

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 029 522**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **14 02755**
⑤① Int Cl⁸ : **C 07 H 1/00** (2015.01), B 01 F 17/42, C 07 H 15/04,
C 11 D 1/66

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ SYNTHÈSE D'ETHERS DE SUCRE A LONGUE CHAÎNE ALKYLE ET LEURS UTILISATIONS
COMME AGENT TENSIOCTIF.

②② Date de dépôt : 03.12.14.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 10.06.16 Bulletin 16/23.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 09.08.19 Bulletin 19/32.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SYRAL BELGIUM NV Société
anonyme —BE et UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON 1 —FR.

⑦② Inventeur(s) : GOZLAN CHARLOTTE, DUGUET
NICOLAS, LEMAIRE MARC, DUCLOS MARIE
CHRISTINE et REDL ANDREAS.

⑦③ Titulaire(s) : Tereos Starch & Sweeteners Belgium
Société anonyme (société de droit belge),
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1, CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

⑦④ Mandataire(s) : ICOSA.

FR 3 029 522 - B1



La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un mélange de monoéthers d'alkyle en C4-C8 et en C9-C18 de saccharide ou de polyol. L'invention porte en outre sur un mélange de monoéthers d'alkyle en C4-C8 et en C9-C18 de saccharide, susceptible d'être obtenu par le dit procédé et son utilisation comme agent tensioactif.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

Au cours du siècle dernier, on a observé une prise de conscience et une nette sensibilisation de notre société aux questions environnementales, et plus particulièrement à l'impact écologique de l'utilisation des produits chimiques dans l'industrie. Ceci a conduit à une augmentation de l'utilisation de produits biodégradables tels que par exemple, des agents tensioactifs biodégradables non toxiques. Les agents tensioactifs à base de sucres issus de ressources renouvelables représentent une bonne solution à ce besoin puisqu'ils possèdent de bonnes propriétés tensioactives. Leur utilisation en tant qu'émulsifiants dans l'industrie alimentaire et dans les réactions de polymérisation a été documentée que ce soit dans les détergents, les cosmétiques et les produits de nettoyage de surfaces. Deux grandes catégories d'agents tensioactifs à base de glucides sont commercialisés aujourd'hui: les esters d'acides gras à base de glucides, et les alkyles (poly) glycosides. Les esters d'acides gras à base d'hydrate de carbone ne sont stables que sur une gamme limitée de pH, car ils s'hydrolysent dans des conditions acides ou alcalines. Par contre, les alkyles (poly) glycosides sont très stables dans des conditions alcalines, mais ils sont sensibles en milieu acide. Les plus connus dans cette catégorie sont les alkylpolyglucosides (APG).

Dans la catégorie des esters d'acides gras à base de glucides, les esters d'acides gras et de sorbitol (SFAEs), de sorbitane (1,4-anhydrosorbitol), d'isosorbide (1,4-3,6-dianhydrosorbitol) ou de saccharose sont parmi les tensioactifs non-ioniques les plus facilement disponibles dans le commerce. Cependant, les agents tensioactifs ayant une fonction ester ne sont pas stables dans des conditions acides et basiques. Afin de remédier à ce problème, les inventeurs se sont proposés de remplacer la liaison ester par une fonctionnalité éther pour améliorer la résistance de ces espèces. Cependant, la préparation de dérivés d'éthers à base de glucides nécessite généralement l'utilisation de solvants chers et/ou toxiques (le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, le diméthylacétamide), des températures élevées ou des étapes de protection/déprotection, l'utilisation de réactifs non-recyclables, de bases fortes (tels que l'hydroxyde de sodium ou de potassium ou l'hydrure de sodium), ou l'utilisation d'agents

réducteurs qui produisent des déchets ou qui ont besoin d'être hydrolysés à la fin de la réaction (tels que les hydrures de sodium, d'aluminium ou de bore, les hydrosilanes et les hydrosiloxanes).

Dans ce contexte, les inventeurs ont récemment rapporté dans la demande de brevet français
5 N°14 / 01346 un procédé de synthèse efficace des éthers de sucre par hydrogénolyse des acétals de sucre correspondants. En effet, les inventeurs ont mis au point un procédé de synthèse d'éthers de sucre, avec ou sans solvant par une première étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation en utilisant un catalyseur et une seconde étape de réduction des acétals de sucre par hydrogénolyse pour obtenir un mélange de régio-isomères d'éthers de sucre. Ces
10 deux étapes ont été optimisées sans purification des intermédiaires acétals afin de réduire le coût global du procédé.

Afin d'obtenir avec un bon rendement, une composition ayant des propriétés tensioactives élevées et stables notamment par la mise en œuvre d'un procédé qui respecte les contraintes industrielles, économiques et environnementales, les inventeurs ont émis l'hypothèse que ce
15 procédé pouvait être mis en œuvre pour l'obtention d'une composition d'éthers de sucres à longues chaînes.

Cependant, les inventeurs ont constaté que ce procédé n'est pas adapté à une étape d'acétalisation utilisant un aldéhyde à longue chaîne alkyle. En effet, en utilisant des réactifs à longue chaîne alkyle, de faibles rendements sont obtenus.

20 Il existe donc un besoin d'un procédé économique et respectueux de l'environnement pour la production d'une composition écologique ayant des propriétés tensioactives élevées et stables dans le temps et vis-à-vis des variations de pH.

A la suite de nombreux travaux expérimentaux, les inventeurs ont réussi à apporter une solution aux problèmes mentionnés ci-dessus. Ainsi, les inventeurs ont mis en place pour la
25 première fois, une nouvelle voie pour la synthèse de monoéthers d'alkyle à chaînes longues de saccharides ayant des caractéristiques de tensioactifs. En effet, les inventeurs ont montré qu'un meilleur rendement de la synthèse d'acétal d'alkyle à chaîne longue de saccharide peut être obtenu en utilisant un aldéhyde d'alkyle à chaîne courte comme co-réactif. Les inventeurs ont mis en place un procédé efficace pour la synthèse de monoéthers d'alkyle à chaînes longues
30 de saccharides ayant des caractéristiques de tensioactifs en utilisant un agent réducteur qui ne produit pas de déchets (tel que l'hydrogène), à la fin de la réaction comparativement à d'autres méthodes de synthèse d'éther utilisant des hydrures en tant qu'agent réducteur. Le procédé de

synthèse de monoéthers d'alkyle à chaînes longues de saccharides tel que proposé par les inventeurs peut être mis en œuvre en utilisant uniquement des réactifs biosourcés qui sont ou peuvent être synthétisés à partir de matières premières renouvelables (tels que des aldéhydes gras qui peuvent être préparés à partir d'acides gras ou les saccharides ou les polyols pouvant être obtenus à partir d'amidon). Les inventeurs ont également mis au point un procédé de synthèse de monoéthers d'alkyle à chaînes longues de saccharides comprenant une séquence réactionnelle impliquant deux réactions d'acétalisation et d'une réaction d'hydrogénolyse, sans la nécessité d'une étape de purification du mélange brut d'acétals de sucre. Enfin, les inventeurs ont mis au point un moyen économique, efficace et respectueux de l'environnement pour synthétiser des compositions de monoéthers d'alkyle de saccharides comprenant des chaînes longues ou des chaînes courtes, ces compositions d'éthers de saccharides montrant des propriétés de tension de surface améliorées et des propriétés tensioactives similaires à celles des tensioactifs à chaîne alkyle longue seuls. Les inventeurs ont mis en évidence un effet synergique entre les tensioactifs à chaînes alkyles courtes et longues permettant à la fois une diminution de la tension superficielle de l'eau et une augmentation de la solubilité du tensioactif à chaîne alkyle longue en solution aqueuse.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Procédé d'obtention d'un mélange de monoéthers d'alkyle de saccharide ou d'une composition comprenant un monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide

L'invention concerne un procédé d'obtention d'un mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide, comprenant:

- a) une première étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation d'un saccharide ou d'un mélange de saccharides par un aldéhyde aliphatique en C4-C8 ou l'acétal de celui-ci,
- b) une deuxième étape consécutive ou simultanée d'acétalisation ou de trans-acétalisation du produit obtenu en a), du saccharide ou du mélange de saccharides par un aldéhyde aliphatique en C9-C18 ou l'acétal de celui-ci,
- c) une étape d'hydrogénolyse catalytique des acétals de saccharide obtenus en b), et
- d) une étape de récupération d'un mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide.

