

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 570 073

②1 N° d'enregistrement national :

85 13346

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 C 63/38, 51/265 // C 08 G 63/18.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 9 septembre 1985.

③0 Priorité : JP, 10 septembre 1984, n° 189442/84.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 11 du 14 mars 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI
KAISHA. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Takashi Yamauchi, Shoichiro Hayashi et
Atsushi Sasakawa.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

⑤4 Procédé de préparation d'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique.

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation d'acide
2,6-naphtalène-dicarboxylique.

Ce procédé consiste 1 à oxyder du 2,6-diisopropylnaphta-
lène dans un acide gras inférieur jouant le rôle d'un solvant en
présence d'un catalyseur constitué par un sel de cobalt soluble
dans l'eau et/ou un sel de manganèse soluble dans l'eau dans
une proportion d'au moins 0,5 atome-gramme de Co et/ou Mn
par mole de 2,6-diisopropylnaphtalène par un gaz oxygéné, de
façon à obtenir de l'acide isopropylnaphtalène-monocarboxy-
lique, et 2 à oxyder l'acide 6-iso-propyl-2-naphtoïque ainsi
obtenu dans l'acide gras inférieur en présence du catalyseur
consistant en un sel de cobalt soluble dans l'eau et/ou un sel
de manganèse soluble dans l'eau dans une proportion de
0,0025 à 0,12 atome-gramme par mole d'acide 6-isopropyl-2-
naphtoïque par le gaz oxygéné, de façon à obtenir de l'acide
2,6-naphtalène-dicarboxylique.

Applications : notamment à la préparation de résines po-
lyesters.

FR 2 570 073 - A1

D

Procédé de préparation d'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique.

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique, qui sert de produit de départ pour la production des résines poly-
5 esters par oxydation de 2,6-diisopropyl-naphtalène.

Jusqu'à présent, on utilisait comme acide dicarboxylique aromatique en tant que produit de départ pour la préparation de résines polyester, l'acide téréphtalique obtenu en utilisant le p-xylène comme produit de départ,
10 l'acide téréphtalique étant produit industriellement en grandes quantités.

Cependant, il est apparu ces dernières années une certaine exigence d'amélioration de la qualité, par exemple des propriétés de résistance à la chaleur et des propriétés
15 mécaniques, de la résine polyester et, pour satisfaire ces exigences, la résine polyester obtenue en utilisant, comme produit de départ, l'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique au lieu de l'acide téréphtalique, a retenu l'attention. En conséquence, le besoin de mettre au point un procédé de
20 préparation de l'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique (désigné, dans la suite, par 2,6-NDCA) qui soit industriellement rentable.

Pour trouver un procédé de préparation du 2,6-NDCA, on a jusqu'ici réalisé des études en conformité avec la
25 préparation de l'acide téréphtalique, et l'on a essayé d'oxyder chaque membre du groupe des 2,6-dialcoyl-naphtalènes, par exemple le 2,6-diméthylnaphtalène, le 2,6-diéthylnaphtalène et analogues, en présence d'un catalyseur connu. Du fait que le 2,6-diméthylnaphtalène est facile à oxyder par un
30 procédé analogue au procédé d'oxydation du p-xylène, on peut le convertir en 2,6-NDCA avec un rendement élevé par le

procédé d'oxydation, tout en utilisant le catalyseur connu (cf exemples 1 à 3 du brevet japonais publié n° 59-13495 (1984)). D'autre part, il se pose un problème pratique, consistant en ce que le 2,6-diméthylnaphtalène lui-même n'est pas facilement disponible industriellement. En effet, dans le procédé de préparation du 2,6-diméthylnaphtalène consistant à faire subir au naphtalène une diméthylation pour obtenir le mélange des isomères du diméthylnaphtalène et à séparer le 2,6-diméthylnaphtalène du mélange isomérique de diméthyl-

10 naphtalènes, la diméthylation n'est pas facile à effectuer et la séparation est également difficile et, en conséquence, on ne peut guère dire que le 2,6-diméthylnaphtalène est un produit de départ convenant industriellement pour l'obtention du 2,6-NDCA.

