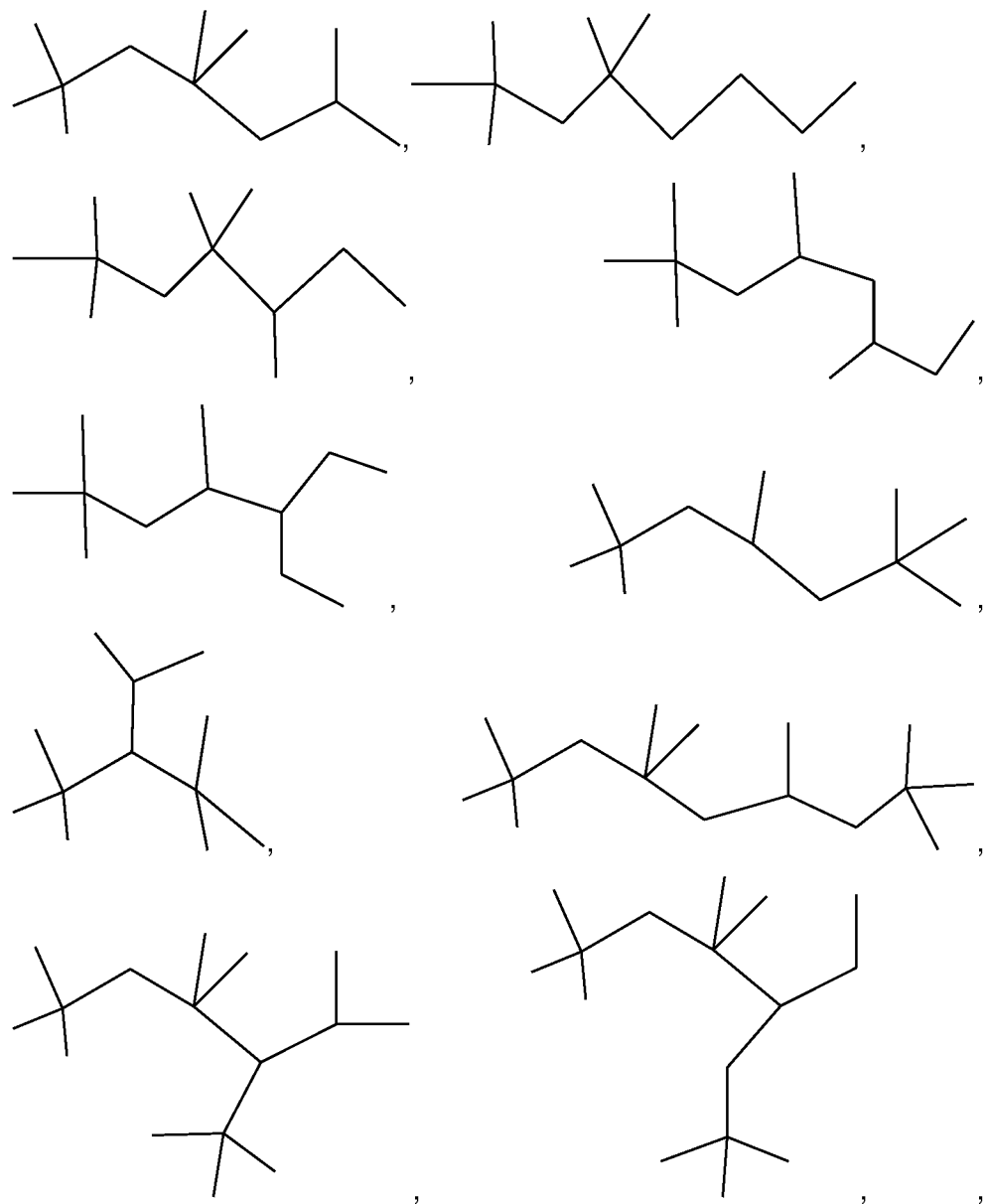


35



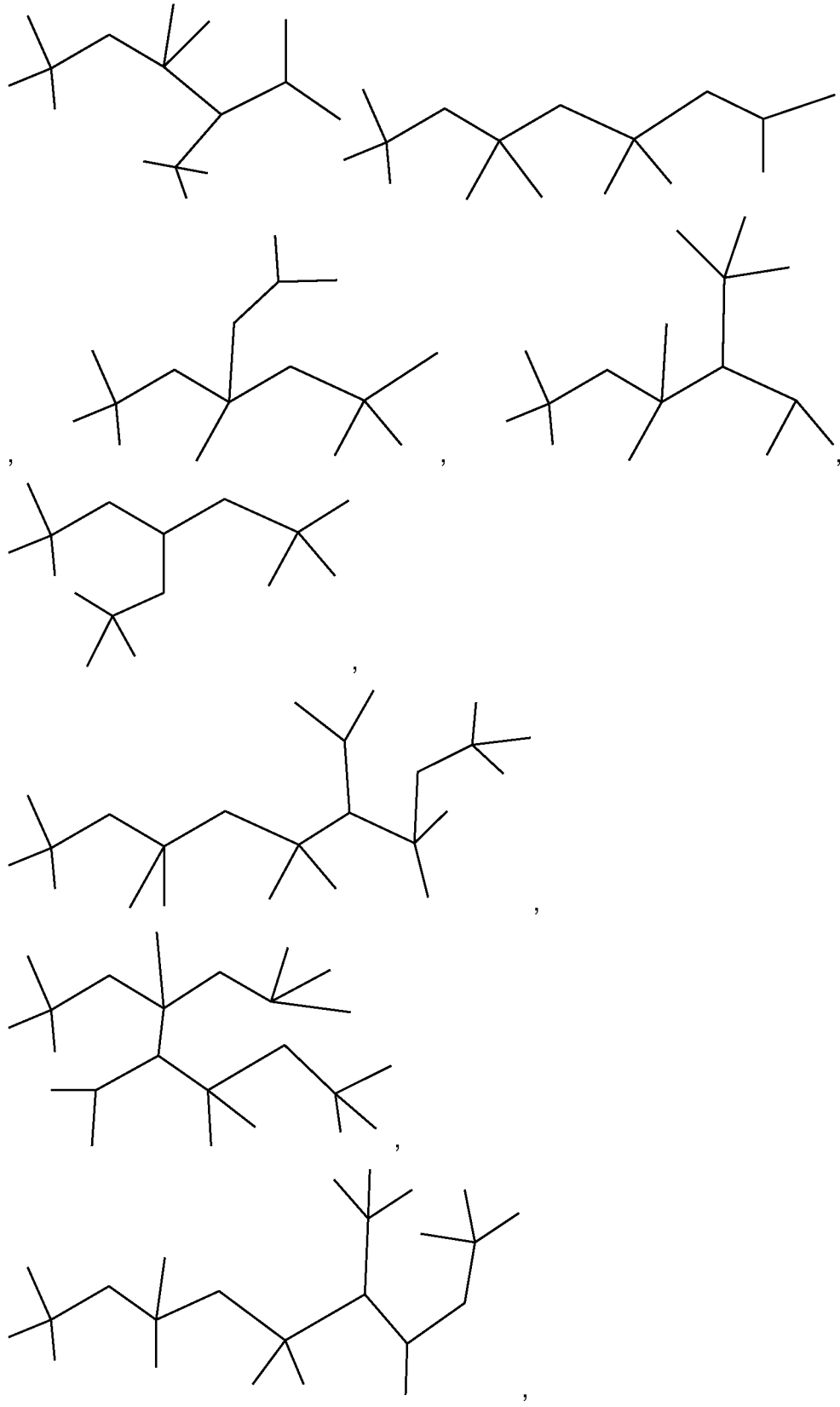
5

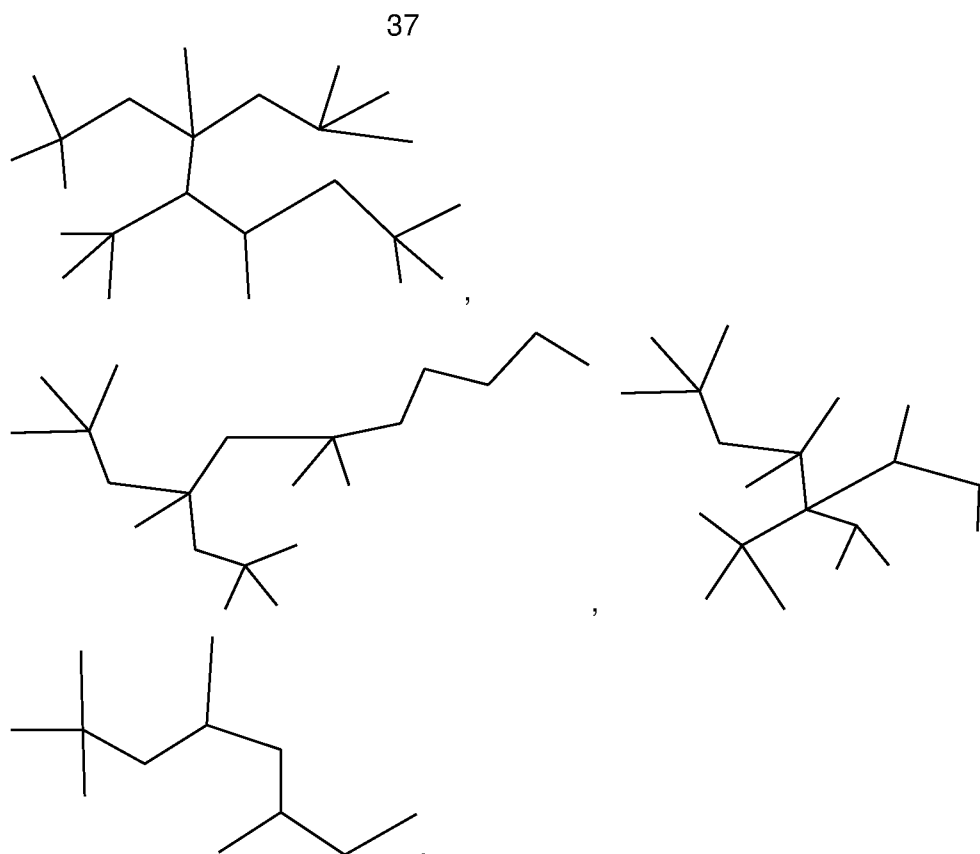
5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 choisis parmi



10

36





5 **6.** Utilisation des composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour la formulation de compositions cosmétiques, de compositions de plastifiants ou encore de compositions de lubrifiants.

10 **7.** Procédé d'obtention d'un alcane ramifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 comprenant une étape d'hydrogénation d'une oléfine correspondante.