L'invention concerne également un procédé d'obtention d'une composition comprenant un monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide, comprenant:

- a) une première étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation d'un saccharide ou d'un mélange de saccharides par un aldéhyde aliphatique en C4-C8 ou l'acétal de celui-ci,
- b) une deuxième étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation du produit obtenu en a), du saccharide ou du mélange de saccharides par un aldéhyde aliphatique en C9-C18 ou l'acétal de celui-ci, ladite étape b) pouvant être consécutive ou simultanée à l'étape a)
- 5 c) une étape d'hydrogénolyse catalytique des acétals de saccharide obtenus en b), et
- d) une étape de récupération d'une composition comprenant un monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide.

On entend par « acétalisation » la réaction par laquelle un groupement alcool et un carbonyle forment un groupement acétal. Cette réaction est largement décrite dans l'art antérieur et bien connue de l'homme du métier. On entend par « trans-acétalisation » la réaction par laquelle un transfert de groupements acétals est opéré entre un composé carbonylé et un autre. Cette réaction est également bien connue de l'homme du métier.

10

Tel qu'utilisé ici, le terme "saccharide" se réfère à n'importe quel hydrate de carbone simple, y compris les monosaccharides ou des oligosaccharides substitués et non substitués, des dérivés de monosaccharides ou d'oligosaccharides, ou des analogues de monosaccharide ou d'oligosaccharides. En règle générale, des exemples de saccharides peuvent être des monosaccharides, des disaccharides ou des trisaccharides, des dérivés et des analogues de ceux-ci. Des exemples de mélange de saccharides peuvent être un mélange de monosaccharides et de disaccharides, ou un mélange de monosaccharides et de trisaccharides ou de disaccharides et de trisaccharides.

15

20

Tel qu'utilisé ici, le terme « monosaccharide » se réfère au polyhydroxyaldehyde (aldose) ou au polyhydroxyketone (cétose) et leurs dérivés ou leurs analogues. Selon l'invention, ledit monosaccharide peut comporter de 4 à 7 atomes de carbone. Des exemples de monosaccharides convenables comprennent le ribose, le xylose, l'arabinose, le glucose, le galactose, le mannose, le telose, le gulose, l'allose, l'altrose, l'idose, le lyxose, le ribulose, le sorbose, le fructose, et leurs mélanges.

25

De préférence, ladite unité de monosaccharide présente 6 atomes de carbone, également désignée sous le nom d'« hexose ». Le terme « hexose » se réfère à la fois aux aldohexoses, aux cétohexoses, à leurs dérivés et analogues.

30

De préférence, ledit hexose est choisi dans le groupe constitué par le glucose, le mannose, le galactose, l'allose, l'altrose, le gulose, l'idose et le talose.

Selon un mode de réalisation, ledit saccharide est un anhydrosaccharide.

Un « anhydrosaccharide » doit être compris comme étant un saccharide obtenu par déshydratation, par l'élimination d'une ou plusieurs molécules d'eau à partir d'un mono-, di-, tri- ou oligo-saccharide correspondant. Un exemple d'anhydrosaccharide approprié peut être un monoanhydrosaccharide tel qu'un hexitan choisi parmi le groupe constitué par le 1,4-anhydro-D-sorbitol (1,4-arlitan ou sorbitan); 1,5-anhydro-D-sorbitol (polygalitol); 3,6-anhydro-D-sorbitol (3,6-sorbitan); 1,4 (3,6) -anhydro-D-mannitol (mannitan); 1,5-anhydro-D-mannitol (styracitol); 3,6-anhydro-D-galactitol; 1,5-anhydro-D-galactitol; 1,5-anhydro-D-talitol et 2,5-anhydro-L-identol.

10 L'hexitan préféré est dérivé de la déshydratation du sorbitol pour former par exemple, le 1,4-sorbitane, le 3,6-sorbitane ou le 2,5-sorbitane.

Selon un mode de réalisation, ledit saccharide est un sucre-alcool. Tel qu'il est utilisé ici, le terme « sucre-alcool », également connu sous le nom « polyol » se réfère à une forme hydrogénée de saccharide, tels que les mono, di ou tri-saccharides, dont le groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone) a été réduit en un hydroxyle primaire ou secondaire. Ledit sucre-alcool peut être, par exemple, choisi dans le groupe constitué par l'érythritol, le thréitol, l'arabitol, le xylitol, le ribitol, le mannitol, le sorbitol, le galactitol, l'identol, le volémitol, l'isomalt, le maltitol, le lactitol, le maltotriitol, le maltotétraitol et le polyglycitol. De préférence, le sucre-alcool est le sorbitol, le xylitol ou le mannitol.

20 Typiquement, ledit sucre-alcool est un pentitol choisi dans le groupe constitué par le xylitol, l'arabitol et le ribitol, ou un hexitol choisi dans un groupe constitué par le mannitol, le sorbitol, le galactitol, le fucitol, l'identol et l'inositol.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention peut comprendre une étape de déshydratation dudit saccharide notamment avant ladite étape a) de première acétalisation ou trans-acétalisation afin d'obtenir un anhydrosaccharide par exemple, lorsque le saccharide est un sucre-alcool. Typiquement, le saccharide est fondu avant l'étape de déshydratation. L'étape de déshydratation peut être effectuée avec un catalyseur par exemple, avec un catalyseur acide.

30 Selon l'invention, l'étape de déshydratation est effectuée sous atmosphère d'hydrogène à une pression de préférence d'environ de 20 à 50 bar.

Avantageusement, l'étape de déshydratation est effectuée à une température comprise entre 120 et 170°C, de préférence entre 130 et 140°C.

Typiquement, le saccharide est purifié après l'étape de déshydratation, par exemple par cristallisation, recristallisation ou chromatographie.

Selon un mode de réalisation, ledit saccharide est un alkylglycoside.

5 Tel qu'utilisé ici, le terme "alkylglycoside" se réfère à n'importe quel saccharide notamment, un monosaccharide, un disaccharide ou un trisaccharide relié par une liaison à un groupe alkyl, tel que décrit dans l'état de la technique. Typiquement, le saccharide peut être lié au groupement alkyle par un atome d'oxygène (un O-glycoside), un atome d'azote (une glycosylamine), un atome de soufre (un thioglycoside), ou un atome de carbone (un C-glycoside). Le groupe alkyle peut avoir une longueur de chaîne variée de préférence, le groupe 10 alkyle est un groupe alkyle en C1-C4. Un groupe alkyle encore plus préféré est un méthyle ou un éthyle. Des alkyles glycosides peuvent être par exemple choisis parmi un groupe constitué du glucoside de méthyle, du glucoside d'éthyle, du glucoside de propyle, du glucoside de butyle, du xyloside de méthyle, du xyloside d'éthyle, du xyloside de propyle, du xyloside de butyle, du mannoside de méthyle, du mannoside d'éthyle, du mannoside de propyle, 15 mannoside de butyle, du galactoside de méthyle, du galactoside d'éthyle, du galactoside de propyle et du galactoside de butyle.

Selon l'invention, la première et/ou la deuxième étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation comprend:

20 i) éventuellement, une étape de préchauffage dudit saccharide ou dudit mélange de saccharides, de préférence à une température comprise entre 70 et 130°C, typiquement entre 90 et 110°C,

ii) une étape d'addition de l'aldéhyde aliphatique ou d'un dérivé d'aldéhyde aliphatique audit saccharide ou audit mélange de saccharides, et

iii) une étape d'addition d'un catalyseur de préférence d'un catalyseur acide.

25 L'étape i) est particulièrement avantageuse en ce qu'elle peut être mise en œuvre en l'absence de solvant.

De préférence, le catalyseur acide utilisé dans la première et/ou la deuxième étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation et le cas échéant lors de l'étape de déshydratation peut être un catalyseur acide homogène ou hétérogène. Le terme «homogène», tel qu'utilisé dans 30 l'expression «catalyseur acide homogène» se réfère à un catalyseur qui se trouve dans la même phase (solide, liquide ou gaz) ou dans le même état d'agrégat que le réactif. Inversement,

le terme « hétérogène », tel qu'utilisé dans l'expression « catalyseur acide hétérogène » se réfère à un catalyseur qui se trouve dans une phase différente (solide, liquide ou gaz) que les réactifs.

5 Ledit catalyseur acide utilisé dans la première et/ou la deuxième étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation et le cas échéant lors de l'étape de déshydratation peut être indépendamment choisi parmi les acides solides ou liquides, organiques ou inorganiques, les acides solides étant préférés. En particulier, le catalyseur acide préféré est choisi parmi l'acide para-toluène sulfonique, l'acide méthane sulfonique, l'acide camphosulfonique (CSA) et les résines sulfoniques.