15 En ce qui concerne le 2,6-diéthylnaphtalène, sa préparation est plus facile que celle du 2,6-diméthylnaphtalène (demande de brevet japonais publiée n° 51 6953 (1976)), mais la diéthylation du naphtalène et la séparation de l'isomère l'isomère 2,6 du mélange isomérique de diéthylnaphtalènes ne

20 sont pas nécessairement faciles à effectuer à l'échelle industrielle et, par conséquent, on ne peut guère dire, non plus, que le 2,6-diéthylnaphtalène convient comme produit de départ pour le 2,6-NDCA.

D'autre part, compte tenu des faits indiqués précédemment, on a utilisé, comme produit de départ pour l'obtention du 2,6-NDCA, le 2,6-diisopropylnaphtalène, qui est facile à séparer du mélange isomérique de diisopropylnaphtalènes, lui-même facile à obtenir par diisopropylation du naphtalène. Cependant, comme on l'a indiqué dans la demande

25 de brevet japonais publiée n° 51-6953, l'oxydation du 2,6-diisopropylnaphtalène (appelé dans la suite 2,6-DIPN) en 2,6-NDCA a été considérée comme extrêmement difficile, et il n'y a pas eu de publication sur la préparation de 2,6-NDCA à partir du 2,6-DIPN isolé, comme produit de départ,

30 à l'exception de ce qui suit.

Il existe une publication concernant l'oxydation de diisopropylnaphtalène contenu en faible quantité dans un mélange de naphtalène, de 1-isopropylnaphtalène, de 2-isopropylnaphtalène, de diisopropylnaphtalène et d'autres composés, en
5 acide naphtalène-dicarboxylique (cf. brevet japonais publié n° 48-27318 (1973)). Bien que l'oxydation précitée ait pour objet d'obtenir des acides naphthoïques et/ou de l'acide naphtalène-dicarboxylique, le rendement en acide naphtalène-dicarboxylique par le procédé décrit n'est que de 2,0 parties
10 en poids pour 20 parties en poids du mélange utilisé comme produit de départ.

En ce qui concerne l'oxydation d'hydrocarbures aromatiques substitués par deux groupes isopropyle, par exemple, il a été indiqué que, bien que l'oxydation du 1,4-diisopropyl-
15 benzène en acide monocarboxylique (acide p-isopropylbenzoïque) s'effectue rapidement, l'oxydation de l'acide monocarboxylique ainsi formé en acide dicarboxylique (acide téréphtalique) est difficile (cf. J.P. Fortuin et autres, Petroleum Refinery, 38 (6), 189-193 (1959)).

20 Dans le cas de l'oxydation du 2,6-DIPN, l'oxydabilité du groupe 2-isopropyle n'est pas la même que celle du groupe 6-isopropyle, et l'oxydation de l'acide 6-isopropyl-2-naphthoïque (formé par oxydation du 2,6-DIPN) s'accompagne de différentes réactions secondaires, telles que
25 l'ouverture du noyau. En conséquence, il est impossible d'obtenir du 2,6-NDCA avec un rendement élevé, à partir du 2,6-DIPN, par oxydation sous une condition de réaction.

En conséquence, la présente invention a pour objet un procédé permettant de produire dans des conditions
30 favorables du 2,6-NDCA utile comme produit de départ de la préparation de résine polyester, en utilisant, comme produit de départ, le 2,6-DIPN, qui est facile à obtenir à l'échelle industrielle, et en imposant les conditions de réaction de l'oxydation du 2,6-DIPN.