15 **8.** Procédé selon la revendication 7, dans lequel l'oléfine correspondante est obtenue par dimérisation d'oléfine comprenant $n/2$ atomes de carbone, par co-dimérisation ou par métathèse.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel au moins une des oléfines mises en œuvre dans la dimérisation, la co-dimérisation ou la métathèse est obtenue à partir de bioressources, notamment de butène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/053652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 5/03(2006.01)i; C07C 9/16(2006.01)i; C07C 9/22(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TORTELLA G.R. ET AL. "Natural wastes rich in terpenes and their relevance in the matrix of an on-farm biopurification system for the biodegradation of atrazine" <i>INTERNATIONAL BIODETERIORATION & BIODEGRADATION</i> , Amsterdam , NL, Vol. 85, 01 November 2013 (2013-11-01), pages 8-15 DOI: 10.1016/j.ibiod.2013.06.003 ISSN: 0964-8305, XP055795749 See e.g. the compound 2,2,4,4-tetramethyloctane in table 1, page 11	1-5
X	Org J ET AL. "Reactivity of TRi-tert-BUTYLETHYENE" 01 January 1972 (1972-01-01), pages 4151-4156, Retrieved from the Internet: www.reaxys.com [retrieved on 2021-04-15] XP055795761 See e.g. the compounds (6)-3-isopropyl-2,2,3,5,5-pentamethyl hexane- and (8)-3-tert-butyl-2,2,5,5,tetramethyl hexane; page 4152	1-5, 7-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 May 2021

Date of mailing of the international search report

12 May 2021

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Menchaca, Roberto

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHANG Y C ET AL. "Probing the microwave degradation mechanism of phenol-containing polymeric compounds by sample pretreatment and GC-MS analysis" <i>ANALYTICA CHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i>, Vol. 526, No. 2, 22 November 2004 (2004-11-22), pages 121-129 DOI: 10.1016/J.ACA.2004.09.084 ISSN: 0003-2670, XP004991685 See e.g. the compound 2,2,3,4,6,6-hexamethyl heptane (12) on page 124; table 3	1-5
X	Tancrbde Pierre ET AL. "Thermodynamic Effects of Orientation Order in Chain-molecule Mixtures Part 3.-Heats of Mixing of Dimethylsiloxanes with Normal and Branched Alkanes" 01 January 1974 (1974-01-01), Retrieved from the Internet: www.reaxys.com [retrieved on 2021-04-15] XP055795780 See e.g. the compound 2,2,4,5,6,8,8-heptamethyl nonane mentioned in the abstract	1-5
X	BROWN S H ET AL. "Making mercury-photosensitised dehydrodimerisation into an organic synthetic method: vapour pressure selectivity and the behaviour of functionalised substrates" <i>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US</i>, Vol. 111, No. 8, 12 April 1989 (1989-04-12), pages 2935-2946 DOI: 10.1021/JA00190A031 ISSN: 0002-7863, XP002274699 -2,2,4,4,5,5,7,7-octamethyl octane on page 2940; experimental data	1-5
X	WO 2013160292 A1 (UNIV AMSTERDAM [NL]; DUBBELDAM DAVID [NL]; KRISHNA RAJAMANI [NL]) 31 October 2013 (2013-10-31) the whole document	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/053652

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2013160292	A1	31 October 2013	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2021/053652

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C5/03 C07C9/16 C07C9/22 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	TORTELLA G.R. ET AL: "Natural wastes rich in terpenes and their relevance in the matrix of an on-farm biopurification system for the biodegradation of atrazine", INTERNATIONAL BIODETERIORATION & BIODEGRADATION, vol. 85, 1 novembre 2013 (2013-11-01), pages 8-15, XP055795749, Amsterdam, NL ISSN: 0964-8305, DOI: 10.1016/j.ibiod.2013.06.003 Voir, par exemple, le composé 2,2,4,4-tetraméthyl-octane, dans le tableau 1, page 11 ----- -/--	1-5
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
3 mai 2021		12/05/2021
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Menchaca, Roberto

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	Org J ET AL: "Reactivity of Tri-tert-BUTYLETHYLENE", 1 janvier 1972 (1972-01-01), pages 4151-4156, XP055795761, Extrait de l'Internet: URL:www.reaxys.com [extrait le 2021-04-15] Voir, par exemple, les composés (6)-3-isopropyl-2,2,3,5,5-pentaméthyl hexane- et (8)-3-tert-butyl-2,2,5,5,tetraméthyl hexane; page 4152 -----	1-5,7-9
X	CHANG Y C ET AL: "Probing the microwave degradation mechanism of phenol-containing polymeric compounds by sample pretreatment and GC-MS analysis", ANALYTICA CHIMICA ACTA, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 526, no. 2, 22 novembre 2004 (2004-11-22), pages 121-129, XP004991685, ISSN: 0003-2670, DOI: 10.1016/J.ACA.2004.09.084 Voir, par exemple, le composé 2,2,3,4,6,6-hexaméthyl héptane (12) dans la page 124; tableau 3 -----	1-5
X	Tancrbde Pierre ET AL: "Thermodynamic Effects of Orientation Order in Chain-molecule Mixtures Part 3.-Heats of Mixing of Dimethylsiloxanes with Normal and Branched Alkanes", 1 janvier 1974 (1974-01-01), XP055795780, Extrait de l'Internet: URL:www.reaxys.com [extrait le 2021-04-15] Voir, par exemple, le composé 2,2,4,5,6,8,8-heptaméthyl nonane cité dans l'abrégié ----- -/--	1-5

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BROWN S H ET AL: "Making mercury-photosensitised dehydrodimerisation into an organic synthetic method: vapour pressure selectivity and the behaviour of functionalised substrates", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 111, no. 8, 12 avril 1989 (1989-04-12), pages 2935-2946, XP002274699, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA00190A031 -2,2,4,4,5,5,7,7-octaméthyl octane dans la page 2940; données expérimentales -----	1-5
X	WO 2013/160292 A1 (UNIV AMSTERDAM [NL]; DUBBELDAM DAVID [NL]; KRISHNA RAJAMANI [NL]) 31 octobre 2013 (2013-10-31) le document en entier -----	6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2021/053652

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013160292	A1	31-10-2013	AUCUN