10 Typiquement, la première et/ou la deuxième étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation est effectuée à des températures comprises entre 70 et 130°C, typiquement entre 70 et 90°C. La température des mélanges réactionnels peut varier en fonction des réactifs et solvants utilisés. Le temps de réaction est déterminé par le degré de conversion atteint.

15 Selon un mode de réalisation, la première et/ou la deuxième acétalisation ou trans-acétalisation peut être effectuée de manière indépendante par un aldéhyde aliphatique ou l'acétal de celui-ci, typiquement, un aldéhyde aliphatique linéaire ou ramifié ou l'acétal de celui-ci. La première étape a) d'acétalisation ou de trans-acétalisation peut être réalisée typiquement avec un aldéhyde aliphatique ou l'acétal de celui-ci ayant 4, 5, 6, 7 ou 8 atomes de carbone, par exemple choisi parmi le butanal, le pentanal, l'hexanal, l'heptanal, l'octanal et
 20 leurs acétals. De préférence, l'aldéhyde aliphatique en C4-C8 est un aldéhyde aliphatique en C5 ou l'acétal de celui-ci par exemple, un pentanal ou l'acétal de celui-ci. La deuxième étape b) d'acétalisation ou de trans-acétalisation peut être typiquement réalisée avec un aldéhyde aliphatique ou l'acétal de celui-ci ayant 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18 atomes de carbone, par exemple choisi parmi le nonanal, décanal, le undécanal, le dodécanal, le
 25 tridécanal, le tétradécanal, le pentadécanal, l'hexadécanal, l'heptadécanal, l'octodécanal et l'acétal. De préférence, l'aldéhyde aliphatique en C9-C18 ou l'acétal de celui-ci est un aldéhyde aliphatique en C12 ou l'acétal de celui-ci par exemple, un dodécanal ou l'acétal de celui-ci.

L'expression « l'acétal de celui-ci » ou « leur(s) acétal(s) », telle qu'utilisée par exemple dans l'expression « aldéhyde aliphatique en C4-C8 ou l'acétal de celui-ci » ou
 30 « aldéhyde aliphatique en C9-C18 ou l'acétal de celui-ci » englobe le di-alkyl acétal de l'aldéhyde aliphatique en C4-C8 ou en C9-C18 correspondant. Plus particulièrement, les

acétals de di-méthyle ou de di-éthyle de l'aldéhyde aliphatique en C4-C8 ou en C9-C18 sont préférés.

Selon un mode de réalisation, la première étape a) et/ou la deuxième étape b) d'acétalisation ou de trans-acétalisation peut être effectuée indépendamment l'une de l'autre avec ou sans solvant. Lorsque la réaction est effectuée en présence d'un solvant, le solvant est de préférence un solvant polaire.

Typiquement, le solvant peut être choisi parmi le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylacétamide (DMA), l'acétonitrile (CH_3CN), le tétrahydrofurane (THF), le 2-méthyltétrahydrofurane (2Me-THF), l'éther méthylique de cyclopentyle (CPME), le méthanol (MeOH), l'éthanol (EtOH), le propanol (PrOH), l'isopropanol (iPrOH), le butanol (BuOH), l'éther dibutylique (DBE), le méthyle tert-butyle éther (MTBE) et le triméthoxypropane (TMP).

Des travaux expérimentaux approfondis ont conduit à une sélection de conditions permettant l'observation de taux de conversion et de rendements optimaux au cours des étapes d'acétalisation ou de trans-acétalisation. Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque le rapport molaire [(aldéhyde aliphatique en C4-C8 ou en C9-C18 ou leur acétal) : saccharide] est compris entre 5:1 et 1:5, de préférence entre 4:1 et 1:4, et de manière avantageuse entre 3:1 et 1:3. L'expression "rapport molaire (aldéhyde aliphatique en C4-C8 ou en C9-C18 ou leur acétal) : saccharide " désigne le rapport molaire de l'aldéhyde aliphatique en C4-C8: saccharide ou le rapport molaire de l'aldéhyde aliphatique en C9-C18 : saccharide mais également, le rapport molaire de l'acétal aliphatique en C4-C8 : saccharide ou le rapport molaire de l'acétal aliphatique en C9-C18 : saccharide.

Les inventeurs ont montré plus particulièrement, que lors d'une réaction d'acétalisation, le rapport molaire aldéhyde aliphatique en C4-C8 ou en C9-C18 : saccharide compris entre 1:1 et 1:5, de préférence entre 1:1 et 1:4, et de manière préférée entre 1:3 et 1:2 améliore les rendements et fournit des taux optimaux de conversion.

Les inventeurs ont montré en outre qu'au cours des réactions de trans-acétalisation, un rapport molaire acétal aliphatique en C4-C8 ou en C9-C18 : saccharide compris entre 1:1 et 5:1, de préférence entre 5:4 et 4:1, de préférence entre 3:1 et 4:3, de préférence encore entre 3:2 et 2:5 améliore les rendements et fournit des taux optimaux de conversion. Les catalyseurs utilisés sont les mêmes que lors de la réaction d'acétalisation.

Selon un mode de réalisation, le procédé de l'invention comprend en outre au moins une étape de neutralisation et/ou de filtration et/ou de purification après l'une quelconque des étapes de déshydratation le cas échéant, de première étape a) et/ou de deuxième étape b) d'acétalisation ou de trans-acétalisation.

5 Lorsqu'une étape de purification est prévue, ladite étape de purification peut être par exemple, une cristallisation, une recristallisation ou une chromatographie. De préférence, la chromatographie est réalisée en utilisant un solvant polaire non-aqueux. En général, quand une étape de filtration et/ou de purification est prévue avant l'étape d'hydrogénolyse, le solvant polaire non-aqueux peut être identique à celui utilisé lors de l'étape d'hydrogénolyse.

10 Avantageusement, l'étape d'hydrogénolyse est effectuée à une température comprise entre 80°C et 140°C, et/ou à une pression d'hydrogène comprise entre 15 et 50 bar, de préférence entre 20 et 40 bar.

 L'étape d'hydrogénolyse est effectuée avantageusement dans un solvant polaire aprotique, de préférence un solvant non-aqueux. En effet, les solvants aprotiques offrent une
15 meilleure conversion. Des exemples de solvants aprotiques sont, entre autres, sans limitation, les alcanes, le 1,2,3-triméthoxypropane (TMP), le tert-butyle éther de méthyle (MTBE), le tétrahydrofurane (THF), le 2-méthyl tétrahydrofurane (2Me-THF), l'éther de dibutyle (DBE) et le cyclopentylméthyléther (CPME). De préférence, le solvant aprotique est le CPME. Les alcanes sont avantageux car ils permettent une meilleure solubilisation de l'hydrogène dans le
20 milieu. Cependant, la conversion est moins élevée que d'autres solvants aprotiques tels que le CPME. En général, parmi les alcanes, le dodécane et l'heptane sont préférés.

 L'étape d'hydrogénolyse est effectuée de préférence dans un solvant aprotique polaire à une température comprise entre 80°C et 140°C et/ou sous une pression d'hydrogène comprise entre 15 et 50 bar, en présence d'un catalyseur adapté aux réactions d'hydrogénolyse.

25 De préférence, l'étape d'hydrogénolyse est effectuée dans un solvant polaire non-aqueux à une température comprise entre 100°C et 130°C et/ou à une pression comprise entre 25 et 35 bar.

 Généralement, l'hydrogénolyse est effectuée en présence d'un catalyseur adapté tel qu'un catalyseur à base de métaux précieux ou de métaux communs. Plus particulièrement, les
30 métaux communs peuvent être des métaux ferreux ou non-ferreux. Typiquement, l'hydrogénolyse est effectuée en présence d'un catalyseur à base de métaux ferreux.

A titre indicatif, un catalyseur de métal appartenant au groupe des métaux ferreux peut être du nickel, du cobalt ou du fer.

De préférence, l'hydrogénolyse est réalisée en utilisant un catalyseur à base de métaux précieux tels que le palladium, le rhodium, le ruthénium, le platine ou l'iridium.

- 5 En règle générale, le catalyseur utilisé au cours de l'hydrogénolyse peut être fixé sur un support tel que le carbone, l'alumine, la zircone ou la silice ou un mélange quelconque de ceux-ci. Un tel support est par exemple une bille. Ainsi, un catalyseur de palladium fixé sur des billes de charbon (Pd / C) peut être avantageusement utilisé. Ces catalyseurs peuvent être dopés par l'adjonction de métaux précieux ou métaux communs. On parle d'agent de dopage.
- 10 Typiquement, l'agent de dopage représente 1 à 10% en poids du catalyseur.