Les recherches des présents inventeurs sur les conditions de réaction de l'oxydation du 2,6-DIPN en 2,6-NDCA ont abouti au résultat que :

- (1) les conditions de réaction optimales pour la réaction
5 d'oxydation du 2,6-DIPN en acide 6-isopropyl-2-naphtoïque (acide 2-isopropylnaphtoïque) diffèrent fortement des conditions de réaction optimales pour la réaction d'oxydation de l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque en 2,6-NDCA, et
- (2) les deux réactions précitées sont effectuées séparé-
10 ment en deux stades, en utilisant le même catalyseur dans les mêmes conditions de réaction, sauf en ce qui concerne la quantité de catalyseur, ce qui permet d'obtenir du 2,6-NDCA à partir de 2,6-DIPN avec un rendement élevé, en d'autres termes avec une forte
15 sélectivité.

La présente invention a été conçue en se basant sur ces résultats.

Selon la caractéristique principale de la présente invention, un procédé de préparation de 2,6-NDCA utilisant
20 du 2,6-DIPN comme produit de départ, consiste à :

- (1) oxyder le 2,6-DIPN par un gaz renfermant de l'oxygène moléculaire dans un acide gras inférieur jouant le rôle de solvant, en présence d'un catalyseur constitué par des sels de cobalt solubles dans l'eau, des sels de manganèse solubles
25 dans l'eau ou un mélange de ces produits, dans une quantité d'au moins 0,5 atome-gramme du métal (Co et/ou Mn) par mole de 2,6-DIPN, de préférence de 0,8 à 5,0 atome-gramme du métal, sous une pression manométrique de, par exemple, 3 à 50 kg/cm² et à une température de 120 à 250°C, de préférence
30 de 130 à 210°C, de façon à transformer le 2,6-DIPN en acide 6-isopropyl-2-naphtoïque, et

- (2) à oxyder ensuite l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque ainsi obtenu dans l'acide gras inférieur jouant le rôle de solvant, en présence du catalyseur dans une proportion
35 de 0,0025 à 0,12 atome-gramme du métal (Co et/ou Mn), de

préférence 0,003 à 0,06 atome-gramme du métal, sous une pression manométrique de, par exemple, 3 à 50 kg/cm² et à une température de 120 à 250°C, de préférence de 130 à 210°C, pour obtenir le 2,6-NDCA, c'est-à-dire le composé recherché:

5 A titre d'acide gras inférieur utilisé comme solvant selon la présente invention, il y a lieu de citer l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique et l'acide isobutyrique et, en particulier, l'acide acétique est utilisé de préférence, dans une proportion de 1 à 100
10 parties en poids par partie en poids de 2,6-DIPN.

 L'acide destiné à la formation des sels de cobalt solubles dans l'eau et des sels de manganèse solubles dans l'eau est, de préférence, un acide carboxylique aliphatique ou un acide carboxylique aromatique et il y a lieu d'en
15 donner comme exemple l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide benzoïque, l'acide cuminique, l'acide phtalique et l'acide naphthalène-monocarboxylique.

 Comme gaz renfermant de l'oxygène moléculaire à utiliser pour l'oxydation, il y a lieu de citer l'oxygène
20 lui-même ou un gaz préparé en diluant de l'air ou de l'oxygène avec un gaz d'accompagnement comme l'azote.

 La durée de réaction, au stade (1), pour oxyder le 2,6-DIPN en acide 6-isopropyl-2-naphtoïque, dépend de la proportion de l'acide gras inférieur, par exemple l'acide
25 acétique, utilisé comme solvant, de la quantité de catalyseur utilisée pour la réaction, de la température de réaction et de la pression de réaction, mais elle est, en général, comprise dans un intervalle de 0,5 heure à 10 heures.

 Du fait qu'on prépare avantageusement l'acide
30 6-isopropyl-2-naphtoïque par oxydation du 2,6-DIPN sous les conditions de réaction précitées, on fait subir au mélange réactionnel ainsi formé des traitements visant à en isoler l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque, par exemple, après condensation du mélange réactionnel, on l'extrait au moyen d'un
35 système eau-chloroforme, on fait subir à la couche de

chloroforme une distillation pour éliminer le chloroforme et l'on recueille l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque, que l'on peut recristalliser dans un solvant comme le chloroforme et le benzène. On peut utiliser l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque
5 ainsi purifié comme produit de départ de la préparation d'acide 6-hydroxy-2-naphtoïque, en plus de l'utilisation comme produit de départ de la préparation du 2,6-NDCA.