Mélange de monoéthers d'alkyle de saccharides

L'invention porte également sur un mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide, notamment, susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention, dans lequel le monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide est un monoéther d'alkyle en C5 de saccharide et le monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide est un monoéther d'alkyle en C12 de saccharide, de préférence, dans lequel ledit saccharide est un monoanhydro sorbitol ou un glucoside d'alkyle notamment un méthyle glucoside.

15

En général, le rapport monoéther d'alkyle en C5 de saccharide / monoéther d'alkyle en C12 de saccharide dans le mélange de l'invention est compris entre 5:95 et 95:5, de préférence entre 20:80 et 70:30, 30:70 et 60:40, 35:65 et 55:45, 40:60 et 52:48, 42:58 et 50:50.

20

Utilisation de monoéther d'alkyle de saccharide comme un agent tensioactif et méthode d'obtention d'un tel agent tensioactif

L'invention porte également sur l'utilisation du mélange obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'invention ou l'utilisation d'un mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide en tant qu'agent tensioactif.

25

Le terme « tensioactif » ou « agent tensioactif » également connu sous le nom « surfactant » désigne un composé qui réduit la tension superficielle lorsqu'il est dissout dans l'eau ou dans un milieu aqueux, ou qui réduit la tension interfaciale entre deux liquides, entre un liquide et un solide ou entre un liquide et un gaz. En règle générale, les propriétés tensioactives d'un composé peuvent être mesurées par la méthode de la plaque à l'aide d'une

30

tige de platine en tant que sonde (Méthode Du Nouy-Padday telle que décrite dans *JF Padday, AR Pitt, RM Pashley, J. Chem. Soc. Faraday. Trans 1, 1975, 71, 1919-1931*). La méthode Du Nouy-Padday est utilisée pour mesurer l'équilibre de tension superficielle ou de tension de surface dynamique à l'interface air-liquide.

5 Selon un mode de réalisation, le mélange obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'invention ou le mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide peut être utilisé dans une composition contenant au moins deux agents tensioactifs ou en tant que seul agent tensioactif.

10 Dans un mode de réalisation, le mélange obtenu selon le procédé de l'invention ou le mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide peut être utilisé en tant que détergent, émulsifiant, stabilisateur d'émulsion, agent moussant, stabilisateur de mousse, stabilisateur de liposome, dispersant et/ou agent mouillant. De tels agents sont habituellement utilisés dans diverses applications domestiques et industrielles, comme par exemple comme détergent pour le lavage du linge, détergent pour
15 laver la vaisselle, détergent industriel, émulsifiant dans les cosmétiques, émulsifiant et/ou stabilisant dans les encres, dans les peintures et dans les compositions de revêtement, et agent moussant et/ou stabilisant de mousse dans le shampoing.

20 Typiquement, le mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide est un mélange de monoéther d'alkyle en C5 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C12 de saccharide, de préférence, dans lequel ledit saccharide est un monoanhydrosorbitol ou un glucoside d'alkyle notamment un glucoside de méthyle.

L'invention porte également sur une méthode d'obtention d'un agent tensioactif ou d'une composition tensioactive comprenant

- 25 a) une première étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation d'un saccharide ou d'un mélange de saccharides par un aldéhyde aliphatique en C4-C8 ou l'acétal de celui-ci,
 b) une deuxième étape consécutive ou simultanée d'acétalisation ou de trans-acétalisation du produit obtenu en a), du saccharide ou du mélange de saccharides par un aldéhyde aliphatique en C9-C18 ou l'acétal de celui-ci,
30 c) une étape d'hydrogénolyse catalytique des acétals de saccharide obtenus en b), et
 d) une étape de récupération de l'agent tensioactif ou de la composition tensioactive obtenu(e).

Typiquement, ladite composition tensioactive est un détergent, un émulsifiant, un stabilisateur d'émulsion, un agent moussant, un stabilisateur de mousse, un stabilisateur de liposome, un dispersant et/ou un agent mouillant.

5 Bien qu'ayant des significations distinctes, les termes « comprenant », « contenant », « comportant » et « consistant en » ont été utilisés de manière interchangeable dans la description de l'invention, et peuvent être remplacés l'un par l'autre.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des figures et exemples suivants donnés uniquement à titre d'exemple.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

10 - La figure 1 représente la tension de surface (mN/m) des dérivés d'éthers de sorbitane en fonction de la concentration (g/L). La concentration micellaire critique (CMC) est indiquée par de petites flèches, le C5EthSorb est représenté par les losanges noirs, le C12EthSorb par les points noirs et le mélange C5 / C12EthSorb par les triangles vides.

15 - La figure 2 représente la tension superficielle (mN/m) des dérivés d'éther de glucoside de méthyle en fonction de la concentration (g/L). Le C5EthMeGlu est représenté par les étoiles noires, le C12EthMeGlu par les losanges noirs, et le mélange C5 / C12EthMeGlu par les croix noires.

EXEMPLES

EXEMPLE 1: Matériels et méthodes

20 Procédure générale pour les mesures de tension de surface

Les tensions superficielles ont été mesurées à $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ avec un tensiomètre de Krüss K100MK2 à l'aide d'une tige de platine en tant que sonde. Un total de 1,0 ml d'eau a été ajouté à la cuve de mesure. Lorsque la tension de surface est stable (écart type des cinq dernières mesures de 0,2 mN / m), une dilution manuelle est effectuée avec une solution
25 concentrée d'agent tensioactif à sa limite de solubilité tout en maintenant le volume constant.

Méthodes analytiques

Tous les réactifs et solvants utilisés pour la synthèse sont des produits commerciaux (fournis par SIGMA-ALDRICH et ACROS ORGANICS) qui ont été utilisés sans autre purification. Tous les nouveaux composés obtenus ont été caractérisés par des données

spectroscopiques. Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince en utilisant un gel de silice sur des plaques d'aluminium (60F254). Les mesures de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont été enregistrées sur un spectromètre Bruker DRX 300 ou 400 ou Bruker ALS 300. Les déplacements chimiques sont donnés en référence aux pics centraux du d_6 -DMSO ou du $CDCl_3$ (respectivement 39,5 et 77,0ppm) pour la RMN ^{13}C , et (respectivement 2,50 et 7,26 ppm) pour la RMN 1H . Les constantes de couplages J sont données en Hertz (Hz). Les abréviations doivent se comprendre comme suit: s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublets, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet. Les séparations de chromatographie flash ont été effectuées à l'aide de gel de silice Grace Davisil® LC60A (40-63 μ). Les analyses de chromatographie liquide à haute performance ont été effectuées sur colonne de à l'aide d'une colonne C18 (SPHERISORB C18, 5 μ m, 250 mm \times 20 mm) en utilisant un éluant MeCN - eau (20/80) et une détection par indice de réfraction (RI).

Les spectres de masse ont été acquis en mode ions positifs en utilisant un spectromètre (MicroTOFQ-II, BrukerDaltonics, Bremen) avec une ionisation électrospray (ElectroSprayIonizationESI). Le flux de gaz de pulvérisation est à 0,6 bar et la tension capillaire est de 4,5 kV. Les solutions ont été injectées à 180 μ L / h dans un mélange de solvants (méthanol / dichlorométhane / eau 45/40/15). La plage de masse de l'analyse est 50-1000 m / z et l'étalonnage a été effectué avec du formiate de sodium.

Tous les acétals ont été séchés sur du sulfate de magnésium ($MgSO_4$), et filtrés avant hydrogénolyse.

Exemple 2: Synthèse des acétals de sorbitane

Tout d'abord, les acétals de sucre ont été préparés par acétalisation ou trans-acétalisation de sucres suivant la procédure décrite dans le brevet FR 3 007 031. Le rapport de 2:1 entre le sucre et l'aldéhyde n'a pas été modifié mais 0,5 équivalent d'un aldéhyde à longue chaîne d'alkyle ou de son acétal a été remplacé par 0,5 équivalent d'un aldéhyde à chaîne d'alkyle courte ou de son acétal afin d'aider à la solubilisation des réactifs (schéma 1). Les produits désirés ont été obtenus sous la forme d'un mélange d'acétals à chaîne courte et à chaîne longue avec des rendements améliorés pour des acétals d'alkyle à longue chaîne, par rapport à la procédure classique.