La durée de réaction, au stade (2), pour oxyder l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque en 2,6-NDCA, est également
10 située dans le domaine de 0,5 et 10 heures.

Du fait que le 2,6-NDCA ainsi formé au stade (2) précipite du mélange réactionnel, on le recueille par filtration, on le lave avec de l'acide acétique, puis avec de l'eau, et on le sèche pour obtenir le produit (2,6-NDCA)
15 selon l'invention.

Comme on l'a expliqué, en effectuant l'oxydation du 2,6-DIPN en deux stades utilisant chacun des quantités de catalyseur mutuellement différentes, on effectue avantageusement l'oxydation du 2,6-DIPN en 2,6-NDCA, qui était jusqu'à
20 présent considérée comme difficile et, en conséquence, on peut produire du 2,6-NDCA utile comme produit de départ pour la préparation de résines polyesters, avec un rendement élevé, à partir de 2,6-DIPN qui est facile à obtenir industriellement.

Les exemples non limitatifs qui suivent servent à
25 illustrer l'invention.

EXEMPLE 1.-

1-1) Préparation de l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque.

Dans un autoclave d'acier inoxydable (SUS-316) de 20 litres de capacité, on introduit 200 g de 2,6-DIPN comme
30 produit de départ, en même temps que 5 kg d'acide acétique, 100 g d'acétate de cobalt tétrahydraté, et 200 g d'acétate de manganèse tétrahydraté, et l'on élève la pression manométrique interne de l'autoclave à 30 kg/cm², tout en y ajoutant de l'azote gazeux et en chauffant l'autoclave. Au moment où
35 la température intérieure de l'autoclave monte à 150°C,

l'azote gazeux est remplacé par un mélange gazeux d'azote et d'oxygène (90 : 10 en volume) et l'on effectue la réaction pendant 6 heures, tout en maintenant la pression manométrique interne de l'autoclave à 30 kg/cm² et en ajustant le débit des gaz résiduels à la sortie à 200 litres N/heure.

Après l'achèvement de la réaction, on cesse d'introduire le mélange gazeux et, après refroidissement de l'autoclave et purge du gaz résiduel restant dans l'autoclave, on prélève le produit de réaction. En recueillant une partie du produit de réaction, et en effectuant une analyse sur le produit de réaction, on trouve que la composition du produit de réaction est (pourcentages molaires) de 70,1 % d'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque, 2,2 % d'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique et de 7,2 % de 2,6-DIPN n'ayant pas réagi. Ainsi, la sélectivité de la réaction vis-à-vis de l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque est de 75,5 %.

Après élimination par distillation des substances à faible point d'ébullition comme l'acide acétique et l'eau, on ajoute 2,3 litres de chloroforme et 1,3 litres d'eau au produit de réaction auquel il y a lieu de faire subir l'extraction et, après lavage à l'eau de la couche de chloroforme ainsi obtenue, on élimine le chloroforme par distillation pour obtenir l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque brut en une quantité de 190 g.

Par recristallisation de l'acide brut ainsi obtenu dans 670 ml de benzène, on obtient 122 g d'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque purifié d'une pureté de 99,5 % et, en traitant son filtrat de recristallisation de manière analogue, on obtient 16 g d'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque purifié d'une pureté de 99,3 %. En conséquence, le rendement total de l'isolement de l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque est de 68,0 %.

1-2) Préparation du 2,6-NDCA.