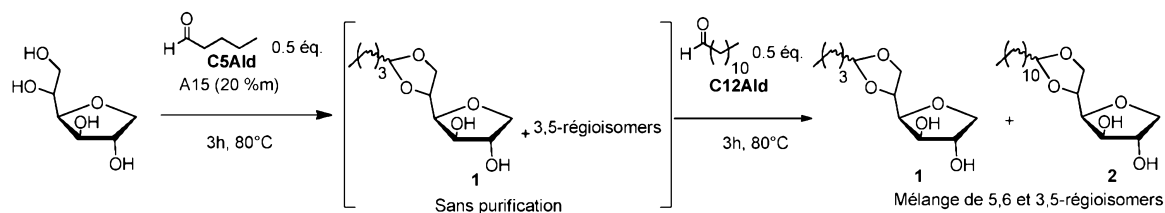


Schéma 1. Synthèse d'un mélange d'acétals de sorbitane

Afin de synthétiser l'acétal du dodécylidène de sorbitane avec un meilleur rendement, du sorbitane a été mis à réagir avec du valéraldéhyde (0,5 équivalent) en présence de 20% en poids d'AMBERLYST® 15 (A15) en tant que catalyseur acide. La réaction peut être effectuée en utilisant du tétrahydrofurane anhydre (1 M) ou de l'éther de méthyle cyclopentyle (1 M) en tant que solvant ou dans des conditions sans solvant. En outre, du sulfate de sodium (1,5 équivalent) a également été ajouté comme agent de déshydratation afin de piéger l'eau formée pendant la réaction d'acétalisation ce qui a induit une augmentation de la conversion de sorbitane. Le sulfate de sodium peut avantageusement être remplacé par des tamis moléculaires ou par une élimination azeotropique de l'eau. Il convient de noter que le sulfate de sodium n'a pas été ajouté à la réaction effectuée dans des conditions sans solvant en raison des difficultés d'agitation. Le mélange réactionnel a été chauffé à 80°C pendant 3 heures, puis 0,5 équivalent de dodécanal a été ajouté et le milieu réactionnel a été agité à 80°C durant 3 heures supplémentaires.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1 et comparés à ceux obtenus avec le dodécanal seul.

Entrée	Aldéhyde	Na ₂ SO ₄ (éq.)	Solvant	Conversion C5Ald ^b (%)	Conversion C12Ald ^c (%)	Rendement isolé (1+2)	Ratio C5:C12 ^c	Rendement ent 2
1	C12	1.5	THF	nd	87	-	-	39 ^d
2	C5/12	1.5	THF	94	86	69	31:69	81 ^e
3	C5/12	1.5	CPME	76	76	62	46:54	58 ^e
4	C12	0	sans	nd	60 (15h)	-	-	36 ^d
5	C5/C12	0	sans	96	94 (3h)	77	38:62	82 ^e

Tableau 1. Acétalisation du sorbitane avec un mélange d'aldéhydes à chaîne courte et à chaîne longue^a:

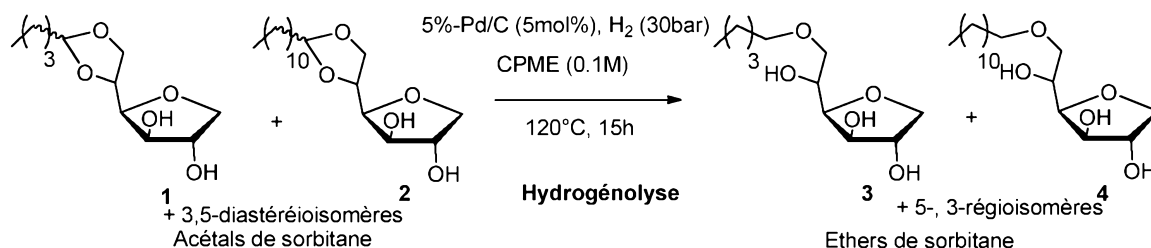
^aConditions expérimentales: Sorbitane (20 g, 122 mmol), valéraldéhyde (3,2 mL, 31 mmol), AMBERLYST® A15 (0,5 g, 20% en poids), 80°C, 3 h, puis le dodécanal (6,9 mL, 31 mmol), 80°C, 3 h. ^bLes conversions ont été déterminées par les spectres ¹H-RMN. ^c Les taux de conversion ont été déterminés par HPLC. ^dRendement isolé. ^eRendement calculé à partir de la masse totale récupérée et le rapport de C5 / 12 tel qu'obtenu par HPLC.

Après la réaction, le mélange brut a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice afin d'obtenir un mélange d'acétals C5 / C12. Le rapport entre les acétals de sorbitane en C5 et C12 a ensuite été déterminé par HPLC. Le poids et le rendement en acétal dodecylidène sorbitane (**2**) ont été calculés à partir de ces informations. Le mélange de 3,5- et 5,6-*O*-dodecylidène-1,4-sorbitane (**2**) a été obtenu avec un rendement isolé de 39% (**entrée 1**) en présence de solvant et sans intermédiaire d'acétal tensioactif. Cependant, avec la synthèse du mélange 3,5- et 5,6-pentylidène-1,4-sorbitane (**1**) comme agent tensioactif, l'acétal de sorbitane à longue chaîne alkyle (**2**) souhaité a été isolé à 81% dans le THF (**entrée 2**) et à 58% dans le CPME (**entrée 3**). En outre, le rendement isolé d'acétal de pentylidène et dodecylidène obtenu était de 69% de rendement isolé dans le THF et de 62% dans le CPME. Sans solvant, le phénomène est encore plus important. Dans ce cas, le sulfate de sodium n'a pas été ajouté dans le but de rendre possible l'agitation magnétique. En effet, le rendement isolé en acétal dodecylidène sorbitane est passé de 36% à 82% du fait des caractéristiques tensioactives du pentylidène sorbitane (**entrées 4-5**). Plus précisément, avec l'utilisation de l'acétal pentylidènesorbitane (**1**) *in situ*, le taux de conversion du dodécanal est passé de 60%

à 94% et un temps de réaction plus court est nécessaire. Ces résultats indiquent que l'acétal de pentyldène de sorbitane permet la solubilisation des longues chaînes alkyles hydrophobes dans le milieu et présentent des propriétés de « solvo-tensioactif » ou « solvo-surfactant ». L'utilisation de tensioactifs intermédiaires contribue à une meilleure solubilisation des réactifs en diminuant la tension superficielle entre les phases polaires et apolaires. L'APG désiré est ainsi obtenu. En fait, le butanol sert à la fois comme solvant et réactif, pour former le O-butyle glucoside qui va ensuite être miscible avec le FOH pendant la transglycosidation suivante. En outre, cette méthode pourrait être effectuée sur des oligosaccharides dans un seul et même milieu, autrement dit dans un unique réacteur.

10 EXEMPLE 3 L'hydrogénolyse des acétals de C5 / C12

L'hydrogénolyse du mélange d'acétals de sorbitane de 3,5- et 5,6-pentyldène (**1**) et de dodecylidène (**2**) a été réalisé en utilisant les conditions déjà décrites par les inventeurs dans une demande de brevet français précédente N°14/01346. Les conditions d'hydrogénolyse optimisées [5 mol% de Pd / C (5%), 120°C, 30 bar de H₂, CPME (0,1 M), avec une vitesse d'agitation mécanique de 800 tours/min] ont été utilisées pour la synthèse de monoéthers de sorbitane en position 3, 5 et 6 issus des acétals de sucre (**schéma 2**).



20 **Schéma 2. Synthèse de mélanges d'éthers de sucre**

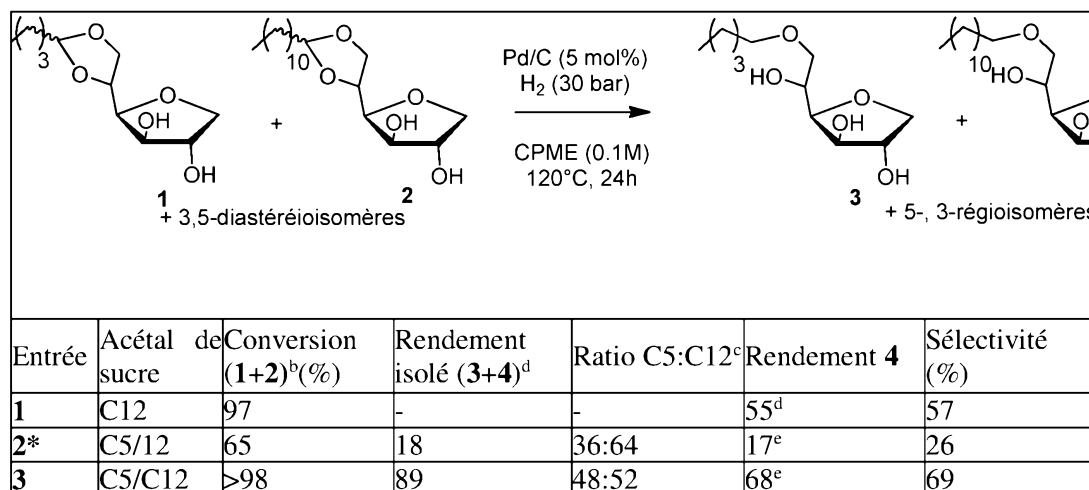


Tableau 2. L'hydrogénolyse des acétals de sorbitane^a:

^aConditions expérimentales: sorbitane (20 mmol), Pd / C (5% mol, 5% Pd), 120°C, 30 bar H₂, la vitesse d'agitation = 800 rpm * agitation magnétique, 15 h. ^bConversions déterminées par les spectres ¹H RMN. ^dRendement isolé. ^eRendements calculés avec le rapport C5 / 12.

Les résultats sont résumés dans le tableau 2. Partant du (3,5 + 5,6) - dodécylidène sorbitane (**entrée 1**), l'acétal (**2**) a été totalement transformé. Cependant, dans ces cas, le rendement isolé en (6 + 5 + 3 -) - dodécyle de sorbitane (**4**) a été seulement de 55%. Cependant, partant du précédent mélange d'acétals en C5 / C12 de sorbitane (**entrée 2**), la conversion est plus faible (65%). En effet, sous agitation mécanique, la conversion est totale et la sélectivité atteint 69% au lieu de 57% sans acétal de pentylidène sorbitane pour obtenir le produit désiré avec 68% de rendement.

A partir de ces résultats, les inventeurs ont montré que l'étape limitante de l'acétalisation avec l'aldéhyde alkyle à longue chaîne pourrait être améliorée par l'utilisation d'un acétal d'alkyle à chaîne courte de sorbitane en tant que produit intermédiaire qui joue le rôle de "solvo-tensioactif" par dispersion du réactif hydrophobe dans un milieu polaire. En outre, cette étude a montré que les éthers de sorbitane à longues chaînes alkyle peuvent être synthétisés avec un meilleur rendement à partir du mélange C5 / C12.

Exemple 4: Propriétés physico-chimiques des agents tensioactifs synthétisés

Propriétés tensioactives

Plusieurs approches peuvent être utilisées afin d'étudier les propriétés des tensioactifs. Dans un premier temps, des essais de tension de surface ont été réalisées entre l'air et l'eau en vue de déterminer l'évolution des propriétés en fonction de la longueur de la chaîne alkyle et de la tête polaire.

Dans la présente étude, les caractéristiques générales des agents tensioactifs ont été évaluées en mesurant la réduction de la tension superficielle saturée (γ_{sat}) et la concentration micellaire critique (CMC) du mélange (3 + 4) précédemment obtenu dans l'eau à 25°C. Les propriétés tensioactives ont été comparées à celles des composés purs.

La tension de surface des solutions aqueuses

La tension de surface de solutions aqueuses contenant des concentrations croissantes de chacun des composés a été mesurée par la méthode Du Noüy-Padday à l'aide d'une tige de platine en tant que sonde (méthode décrite dans *J.F. Padday, A.R. Pitt, R.M. Pashley, J. Chem. Soc. Faraday. Trans 1, 1975, 71, 1919-1931*). Les données sont représentées graphiquement dans la **figure 1**, montrant l'analyse de la tension de surface en fonction de la concentration des dérivés d'éthers de sorbitane (C5EthSorb (losanges noires), C12EthSorb (pastilles noires), C5 / C12EthSorb (triangles noires)). La valeur de la concentration micellaire critique (CMC) est indiquée par une petite flèche pour le C5EthSorb.

Pour tous les composés, la réduction de la tension superficielle de l'eau est observée et la valeur de saturation est atteinte à des concentrations très faibles. Selon les courbes, les concentrations micellaires critiques (CMC) et la tension de surface de saturation sont reprises dans le tableau 3.

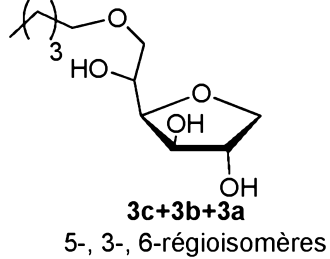
Produit	Rapport(3c:3b:3a)/(4c:4b:4a) ^a	CMC (mg/L)	γ_{sat} (mN/m)
 <p>3c+3b+3a 5-, 3-, 6-régioisomères</p> <p>C5EthSorb</p>	26:33:41	1779	32
C12EthSorb	27:33:40	30,2	31
C5/C12EthSorb (48/52)	37:16:47/52:38:10	29,8	30

Tableau 3. Concentration minimale hydrotropique (CMH) ou concentration micellaire critique (CMC) et la tension superficielle de l'eau (γ_{sat}).

^aRapport de mesures obtenues par HPLC

A partir de ces résultats, on peut conclure que pour tous les composés, la réduction de la tension superficielle de l'eau est observée et la valeur de saturation est atteinte à des concentrations très faibles. En outre, il peut être remarqué que le mélange de C5 / C12, dans le rapport 48:52, a donné des propriétés tensioactives similaires à celles de l'éther dodécyle de sorbitane pur (par CMC pour C5 / C12 de 29,8 mg / L et 30,2 mg / L pour C12). Ces résultats démontrent la synergie du mélange C5 / C12. Ainsi, le pentyle de sorbitane (**3**) permet d'augmenter la solubilité du mélange tout en obtenant des caractéristiques tensioactives similaires à celles du dodécyle de sorbitane pur (**4**). En effet, les dodécyles de sorbitane induisent une diminution de la tension de surface de l'eau même à faible concentration du mélange de tensioactifs. Avec l'éther pentyle de sorbitane, une concentration de 1179 mg / L est nécessaire pour abaisser la tension de surface de 31 mN / m tandis qu'une concentration de 29,8 mg / L du mélange C5 / C12 avec seulement 48% de pentyle de sorbitane suffit pour atteindre cette même tension de surface.

Exemple 5: Synthèse d'acétals C5 / C12 de glucopyranoside de méthyle

Le 4,6-*O*-dodécylidène- α -D-glucopyranoside de méthyle a été synthétisé comme dans l'exemple 2 avec du valéraldéhyde (0,5 équivalent) en présence de 20% en poids d'AMBERLYST® 15 (A15) en tant que catalyseur acide (voir schéma 3). Comme évoqué précédemment, la réaction peut être effectuée en utilisant du tétrahydrofurane anhydre (1 M)

ou de l'éther de méthyle cyclopentyle (1 M) en tant que solvant ou dans des conditions sans solvant. En outre, le sulfate de sodium (1,5 équivalent) a également été ajouté comme agent de déshydratation. Le mélange réactionnel a été chauffé à 80°C pendant 3 heures, puis le dodécanal (0,5 équivalent) est ajouté et le milieu réactionnel a été agité à 80°C pendant 3 heures supplémentaires.

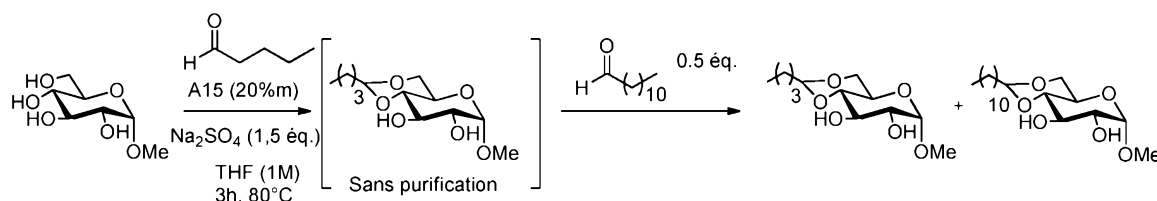


Schéma 3. Synthèse d'acétals C5/C12 de glucopyranoside de méthyle

Les résultats sont présentés dans le tableau 4 et comparés à ceux obtenus avec le dodécanal seul.