Dans un autoclave d'acier inoxydable (SUS 316) de 200 ml de capacité, on introduit 10 g de l'acide

6-isopropyl-2-naphtoïque ainsi obtenu, en même temps que
100 g d'acide acétique, 0,1 g d'acétate de cobalt tétrahydraté
et 0,2 g d'acétate de manganèse tétrahydraté, on élève la
pression manométrique interne de l'autoclave à 30 kg/cm^2 tout
5 en introduisant de l'azote gazeux et en chauffant l'autoclave.
Au moment où la température intérieure de l'autoclave monte à
 150°C , l'azote gazeux est remplacé par un mélange gazeux
d'azote et d'oxygène (90 : 10 en volume), et l'on effectue la
réaction pendant 4 heures, tout en maintenant la pression
10 manométrique interne de l'autoclave à 30 kg/cm^2 et en ajustant
le débit des gaz brûlés qui s'échappent à 50 litres N/heure.

Après l'achèvement de la réaction, on cesse
d'introduire le mélange gazeux et l'on refroidit l'autoclave
et, après la purge du gaz résiduel demeurant dans l'autoclave,
15 on prélève le mélange réactionnel qui s'y trouve. Après avoir
recueilli le 2,6-NDCA précipité, avoir lavé le précipité avec
de l'acide acétique et de l'eau, on sèche le précipité pour
obtenir 3,85 g de 2,6-NDCA. D'autre part, l'analyse montre
que la quantité d'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque n'ayant pas
20 réagi subsistant dans le filtrat est de 4,27 g.

En conséquence, le rendement en 2,6-NDCA de la
réaction est de 38,1 % et la sélectivité est de 66,5 %.

EXEMPLES 2 à 5 et EXEMPLES COMPARATIFS 1 à 3.-

On prépare de l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque
25 de façon analogue au premier stade (1-1) de l'exemple 1, à
l'exception des quantités de produit de départ et de cataly-
seur introduites, indiquées sur le tableau 1. Dans les exemples
de comparaison 1 à 3, la quantité de catalyseur utilisée est
inférieure à celle utilisée dans les exemples 1 à 6. La
30 quantité de produit de départ et de catalyseur introduites,
les conditions de réaction et les quantités obtenues du
produit visé, de sous-produits et de produit de départ n'ayant
pas réagi, sont indiquées sur le tableau 1. On oxyde ensuite
l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque ainsi obtenu dans les mêmes
35 conditions que dans le second stade (1-2) de l'exemple 1, en
2,6-NDCA.

TABLEAU 1

Exemple					Exemple de comparaison		
	2	3	4	5	1	2	3
Quantité introduites							
de 2,6-DIPN (parties en poids),	10	10	0	10	10	10	10
d'acide acétique (idem)	100	100	100	100	100	100	100
d'acétate de Co ¹⁾ (idem)	5	10	5	-	0,5	0,5	0,5
d'acétate de Mn ²⁾ (idem)	10	20	10	15	1	1	1
Conditions de réaction							
Pression manométrique (kg/cm ²)	30	30	30	30	30	30	30
Température (°C)	150	150	150	150	150	150	180
Durée (heures)	1	4	6	4	4	8	4
Débit de gaz (litres N/h)	50	50	50	50	50	50	50
Rendement (% molaire)							
NMCA ³⁾	56,7	62,3	56,6	60,6	30,8	28,9	10,7
NDCA ⁴⁾	1,2	2,4	5,2	3,4	1,5	24,7	20,4
2,6-DIPN n'ayant pas réagi	24,2	3,8	3,6	14,6	38,0	0	0
Remarques :	1) Acétate de cobalt tétrahydraté 2) Acétate de manganèse tétrahydraté 3) Acide 6-isopropyl-2-naphtoïque 4) Acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique						

EXEMPLE 6.-

On prépare de l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque par les mêmes opérations que dans le premier stade (1-1) de l'exemple 1, à l'exception des quantités d'introduction du produit de départ, du solvant et du catalyseur, et des conditions de réaction, comme indiqué ci-après.

Quantité d'introduction de :

2,6-DIPN : 10 parties en poids,

Acide acétique : 100 parties en poids, et

10 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$: 15 parties en poids.

Conditions de réaction :

Pression (manométrique) : 10 kg/cm^2 ;

Température : 200°C ;

Durée : 2 heures, et

15 Débit du mélange gazeux : 60 litres N/heure.

Les rendements des composés du mélange réactionnel résultant de la réaction ci-dessus sont les suivants :

Acide 6-isopropyl-2-naphtoïque : 58,6 % ;

Acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique : 3,6 %, et

20 2,6-diisopropylnaphtalène (n'ayant pas réagi) : 12,7%.

On oxyde ensuite l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque ainsi obtenu comme au second stade (1-2) de l'exemple 1, pour obtenir du 2,6-NDCA.

EXEMPLE 7 ET EXEMPLE COMPARATIF 4.

25 On oxyde dix grammes d'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque obtenu au cours du premier stade (1-1) de l'exemple 1, dans les conditions de réaction indiquées sur le tableau 2, les résultats de la réaction étant également indiqués sur le tableau 2 qui indique également les résultats de l'exemple de
30 comparaison 4, où la quantité de catalyseur est supérieure au domaine de la présente invention.

	Exemple 7	Exemple comparatif 4
5		
Quantités introduites de :		
	NMCA ¹⁾ (parties en poids)	10
	CH ₃ COOH (idem)	100
	Acétate de Co ²⁾ (idem)	0,05
10	Acétate de Mn ³⁾ (idem)	0,1
Conditions de réaction		
	Pression manométrique (kg/cm ²)	30
	Température (°C)	150
15	Durée (heures)	4
	Débit de gaz (litres N/heure)	50
Rendement (% molaire)		
	2,6-NDCA	24,1
20	NMCA (n'ayant pas réagi)	62,0
Sélectivité pour le 2,6-NDCA		
		63,4
		15,5

25 Remarques : 1) Acide 6-isopropyl-2-naphtoïque ;
 2) Acétate de cobalt tétrahydraté ;
 3) Acétate de manganèse tétrahydraté.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique, caractérisé en ce qu'il comprend les stades suivants :

5 1) on oxyde du 2,6-diisopropylnaphtalène dans un acide gras inférieur jouant le rôle de solvant, en présence d'un catalyseur comprenant un sel de cobalt soluble dans l'eau et/ou un sel de manganèse soluble dans l'eau, dans une proportion d'au moins 0,5 atome-gramme de Co et/ou Mn par
10 mole de 2,6-diisopropylnaphtalène par un gaz contenant de l'oxygène moléculaire, ce qui permet d'obtenir de l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque, et

2) on oxyde ensuite l'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque ainsi obtenu dans l'acide gras inférieur, en présence du
15 catalyseur constitué par un sel de cobalt soluble dans l'eau et/ou un sel de manganèse soluble dans l'eau dans une proportion de 0,0025 à 0,12 atome-gramme par mole d'acide 6-isopropyl-2-naphtoïque par le gaz renfermant de l'oxygène moléculaire.

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue l'oxydation à une température de 120 à 250°C, sous une pression manométrique de 3 à 150 kg/cm².

3. Procédé selon la revendication 1,
25 caractérisé en ce que l'on utilise l'acide gras inférieur dans dans une proportion de 1 à 100 parties en poids par partie en poids de 2,6-diisopropylnaphtalène.

4. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que l'acide gras inférieur est l'acide
30 acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique ou l'acide isobutyrique.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide destiné à former les sels de cobalt solubles dans l'eau et les sels de manganèse solubles dans
35 l'eau est un acide carboxylique aliphatique ou un acide

carboxylique aromatique.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit acide carboxylique aliphatique est l'acide acétique, l'acide propionique ou l'acide
- 5 butyrique; tandis que ledit acide carboxylique aromatique est l'acide benzoïque, l'acide cuminique, l'acide phtalique ou l'acide naphthalène-monocarboxylique.