Entrée	Na ₂ SO ₄ (eq.)	Aldéhyde	Conversion C5Ald ^a	Conversion C12Ald ^b	Rendement isolé	Ratio C5:C12 ^b	Rende ment C12
1	1,5	C12	-	76	-		28
2	0,75+ 0,75	C5/C12	64	72	41	45:55	39

10 **Tableau 4. Acétalisation du glucoside de méthyle en utilisant un mélange d'aldéhydes à chaîne courte et à chaîne longue**

^aConversions déterminées par ¹H NMR. ^bRatio déterminés par HPLC

Après la réaction, le mélange brut a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice pour donner un mélange d'acétals C5 / C12 de glucoside de méthyle. Le rapport entre les acétals C5 et C12 de glucoside de méthyle a ensuite été déterminé par HPLC. Le poids et le rendement en acétal dodécylidène de méthyle glucoside ont été calculés à partir de ces informations.

15 Sans tensioactif intermédiaire, le 4,6-*O*-décanylidène- α -D-glucopyranoside de méthyle, a été obtenu avec un rendement isolé de 28% (**entrée 1**). Cependant, durant la synthèse du 4,6-*O*-pentylidène- α -D-glucopyranoside de méthyle, l'acétal de méthyle α -D-glucopyranoside alkyle à chaîne longue désiré a été isolé dans du THF avec un rendement amélioré d'environ

20

39% (**entrée 2**). Ces résultats démontrent que le 4,6-*O*-pentylidène α -D-glucopyranoside de méthyle permet la solubilisation de l'alkyle hydrophobe à longue chaîne.

Exemple 6: Hydrogénolyse des éthers C5 / C12 de glucopyranoside de méthyle

L'hydrogénolyse du mélange de 4,6-*O*-dodécyldène- α -D-glucopyranoside de méthyle a été réalisée en utilisant les conditions déjà décrites dans l'exemple 3 (voir le schéma 4).

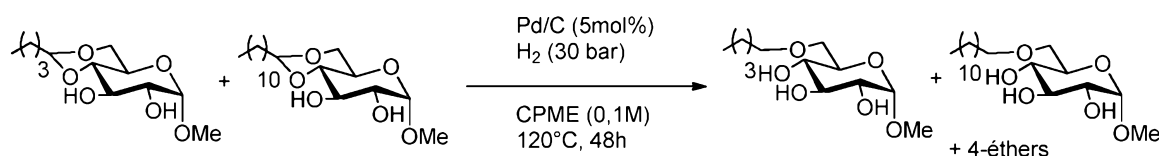


Schéma 4. Synthèse des C5 / C12 EthMeGlu

10

Entrée	Rapport Acétal C5:C12 ^b	Conv. ^c	Rendement isolé C5/C12 ^d	Rapport Éthers C5:C12 ^b	Rendement calculé C12 ^e
1	-	59	-	-	51
2	45:55	68	28	46:54	28

Tableau 5. L'hydrogénolyse des acétals de glucoside de méthyle^a:

^aConditions expérimentales: acétals de glucoside de méthyle (20 mmol), de Pd / C (5% mol, 5% de Pd), CPME (200 mL), 120°C, 30 bar de H₂, la vitesse d'agitation est de 800 tours par minute, 15 h. ^bRatio déterminés par HPLC. ^cConversions déterminées par les spectres ¹H RMN. ^dRendement isolé. ^eRendement calculé avec le rapport C5 / 12.

Les résultats sont résumés dans le tableau 5. A partir du (4,6)-*O*-dodécyldène- α -D-glucopyranoside de méthyle (entrée 1), l'acétal de sucre a été converti à 59%. Cependant, dans ces cas, le rendement calculé en (6 + 4) - *O*-dodécyle- α -D-glucopyranoside de méthyle a été seulement de 51%. Cependant, partant du précédent mélange d'acétals en C5 / C12 de glucoside de méthyle (entrée 2), la conversion est plus élevée (68%). En effet, le dodécyle- α -D-glucopyranoside de méthyle a été obtenu avec seulement 28% de rendement calculé. L'utilisation de l'acétal de glucoside avec une chaîne alkyle courte ne permet pas d'augmenter le rendement en éther de glucoside à longue chaîne alkyle.

20

Exemple 7: Propriétés physico-chimiques des agents tensioactifs synthétisés

Propriétés tensioactives

Les caractéristiques générales des agents tensioactifs ont été évaluées comme dans
5 l'exemple 4 en mesurant la réduction de la tension superficielle saturée (γ_{sat}) et la concentration
micellaire critique (CMC) du mélange (C5 / C12 MeGlu) obtenu précédemment dans l'eau à
25°C. Les propriétés tensioactives ont été comparées à des composés purs.

La tension de surface des solutions aqueuses

La tension de surface de solutions aqueuses contenant des concentrations croissantes de
10 chacun des composés a été mesurée par la méthode de la plaque à l'aide d'une tige de platine
en tant que sonde (méthode Du Nouy-Padday comme décrit dans JF Padday, AR Pitt, RM
Pashley, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans 1*, **1975**, 71, 1919-1931). Les données sont représentées
sur la figure 2, montrant l'analyse de la tension de surface par la concentration des dérivés
15 d'éther de glucoside de méthyle (C5EthMeGlu (étoile noire), C12EthMeGlu (losange noir),
C5 / C12EthMeGlu (croix noire)).

Pour tous les composés, la réduction de la tension superficielle de l'eau est observée et
la valeur de saturation est atteinte à des concentrations très faibles. Selon les courbes, les
concentrations micellaires critiques (CMC) et la tension de surface de saturation sont données
dans le tableau 6.

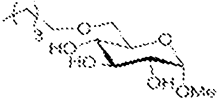
Produit	CMC (mg/L)	γ_{sat} (mN/m)
 C5EthMeGlu	8199	32
C12EthMeGlu	4,5	28
C5/C12EthMeGlu (46/54)	18,9	30

Tableau 6. Concentration minimale hydrotropicque (CMH) ou concentration micellaire critique (CMC) et la tension superficielle de l'eau (γ_{sat})

A partir de ces résultats et comme indiqué précédemment pour les éthers de sorbitane, on peut conclure que pour tous les composés, une réduction de la tension superficielle de l'eau est observée et la valeur de saturation est atteinte à des concentrations très faibles. En outre, des propriétés tensioactives similaires sont également observées entre le mélange C5 / C12, dans le rapport 46:54 et le dodécyle de α -D-glucopyranoside de méthyle pur (avec une CMC de 18,9 mg / L pour le mélange C5 / C12 et de 4,5 mg / L pour C12). Comme observé précédemment dans l'exemple 4 pour les éthers de sorbitane, ces résultats confirment la synergie du mélange C5 / C12. En effet, le pentyle α -D-glucopyranoside de méthyle joue le rôle de "solvo-tensioactif" par l'amélioration de la solubilité du mélange, et plus particulièrement du dodécyle de α -D-glucopyranoside de méthyle. En outre, à faible concentration, le dodécyle de α -D-glucopyranoside de méthyle diminue la tension superficielle de l'eau. Avec le pentyle α -D-glucopyranoside de méthyle, une concentration de 8199 mg / L est nécessaire pour abaisser la tension de surface de 32 mN / m tandis que seulement 18,9 mg / L du mélange C5 / C12 est nécessaire pour atteindre une tension de surface de 30 mN/m.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé d'obtention d'un mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide, comprenant:
- a) une première étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation d'un saccharide ou d'un mélange de saccharides par un aldéhyde aliphatique en C4-C8 ou l'acétal de celui-ci,
- b) une deuxième étape consécutive ou simultanée d'acétalisation ou de trans-acétalisation
- 10 du produit obtenu en a), du saccharide ou du mélange de saccharides par un aldéhyde aliphatique en C9 à C18 ou l'acétal de celui-ci,
- c) une étape d'hydrogénolyse catalytique des acétals de saccharide obtenus en b), et
- d) une étape de récupération d'un mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide.
- 15
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit saccharide est un anhydrosaccharide de préférence un monoanhydrosaccharide ou un glycoside d'alkyle, de préférence un glycoside d'alkyle en C1-C4.
- 20
3. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, dans lequel ledit saccharide est un monosaccharide, un disaccharide ou un trisaccharide.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ledit saccharide est un monosaccharide comprenant de 4 à 7 atomes de carbone, de préférence, ledit saccharide
- 25 est choisi parmi :
- un hexose de préférence choisi dans un groupe constitué par le glucose, le mannose, le galactose, l'allose, l'altrose, le gulose, l'idose ou le talose,
 - un hexitan, de préférence, choisi dans un groupe constitué par le 1,4-anhydro-D-sorbitol; 1,5-anhydro-D-sorbitol; 3,6-anhydro-D-sorbitol; 1,4 (3,6) -anhydro-D-mannitol; 1,5-anhydro-D-mannitol; 3,6-anhydro-D-galactitol; 1,5-anhydro-D-galactitol; 1,5-anhydro-D-talitol; et le 2,5-anhydro-L-identol.
- 30

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ledit saccharide est un sucre-alcool choisi dans le groupe constitué par l'érythritol, le thréitol, l'arabitol, le xylitol, le ribitol, le mannitol, le sorbitol, le galactitol, l'iditol, le volémitol, l'isomalt, le maltitol, le lactitol, le maltotriitol, le maltotétraitol et le polyglycitol, de préférence lorsque ledit saccharide est un sucre-alcool, le procédé comprend en outre une étape de déshydratation, avant ladite étape a) de première acétalisation ou trans-acétalisation.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ledit saccharide est un glycoside d'alkyle choisi parmi un groupe constitué du méthyle glucoside, du glucoside d'éthyle, du glucoside de propyle, du glucoside de butyle, du xyloside de méthyle, du xyloside d'éthyle, du xyloside de propyle, du xyloside de butyle, du mannoside de méthyle, du mannoside d'éthyle, du mannosidedepropyle, du mannoside de butyle, du galactoside de méthyle, du galactoside d'éthyle, du galactoside de propyle et du galactoside de butyle.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'aldéhyde aliphatique en C4-C8 est un aldéhyde aliphatique en C5 ou l'acétal de celui-ci et/ou l'aldéhyde aliphatique en C9 à C18 ou l'acétal de celui-ci est un aldéhyde aliphatique en C12 ou l'acétal de celui-ci.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le rapport molaire (aldéhyde aliphatique en C4-C8 ou en C9-C18 ou leur acétal) : saccharide est compris entre 5:1 et 1:5.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la première et/ou la deuxième étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation est effectuée en présence d'un catalyseur acide, de préférence la première et/ou la deuxième étape d'acétalisation ou de trans-acétalisation est réalisée dans des conditions sans solvant ou en présence d'un solvant polaire.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'hydrogénolyse est effectuée à une température comprise entre 80 et 140°C et/ou à une pression comprise entre 15 et 50 bar, de préférence en présence d'un catalyseur à base de métaux précieux, de métaux commun préférentiellement dans le groupe des métaux ferreux.

11. Mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et d'un monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide, dans lequel le monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide est un monoéther d'alkyle en C5 de saccharide et le monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide est un monoéther d'alkyle en C12 de saccharide et dans lequel ledit saccharide est un monoanhydro sorbitol ou un glucoside d'alkyle préférentiellement un glucoside de méthyle.
- 5
12. Mélange selon la revendication 11, dans lequel le rapport monoéther d'alkyle en C5 de saccharide / monoéther d'alkyle en C12 de saccharide est compris entre 5:95 et 95:5.
- 10
13. Utilisation du mélange obtenu selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comme un agent tensioactif.
14. Utilisation d'un mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide ou du mélange selon les revendications 11 et 12 en tant qu'agent tensioactif.
- 15
15. Utilisation selon l'une ou l'autre des revendications 13 et 14, dans lequel ledit tensioactif est choisi parmi un détergent, un émulsifiant, un stabilisateur d'émulsion, un agent moussant, un stabilisant de mousse, un stabilisant de liposome, un dispersant et un agent mouillant.
- 20
16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, dans lequel le mélange de monoéther d'alkyle en C4-C8 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C9-C18 de saccharide est un mélange de monoéther d'alkyle en C5 de saccharide et de monoéther d'alkyle en C12 de saccharide et de préférence dans lequel ledit saccharide est un monoanhydro sorbitol ou un glucoside d'alkyle préférentiellement un glucoside de méthyle.
- 25

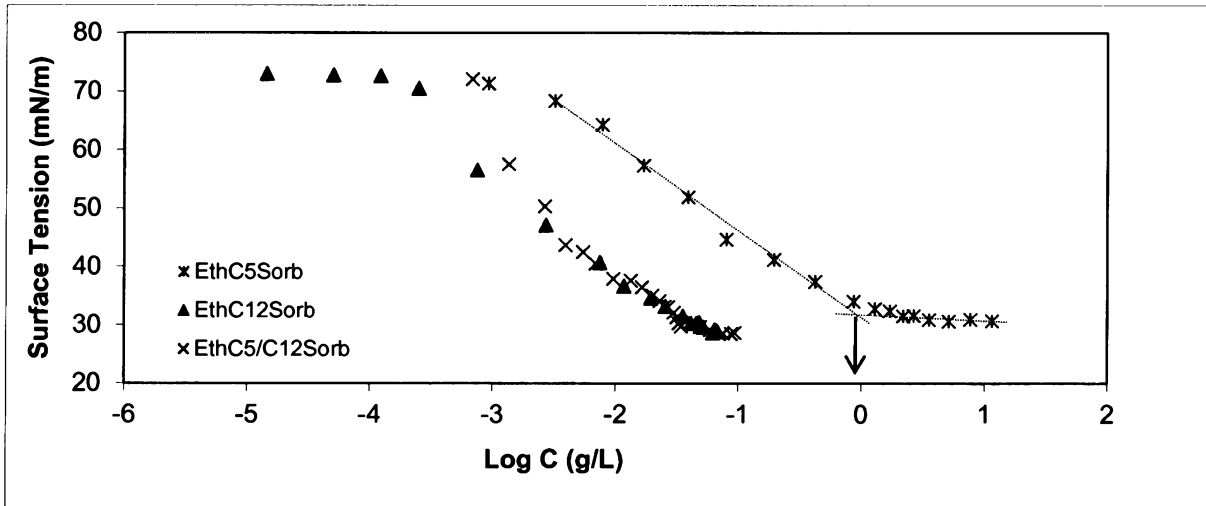


Fig. 1

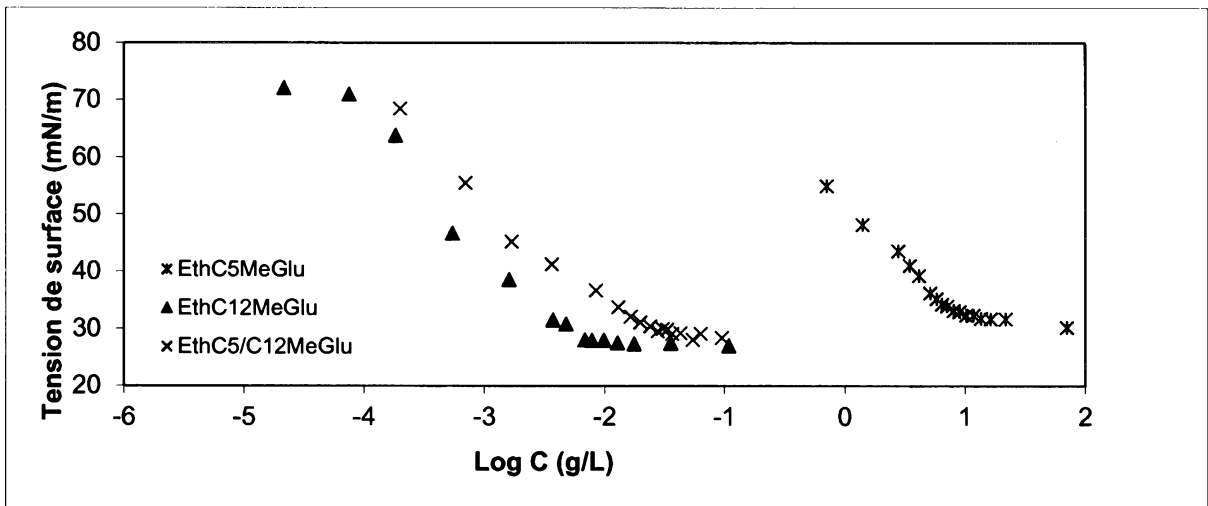


Fig. 2

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

EP 0 019 999 A1 (ICI PLC [GB]) 10 décembre 1980 (1980-12-10)

FANTON E ET AL: "Long-chain acetals derived from sucrose as a new class of surfactants", CARBOHYDRATE RESEARCH, PERGAMON, GB, vol. 298, no. 1-2, 20 février 1997 (1997-02-20), pages 85-92, XP004109759, ISSN: 0008-6215, DOI: 10.1016/S0008-6215(96)00300-X

WO 2012/148530 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]; TULCHINSKY MICHAEL L [US]) 1 novembre 2012 (2012-11-01)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT