

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-508285

(P2004-508285A)

(43) 公表日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C07D 301/12

C07D 303/04

C07D 303/08

// C07B 61/00

F I

C07D 301/12

C07D 303/04

C07D 303/08

C07B 61/00 300

テーマコード (参考)

4H039

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2001-567715 (P2001-567715)  
 (86) (22) 出願日 平成13年2月23日 (2001.2.23)  
 (85) 翻訳文提出日 平成14年9月10日 (2002.9.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/002139  
 (87) 国際公開番号 W02001/068623  
 (87) 国際公開日 平成13年9月20日 (2001.9.20)  
 (31) 優先権主張番号 00/03207  
 (32) 優先日 平成12年3月10日 (2000.3.10)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 591001248  
 ソルヴェイ  
 ベルギー国 ベー1050 ブリュッセル  
 リューデュ プランス アルペール 3  
 3  
 (74) 代理人 100059959  
 弁理士 中村 稔  
 (74) 代理人 100067013  
 弁理士 大塚 文昭  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 禎男  
 (74) 代理人 100065189  
 弁理士 穴戸 嘉一  
 (74) 代理人 100096194  
 弁理士 竹内 英人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキシラン化合物の製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、オキシラン化合物の製造方法であって、TS-1型チタンシリカライト触媒とニトリルの存在下に、水、アルコール又はケトンより選ばれた希釈剤中で、オレフィンとペルオキシド化合物を反応させる方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

オキシラン化合物の製造方法であって、TS-1 型チタンシリカライトに基づく触媒とニトリルの存在下に、水、アルコール又はケトンより選ばれた希釈剤中で、オレフィンとペルオキシド化合物を反応させる方法。

## 【請求項 2】

用いられるニトリルの量と希釈剤の量のモル比が 0.001～50%である請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

用いられるニトリルの量と希釈剤の量のモル比が 0.01～10%である請求項 2 記載の方法。 10

## 【請求項 4】

用いられる希釈剤とニトリルの全量が、希釈剤、ニトリル、溶解オレフィン、ペルオキシド化合物、一部の生成オキシラン化合物及び水を含んでいる液相の 35～99 質量%である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

ニトリルが直鎖又は分枝鎖飽和脂肪族ニトリル又は芳香族ニトリルより選ばれ、希釈剤が直鎖又は分枝鎖飽和脂肪族アルコールより選ばれる請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 6】

ニトリルが炭素原子 2～7 個を有し、アルコールが炭素原子 1～6 個を有する請求項 5 記載の方法。 20

## 【請求項 7】

ニトリルがアセトニトリルであり、希釈剤がメタノールである請求項 6 記載の方法。

## 【請求項 8】

触媒、希釈剤及びニトリルの存在下に、10～100℃の温度で、大気圧～40バールの範囲にあってもよい圧力において、オレフィンとペルオキシド化合物を反応させる請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 9】

オキシラン化合物が 1, 2-エポキシプロパンであり、オレフィンがプロピレンであり、ペルオキシド化合物が過酸化水素である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法。 30

## 【請求項 10】

オキシラン化合物が 1, 2-エポキシ-3-クロロプロパンであり、オレフィンが塩化アリルであり、ペルオキシド化合物が過酸化水素である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、触媒と希釈剤の存在下に、オレフィンとペルオキシド化合物を反応させることによりオキシラン化合物を製造する方法に関する。更に詳細には、本発明は、プロピレン又は塩化アリルと過酸化水素の反応により 1, 2-エポキシプロパン（プロピレンオキシド）又は 1, 2-エポキシ-3-クロロプロパン（エピクロロヒドリン）を製造する方法 40

に関する。溶媒中、TS-1 型触媒、例えば、欧州特許出願第 0 568 336 号に開示された触媒の存在下に、プロピレンを過酸化水素でエポキシ化することによりプロピレンオキシドを製造する方法は既知である。実施例には溶媒としてメタノールが用いられている。

この既知の方法は、結果として副生成物を生じるという欠点がある。特に、プロピレンオキシドを製造する場合には、プロピレンオキシドと水又はメタノールの間の反応により副生成物、特にプロピレングリコール及び式  $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$  と  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$  を有するメトキシプロパノールが形成される。エピクロロヒドリンを製造する場合には、エピクロロヒドリンと水又はメタノールの間の反応によ 50

り副生成物、特に1-クロロプロパンジオール及び式 $\text{C}_1\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ と $\text{C}_1\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$ を有するクロロメトキシプロパノールが形成される。副生成物が生じるとプロセスの選択性が低下し、その結果、収率が下がる。

#### 【0002】

本発明は、副生成物の形成を防止し、よって高度に選択的なプロセスを与えると同時に高活性（又は高反応速度）を維持する方法に関する。

従って、本発明は、オキシラン化合物の製造方法であって、TS-1型チタンシリカライトに基づく触媒とニトリルの存在下に、水、アルコール又はケトンより選ばれた希釈剤中で、オレフィンとペルオキシド化合物を反応させる方法に関する。

10

本発明の不可欠な特徴の1つは、エポキシ化媒体中のニトリルの存在にある。特に、ニトリルの存在によって、低含量でさえ、メトキシプロパノールのような副生成物の形成を非常に減少させることが可能になることを見出した。例えば、エポキシ化媒体にニトリルを添加することによって、ニトリルが存在しないほかは同じ条件下で行われる方法と比べて、形成される副生成物の量を少なくとも20%、特に少なくとも30%、好ましくは少なくとも50%減少させることができる。ある場合には、副生成物の量を少なくとも75%減少させることができる。従って、生成エポキシドと副生成物（C<sub>3</sub>として表される）+エポキシドの合計とのモル比で表される、エポキシに対する選択性が、少なくとも75%、特に少なくとも80%、好ましくは少なくとも85%と予想することができ、少なくとも90%の選択性が特に好ましい。

20

#### 【0003】

本発明の方法に用いられるニトリル量は、広範囲に変動させることができる。極少量で、早くも、副生成物の形成防止に対して著しい効果がある。過剰量は、反応速度が低下することになるので、場合によっては望ましくない。一般に、速度と選択性との間の良好な歩み寄り（compromise）は、用いられるニトリルの量と希釈剤の量のモル比が少なくとも0.001%であるときに得られる。この比は、特に少なくとも0.005%、好ましくは少なくとも0.01%である。少なくとも0.1%の比によって最良の結果が得られる。この比は通常は50%以下、特に45%以下、更に特に40%以下である。この比は、例えば、34%未満、特に30%以下であり得る。10%以下の比が好ましい。5%以下の比によって最良の結果が得られる。

30

本発明の方法に用いられるニトリルの量は、通常は、ニトリル／オレフィンのモル比が少なくとも0.00003、特に少なくとも0.0003、好ましくは少なくとも0.003であるような量である。この比は、慣用的には1.35以下、特に0.9以下、好ましくは0.15以下である。

本発明の方法に用いられるニトリルは、直鎖又は分枝鎖飽和脂肪族ニトリル又は芳香族ニトリルより選ぶことができる。飽和脂肪族ニトリルが好ましい。ニトリルは、一般的には炭素原子10個まで、好ましくは炭素原子2～7個を有する。ニトリルとしては、アセトニトリル又はピバロニトリルを挙げることができる。アセトニトリルが好ましい。希釈剤と共沸混合物を生じるニトリル、例えば、メタノールと共沸混合物を生じるアセトニトリルが、希釈剤での再循環容易性の点で有利である。

40

#### 【0004】

本発明の方法に用いられる希釈剤は、たいていの場合、有機希釈剤である。直鎖又は分枝鎖飽和脂肪族アルコールより選ぶことができる。アルコール希釈剤は、一般的には炭素原子10個まで、好ましくは炭素原子1～6個を有する。例としては、メタノール又はエタノールを挙げることができる。メタノールが好ましい。

その中において、触媒、アルコール希釈剤及びニトリルの存在下にオレフィンとペルオキシド化合物を反応させるエポキシ化媒体には、通常は水も含まれる。エポキシ化媒体は、一般的には、液相、気相及び固体の触媒を含んでいる。液相は、希釈剤、ニトリル、溶解オレフィン、ペルオキシド化合物、一部の生成エポキシド及び水を含んでいる。

本発明の方法に用いられる希釈剤とニトリルの全量は、一般的には上で定義した液相の少

50

なくとも 35 質量%、特に少なくとも 60 質量%、例えば、少なくとも 75 質量%である。この量は、通常は 99 質量%を超えず、特に 95%を超えない。

本発明の方法に用いられるオレフィンの量とペルオキシド化合物の量のモル比は、一般的には少なくとも 0.1、特に少なくとも 1、好ましくは少なくとも 5 である。このモル比は、通常は 100 以下、特に 50 以下、好ましくは 25 以下である。

#### 【0005】

本発明の方法は、連続式でもバッチ式でもよい。

本発明の方法においては、連続で行われる場合、ペルオキシド化合物は、一般的にはチタンシリカライト 1 g に対して少なくとも 0.005 モル/h r、特にチタンシリカライト 1 g に対して少なくとも 0.01 モル/h r の量で用いられる。ペルオキシド化合物の量は、通常はチタンシリカライト 1 g に対して 2.5 モル/h r 又はそれ未満、特にチタンシリカライト 1 g に対して 1 モル/h r 又はそれ未満である。好ましいペルオキシド化合物の量は、チタンシリカライト 1 g に対して 0.03 モル/h r 又はそれより高く、チタンシリカライト 1 g に対して 0.25 モル/h r 又はそれ未満である。

本発明の方法においては、ペルオキシド化合物は、水溶液の形で用いられることが有利である。水溶液は、一般的には少なくとも 10 質量%、特に少なくとも 20 質量%のペルオキシド化合物を含有する。通常は 70 質量%以下、特に 50 質量%のペルオキシド化合物を含有する。

オレフィンとペルオキシド化合物との間の反応の温度は、10～100℃の範囲にあってもよい。有利な態様においては、触媒が徐々に不活性化することを克服するために 35℃より高い。温度は、40℃又はそれより高く、好ましくは 45℃又はそれより高くてもよい。50℃又はそれより高い温度が特に好ましい。反応温度は、好ましくは 80℃未満である。

#### 【0006】

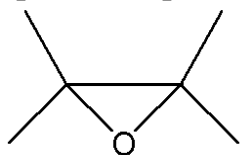
本発明の方法においては、オレフィンとペルオキシド化合物との間の反応は、常圧で行うことができる。圧力下で行うこともできる。この圧力は、一般的には 40 パールを超えない。実際には、20 パールの圧力が適している。

本発明の方法に用いることができるペルオキシド化合物は、活性酸素を放出することができかつエポキシ化を行うことができるペルオキシド官能基（-OOH）を 1 個又は 2 個以上有するペルオキシド化合物である。過酸化水素やエポキシ化反応の条件下で過酸化水素を生成することができるペルオキシド化合物が用いるのに適している。過酸化水素が好ましい。

過酸化水素を用いる場合には、本発明の方法においては、過酸化水素水溶液を粗製の形で、即ち、未精製の形で用いることが有利であり得る。例えば、少なくとも 1 種のアルキルアントラヒドロキノンの酸化（“自動酸化 A O 法”として既知の方法）より誘導される混合液の実質的に純粋な水による簡便な抽出により得られる溶液は、引き続き洗浄及び／又は精製の処理をせずに行うことができる。これらの粗過酸化水素溶液は、一般的には、T O C（全有機炭素）として表される有機不純物を 0.001～10 g/l 含有する。通常は、金属カチオン（アルカリ金属又はアルカリ土類金属、例えば、ナトリウム）やアニオン（リン酸又は硝酸）を 0.01～10 g/l の含量で有する。

本発明の方法によって製造することができるオキシラン化合物は、下記一般式：

#### 【0007】



#### 【0008】

を有する基を含んでいる有機化合物である。

オキシラン化合物は、一般的には炭素原子 3～10 個、好ましくは炭素原子 3～6 個を有

10

20

30

40

50

する。本発明の方法で有利に製造することができるオキシラン化合物は、1, 2-エポキシプロパンや1, 2-エポキシ-3-クロロプロパンである。

本発明の方法に適しているオレフィン、一般的には炭素原子3~10個、好ましくは炭素原子3~6個を有する。好ましくは非芳香族である。プロピレン、ブチレン又は塩化アリルが用いられるのに適している。プロピレンや塩化アリルが好ましい。

本発明の方法に用いられるTS-1型チタンシリカライトは、酸化ケイ素と酸化チタンからなり、結晶構造がZSM-5型であるチタンゼオライトである。チタンシリカライトは、一般的には約 $950 \sim 960 \text{ cm}^{-1}$ に赤外吸収バンドがある。式 $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$  (式中、 $x$ は $0.0001 \sim 0.5$ 、好ましくは $0.001 \sim 0.05$ である。)を有するチタンシリカライトによって良好な結果が得られる。

10

本発明の方法においては、エポキシ化反応に対して負の影響を及ぼさないガスを反応器に添加することができる。特に、国際出願第99/48883号 (この明細書の内容は本願明細書に含まれるものとする) においては、生成オキシラン化合物をガス状化合物と同時に反応器から移動及び除去可能にするのに十分な流速でガス状化合物を反応媒体に導入することにより、生成オキシラン化合物とエポキシ化反応媒体との間の接触時間が短縮されることが出願人により見いだされた。従って、副生成物の形成を防止し、エポキシ化に対する選択性が高められる。

#### 【0009】

本発明の方法においては、いかなるタイプの反応器、特にループ型反応器も用いることができる。ガスをアームの一方にバブリング (bubbling) することにより液体と、場合によっては触媒の循環が得られるバブルサイホンを備えたループ型反応器が用いられるのに適している。このタイプの反応器は、上記国際出願第99/48883号に開示されている。

20

本発明の方法においては、液相のpHをモニターすることが有利であることがわかる。例えば、オレフィンとペルオキシド化合物との間の反応中に液相のpHを4.8~6.5の数値に維持することは、例えば、出願人による国際出願第99/48882号 (この明細書の内容は本願明細書に含まれるものとする) に推奨されるように塩基 (水酸化ナトリウム) をエポキシ化媒体に添加することにより行うのが有利である。

オレフィンとペルオキシド化合物との間の反応は、出願人による国際出願第99/08703号 (この明細書の内容は本願明細書に含まれるものとする) に開示されるように塩化ナトリウムのような塩の存在下に行うことができる。

30

エポキシ化反応が行われる反応器にオレフィンを1種又は2種以上のアルカンに希釈された形で導入することが有利である。例えば、オレフィンと少なくとも10容量% (特に、20容量%、例えば、少なくとも容量30%) の1種又は2種以上のアルカンとを含有する液体をエポキシ化反応器に導入することができる。例えば、プロピレンの場合には、変換されていない再循環プロピレンを反応器に導入する場合、少なくとも10容量%のプロパンと混合することができる。それはまた、プロパンを完全に除去していないプロピレン源であってもよい。

#### 【0010】

例1 (本発明によらない)

40

0.97 gのTS-1と38.4 gのメタノール (1.2モル) を、パドルスターラーを備え、 $-20^\circ\text{C}$ に冷却したコンデンサを取り付けたジャケット形パイレックス (登録商標) 反応器に導入した。その懸濁液を750 rpmで攪拌し、温度を $25^\circ\text{C}$ に設定した。次に、プロピレンを焼結管を介して流速6 Nl/hで導入した。プロピレン (Pe) を30分間フラッシュした後、7.4 gの34.4 wt%過酸化水素溶液 (0.075モル) を20分かけて添加した。

90分後にヨードメトリで過酸化水素含量を求めた。気相のプロピレンオキシド (PO) 含量をガスクロマトグラフィーによりインラインで測定した。試験の終わりにプロピレンオキシドと副生成物 (メトキシプロパノール "MeOPol" とプロピレングリコール "Diol") を含有する液相をガスクロマトグラフィーで分析した。結果を表1に示す。

50

## 【0011】

例2～4（本発明による）

溶媒がメタノール（MeOH）とアセトニトリル（MeCN）の混合液からなる以外は例1と同様の方法で行った。結果を表1に示す。

表1

| 例 | MeOH/MeCNモル比 | 90分後のH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 転化率(モル%) | エポキシドに対する選択性(モル%) | 副生成物MeOPol+Diol含量(モル%) |
|---|--------------|---------------------------------------------|-------------------|------------------------|
| 1 | 100/0        | 99.6                                        | 83.7              | 16.3                   |
| 2 | 99.8/0.2     | 98.9                                        | 87.4              | 12.6                   |
| 3 | 99/1         | 98.7                                        | 91.3              | 8.7                    |
| 4 | 95/5         | 94.3                                        | 94.9              | 5.1                    |

10

反応の終わりの反応媒体中にアセトアミドの存在は検出されなかった。

20

## 【0012】

例5（本発明による）

溶媒がメタノールとピバロニトリルを99/1のモル/モル比で混合したものからなる以外は例1と同様の方法で行った。90分間反応した後、ペルオキシドの転化率は92.6モル%であった。選択性は、それぞれ92.2モル%（プロピレンオキシド）と7.8モル%（メトキシプロパノールとプロピレングリコール）であった。

反応の終わりの反応媒体中にアセトアミドの存在は検出されなかった。

## 【0013】

例6（本発明によらない）

1.20 gのTS-1、38.4 gのメタノール（1.2モル）及び11.5 gの塩化アリル（0.15モル）を例1の反応器に導入した。その懸濁液を750 rpmで攪拌し、温度を50℃に設定した。次に、6.6 gの38.6 wt%過酸化水素溶液（0.075モル）を20分かけて導入した。

30

30分後に過酸化水素含量をヨードメトリで求めた。試験の終わりにエピクロロヒドリン（EPI）と副生成物（クロロメトキシプロパノールとクロロプロパンジオール）を含有する液相をガスクロマトグラフィーで分析した。

30分間反応した後、ペルオキシドの転化率は100モル%であった。選択性は、それぞれ98.4モル%（エピクロロヒドリン）と1.6モル%（クロロメトキシプロパノールとクロロプロパンジオール）であった。

## 【0014】

40

例7（本発明による）

溶媒がメタノールとアセトニトリルを99/1のモル/モル比で混合したものからなる以外は例6と同様の方法で行った。30分間反応した後、ペルオキシドの転化率は100モル%であった。選択性は、それぞれ99.6モル%（エピクロロヒドリン）と0.4モル%（クロロメトキシプロパノールとクロロプロパンジオール）であった。

反応の終わりの反応媒体中にアセトアミドの存在は検出されなかった。

## 【0015】

例8～10（本発明による）

1.5 gのTS-1を含有する直径が0.4～0.6 mmのシリカビーズ4.5 gを、国際出願第99/48883号に開示されているバブルサイフォンを備えたループ型の

50

連続反応器に導入した。39%水溶液の形で用いた $\text{H}_2\text{O}_2$ の流速は0.174モル/hとした。 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2 = 16$ モル/モル比を維持するように希釈剤(=メタノール)を連続して供給した。

例に従って(表2を参照)、この $\text{CH}_3\text{OH}$ は純粋な形又は0.3%又は1%のアセトニトリルで補充して添加した。

試験温度は、55℃に維持した。高流速のPeを用いた(19.6モル/モルの $\text{H}_2\text{O}_2$ 、即ち、75 Nl/h)。このガスはバブルサイホンを通して懸濁液中の触媒を含有する反応混合液を循環させるとともに国際出願第99/48883号に従って形成されたPOを連続して取り出すことが可能であった。

反応の終わりの反応媒体中にアセトアミドの存在は検出されなかった。

10

【0016】

表 2

| 例                                               |       | 8<br>(参照) | 9    | 10   |
|-------------------------------------------------|-------|-----------|------|------|
| $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ モル% |       | 0         | 0.3  | 1    |
| $\text{H}_2\text{O}_2$ の転化率                     | 6時間後  | 64.6      | 60.8 | 55.0 |
|                                                 | 30時間後 | 47.8      | 45.5 | 41.6 |
| PO* への選択性                                       | 6時間後  | 85        | 90   | 92   |
|                                                 | 30時間後 | 88        | 92   | 93   |

20

\*  $= \text{PO} / \Sigma (\text{PO} + \text{副生成物}) \text{モル}\%$

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
20 September 2001 (20.09.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/68623 A1**(51) International Patent Classification: **C07D 301/12**

(21) International Application Number: PCT/EP01/02139

(22) International Filing Date: 23 February 2001 (23.02.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
0003207 10 March 2000 (10.03.2000) FR(71) Applicant (for all designated States except US): **SOLVAY**  
(SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert,  
33, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **SCHOEBRECHTS,**  
**Jean-Paul** [BE/BE]; Allée des Vignes, 7, B-1390 Grez-  
Doiceau (BE). **STREBELLE, Michel** [BE/BE]; Rue Som-  
bre, 84, B-1150 Bruxelles (BE). **CATINAT, Jean-Pierre**  
[BE/BE]; Rue de la Résistance, 93, B-7131 Waudrez (BE).(74) Agents: **VANDE GUCHT, Anne** et al.; SOLVAY (Société  
Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle, Rue  
de Ransbeek, 310, B-1120 BRUXELLES (BE).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian  
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European  
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Published:

— with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the  
claims and to be republished in the event of receipt of  
amendmentsFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/68623 A1

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN OXIRANE

(57) Abstract: . The invention concerns a method for making an oxirane which consists in reacting in a diluent selected among water, alcohols and ketones, an olefin with a peroxidized compound in the presence of a TS-1 titanium silicalite catalyst and in the presence of a nitrile.

Procédé de fabrication d'un oxiranne

L'invention concerne un procédé de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur et d'un diluant. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de  
5 1,2-époxypropane (oxyde de propylène) ou de 1,2-époxy-3-chloropropane (épichlorhydrine) par réaction entre le propylène ou le chlorure d'allyle et le peroxyde d'hydrogène.

Il est connu de fabriquer de l'oxyde de propylène par époxydation de propylène au moyen de peroxyde d'hydrogène dans un solvant et en présence  
10 d'un catalyseur de type TS-1, comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP 0 568 336. Le méthanol est utilisé comme solvant dans les exemples.

Ce procédé connu présente l'inconvénient de conduire à la formation de sous-produits. En effet, lorsque l'oxyde de propylène est fabriqué, des sous-produits sont formés par réaction entre l'oxyde de propylène et l'eau ou le  
15 méthanol, et notamment le propylène glycol et des méthoxypropanols de formules  $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$ . Lorsque l'épichlorhydrine est fabriquée, des sous-produits sont formés par réaction entre l'épichlorhydrine et l'eau ou le méthanol, et notamment le 1-chloropropanediol et des chlorométhoxypropanols de formule  $\text{ClCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$  et  
20  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)-CH}_2\text{OH}$ . La formation de sous-produits réduit la sélectivité du procédé et dès lors son rendement.

L'invention vise à éviter la formation de sous-produits et donc à fournir un procédé de sélectivité élevée, tout en gardant une activité (ou vitesse de réaction) élevée.

25 L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication d'un oxiranne selon lequel on fait réagir, dans un diluant choisi parmi l'eau, les alcools et les cétones, une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base de silicalite de titane de type TS-1 et en présence d'un nitrile.

Une des caractéristiques essentielles de l'invention réside dans la présence  
30 de nitrile dans le milieu d'époxydation. Il a en effet été constaté que la présence d'un nitrile, même en une faible teneur, permet de réduire fortement la formation de sous-produits tels que les méthoxypropanols. Par exemple, en ajoutant un nitrile dans le milieu d'époxydation, on peut réduire la quantité de sous-produits

WO 01/68623

PCT/EP01/02139

- 2 -

formés, par rapport à un procédé réalisé dans des conditions identiques mais en l'absence de nitrile, d'au moins 20 %, en particulier d'au moins 30 %, de préférence d'au moins 50 %. Dans certains cas, on peut réduire la quantité de sous-produits d'au moins 75 %. On peut ainsi atteindre une sélectivité en

5 époxyde, exprimée par le rapport molaire entre l'époxyde formé sur la somme des sous-produits (exprimés en C3) plus l'époxyde, d'au moins 75 %, en particulier d'au moins 80 %, de préférence d'au moins 85 %, une sélectivité d'au moins 90 % étant particulièrement préférée.

La quantité de nitrile mise en œuvre dans le procédé selon l'invention peut

10 varier dans une large mesure. Des doses très faibles donnent déjà un effet significatif sur la formation de sous-produits. Des quantités trop élevées peuvent dans certains cas ne pas être souhaitées car elles résultent en une réduction de la vitesse de réaction. En général un bon compromis entre la vitesse et la sélectivité est obtenu avec un rapport molaire des quantités de nitrile et de diluant mises en

15 œuvre d'au moins 0,001 %. Ce rapport est en particulier d'au moins 0,005 %, de préférence d'au moins 0,01 %. Un rapport d'au moins 0,1 % donne les meilleurs résultats. Le rapport est habituellement d'au plus 50 %, en particulier d'au plus 45 %, plus particulièrement d'au plus 40 %. Ce rapport peut par exemple être inférieur à 34 %, en particulier d'au plus 30 %. Un rapport d'au plus 10 % est

20 préféré. Un rapport d'au plus 5 % donne de bons résultats.

La quantité de nitrile mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est couramment telle que le rapport molaire nitrile/oléfine est d'au moins 0,00003, en particulier d'au moins 0,0003 et de préférence d'au moins 0,003. Ce rapport est habituellement d'au plus 1,35, en particulier d'au plus 0,9 et de préférence

25 d'au plus 0,15.

Le nitrile mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi les nitriles aliphatiques saturés, linéaires ou branchés et parmi les nitriles aromatiques. On préfère les nitriles aliphatiques saturés. Généralement, le nitrile contient jusqu'à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 7 atomes de carbone.

30 On peut citer à titre d'exemples, l'acétonitrile et le pivalonitrile. L'acétonitrile est préféré. Les nitriles qui forment un azéotrope avec le diluant, tel que l'acétonitrile avec le méthanol, présentent l'avantage d'être faciles à recycler avec le diluant.

Le diluant mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est le plus souvent organique. Il peut être choisi parmi les alcools aliphatiques saturés, linéaires ou branchés. Le diluant alcoolique contient généralement jusqu'à 10

35

atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemples le méthanol et l'éthanol. Le méthanol est préféré.

Le milieu d'époxydation dans lequel l'oléfine réagit avec le composé peroxydé en présence du catalyseur, du diluant alcoolique et du nitrile, contient le plus souvent également de l'eau. Le milieu d'époxydation comprend généralement une phase liquide, une phase gazeuse et le catalyseur à l'état solide. La phase liquide contient le diluant, le nitrile, l'oléfine dissoute, le composé peroxydé, une fraction de l'époxyde formé et de l'eau.

La quantité totale de diluant et de nitrile mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est généralement d'au moins 35 % en poids de la phase liquide définie ci-dessus, en particulier d'au moins 60 % en poids, par exemple d'au moins 75 % en poids. Cette quantité ne dépasse habituellement pas 99 % en poids, en particulier pas 95 % en poids.

Le rapport molaire entre les quantités d'oléfine et de composé peroxydé engagées dans le procédé selon l'invention est généralement d'au moins 0,1, en particulier d'au moins 1, et de préférence d'au moins 5. Ce rapport molaire est le plus souvent d'au plus 100, en particulier d'au plus 50 et de préférence d'au plus 25.

Le procédé selon l'invention peut être continu ou discontinu.

Dans le procédé selon l'invention, lorsqu'il est réalisé en continu, le composé peroxydé est généralement mis en œuvre en une quantité d'au moins 0,005 mole par heure et par gramme de silicalite de titane, en particulier, d'au moins 0,01 mole par heure et par gramme de silicalite de titane. La quantité de composé peroxydé est habituellement inférieure ou égale à 2,5 moles par heure et par gramme de silicalite de titane et, en particulier, inférieure ou égale à 1 mole par heure et par gramme de silicalite de titane. Une préférence est montrée pour une quantité de composé peroxydé supérieure ou égale à 0,03 mole par heure et par gramme de silicalite de titane et inférieure ou égale à 0,25 mole par heure et par gramme de silicalite de titane.

Dans le procédé selon l'invention le composé peroxydé est avantageusement mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution aqueuse contient au moins 10 % en poids de composé peroxydé, en particulier au moins 20 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 70 % en poids de composé peroxydé, en particulier 50 % en poids.

La température de la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut varier de 10 à 100 °C. Dans une variante avantageuse, elle est supérieure à 35 °C

pour remédier à la désactivation progressive du catalyseur. La température peut être supérieure ou égale à 40 °C et de préférence supérieure ou égale à 45 °C. Une température supérieure ou égale à 50 °C est tout particulièrement préférée. La température de réaction est de préférence inférieure à 80 °C.

- 5 Dans le procédé selon l'invention, la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut avoir lieu à pression atmosphérique. Elle peut également se dérouler sous pression. Généralement, cette pression n'excède pas 40 bar. Une pression de 20 bar convient bien en pratique.

- 10 Les composés peroxydés qui peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention sont les composés peroxydés contenant une ou plusieurs fonctions peroxyde (-OOH) qui peuvent libérer de l'oxygène actif et capables d'effectuer une époxydation. Le peroxyde d'hydrogène et les composés peroxydés qui peuvent produire du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de la réaction d'époxydation conviennent bien. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

- 15 Lorsqu'on utilise du peroxyde d'hydrogène, il peut être intéressant de mettre en œuvre dans le procédé selon l'invention une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à l'état brut, c'est-à-dire non épurée. Par exemple, on peut mettre en œuvre une solution obtenue par simple extraction avec de l'eau substantiellement pure du mélange issu de l'oxydation d'au moins une
- 20 alkylanthrahydroquinone (procédé appelé "procédé AO auto-oxydation") sans traitement ultérieur de lavage et/ou de purification. Ces solutions brutes de peroxyde d'hydrogène contiennent généralement de 0,001 à 10 g/l d'impuretés organiques exprimées en COT (Carbone Organique Total). Elles contiennent habituellement des cations métalliques (tels que des métaux alcalins ou alcalino-
- 25 terreux, comme le sodium) et des anions (tels que les phosphates, nitrates) en des teneurs de 0,01 à 10 g/l.

L'oxiranne qui peut être préparé par le procédé selon l'invention est un composé organique comprenant un groupement répondant à la formule générale :



- L'oxiranne contient généralement de 3 à 10 atomes de carbone, de
- 30 préférence de 3 à 6 atomes de carbone. Les oxirannes qui peuvent être préparés de manière avantageuse par le procédé selon l'invention sont le 1,2-époxypropane et le 1,2-époxy-3-chloropropane.

WO 01/68623

PCT/EP01/02139

- 5 -

Les oléfines qui conviennent bien dans le procédé selon l'invention contiennent généralement de 3 à 10 atomes de carbone et de manière préférée, 3 à 6 atomes de carbone. Elles sont de préférence non aromatiques. Le propylène, le butylène et le chlorure d'allyle conviennent bien. Le propylène et le chlorure d'allyle sont préférés.

Le silicalite de titane de type TS-1 utilisé dans le procédé selon l'invention est une zéolite au titane constituée d'oxydes de silicium et de titane et présentant une structure cristalline de type ZSM-5. Le silicalite de titane présente généralement une bande d'adsorption infrarouge à environ 950-960  $\text{cm}^{-1}$ . Les silicalites de titane répondant à la formule  $\text{xTiO}_2(1-\text{x})\text{SiO}_2$  dans laquelle x est de 0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05 donnent de bons résultats.

Dans le procédé selon l'invention, un gaz n'ayant pas d'influence négative sur la réaction d'époxydation peut également être ajouté au réacteur. En effet, dans la demande de brevet WO 99/48883 (dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet), la demanderesse a trouvé qu'en introduisant un composé gazeux dans le milieu réactionnel à un débit suffisant pour permettre d'entraîner l'oxiranne produit et de le sortir du réacteur en même temps que le composé gazeux, on diminue le temps de contact entre l'oxiranne produit et le milieu réactionnel d'époxydation. On évite ainsi également la formation de sous-produits et on augmente la sélectivité de l'époxydation.

Dans le procédé selon l'invention on peut utiliser tout type de réacteur, en particulier un réacteur de type boucle. Les réacteurs de type boucle à bullosiphon, dans lesquels la circulation du liquide et aussi éventuellement du catalyseur est obtenue par barbotage d'un gaz dans l'une des branches, conviennent bien. Ce type de réacteur est décrit dans la demande de brevet WO 99/48883 mentionnée ci-dessus.

Dans le procédé selon l'invention il peut s'avérer intéressant de contrôler le pH de la phase liquide. Par exemple, il peut être intéressant de maintenir le pH de la phase liquide lors de la réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé à une valeur de 4,8 à 6,5, par exemple par addition d'une base (hydroxyde de sodium) au milieu d'époxydation, comme recommandé dans la demande de brevet WO 99/48882 de la demanderesse (dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet).

La réaction entre l'oléfine et le composé peroxydé peut s'effectuer en présence d'un sel tel que le chlorure de sodium, comme décrit dans la demande

WO 01/68623

PCT/EP01/02139

- 6 -

de brevet WO EP99/08703 de la demanderesse (dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet).

- Il peut être avantageux d'introduire l'oléfine dans le réacteur, dans lequel la réaction d'époxydation a lieu, à l'état dilué dans un ou plusieurs alcanes. Par exemple, on peut introduire dans le réacteur d'époxydation un fluide contenant l'oléfine et également au moins 10 % (en particulier 20 %, par exemple au moins 30 %) en volume d'un ou plusieurs alcanes. Par exemple, dans le cas du propylène, celui-ci peut être mélangé avec au moins 10 % en volume de propane lorsqu'on introduit dans le réacteur le propylène non converti recyclé. Il peut également s'agir d'une source de propylène incomplètement épurée en propane.

Exemple 1 (non conforme à l'invention)

- Dans un réacteur double enveloppe en pyrex équipé d'un agitateur à pales et surmonté d'un réfrigérant refroidi à - 20 °C, on introduit 0.97 g de TS-1 et 38.4 g de méthanol (1.2 mol). La suspension est agitée à 750 rpm et la température est fixée à 25 °C. On introduit ensuite du propylène à un débit de 6 lN/h via un tube fritté. Après 30 min de balayage sous propylène (Pe), 7.4 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 34.4 % poids (0.075 mole) sont ajoutés en 20 min.

- La teneur en peroxyde d'hydrogène est déterminée par iodométrie après 90 min. La teneur en oxyde de propylène (PO) de la phase gazeuse est mesurée en ligne par chromatographie en phase vapeur. La phase liquide contenant l'oxyde de propylène et les sous-produits (méthoxypropanols "MeOPols" et propylène glycol "Diol") est analysée par chromatographie en phase vapeur en fin d'essai. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

- Exemples 2 à 4 (conformes à l'invention)

On procède comme à l'exemple 1 sauf que le solvant est constitué d'un mélange de méthanol (MeOH) et d'acétonitrile (MeCN). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1

| Ex. | MeOH/MeCN<br>Rapport<br>molaire | Taux de<br>conversion<br>d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> après<br>90 min (mol %) | Sélectivité en<br>époxyde<br>(mol %) | Teneur en<br>sous-produits<br>MeOPols+Diol<br>(mol %) |
|-----|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1   | 100/0                           | 99.6                                                                             | 83.7                                 | 16.3                                                  |
| 2   | 99.8/0.2                        | 98.9                                                                             | 87.4                                 | 12.6                                                  |
| 3   | 99/1                            | 98.7                                                                             | 91.3                                 | 8.7                                                   |
| 4   | 95/5                            | 94.3                                                                             | 94.9                                 | 5.1                                                   |

On n'a pas détecté la présence d'acétamide dans le milieu réactionnel en fin de réaction.

Exemple 5 (conforme à l'invention)

- 5 On procède comme à l'exemple 1 sauf que le solvant est constitué d'un mélange de méthanol et de pivalonitrile au rapport de 99/1 mol/mol. Après 90 min de réaction, le taux de conversion du peroxyde est de 92.6 % mol. Les sélectivités sont respectivement de 92.2 mol % (oxyde de propylène) et 7.8 mol % (méthoxypropanols et propylène glycol).

- 10 On n'a pas détecté la présence d'acétamide dans le milieu réactionnel en fin de réaction.

Exemple 6 (non conforme à l'invention)

- 15 Dans le réacteur de l'exemple 1, on introduit 1.20 g de TS-1, 38.4 g de méthanol (1.2 mol) et 11.5 g de chlorure d'allyle (0.15 mol). La suspension est agitée à 750 rpm et la température est fixée à 50 °C. On introduit ensuite en 20 min, 6.6 g d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 38.6 % poids (0.075 mole).

- 20 La teneur en peroxyde d'hydrogène est déterminée par iodométrie après 30 min. La phase liquide contenant l'épichlorhydrine (EPI) et les sous-produits (chlorométhoxypropanols et chloropropanediol) est analysée par chromatographie en phase vapeur en fin d'essai.

Après 30 min de réaction, le taux de conversion du peroxyde est de 100 % mol. Les sélectivités sont respectivement de 98.4 mol % (épichlorhydrine) et 1.6 mol % (chlorométhoxypropanols et chloropropanediol).

Exemple 7 (conforme à l'invention)

On procède comme à l'exemple 6 sauf que le solvant est constitué d'un mélange de méthanol et d'acétonitrile au rapport de 99/1 mol/mol. Après 30 min de réaction, le taux de conversion du peroxyde est de 100 % mol. Les sélectivités sont respectivement de 99.6 mol % (épichlorhydrine) et 0.4 mol % (chlorométhoxypropanols et chloropropanediol).

On n'a pas détecté la présence d'acétamide dans le milieu réactionnel en fin de réaction.

Exemple 8 à 10 (conformes à l'invention)

Dans un réacteur continu du type boucle à bullosiphon tel que décrit dans la demande de brevet WO 9/48883, on introduit 4.5 g de billes de silice de 0.4-0.6 mm de diamètre contenant 1.5 g de TS-1. Le débit d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mis en œuvre à l'état de solution aqueuse à 39 % est de 0.174 mol/h. Une alimentation continue en diluant (= méthanol) est assurée pour maintenir un rapport CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 16 mol/mol.

Suivant l'exemple (voir tableau 2), ce CH<sub>3</sub>OH est ajouté pur ou additionné de 0.3 % ou 1 % mol d'acétonitrile.

La température des essais est maintenue à 55°C. Un débit important de Pe est mis en œuvre (19.6 mol/mol d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, soit 75 lN/h). Ce gaz permet par bullosiphon de faire circuler le mélange réactionnel contenant le catalyseur en suspension et aussi de sortir en continu l'OP formé suivant la demande de brevet WO 99/48883.

On n'a pas détecté la présence d'acétamide dans le milieu réactionnel en fin de réaction.

Tableau 2

| Exemple                                     |            | 8 (ref) | 9    | 10   |
|---------------------------------------------|------------|---------|------|------|
| % mol CH <sub>3</sub> CN/CH <sub>3</sub> OH |            | 0       | 0.3  | 1    |
| Taux de conv H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | après 6 h  | 64.6    | 60.8 | 55.0 |
|                                             | après 30 h | 47.8    | 45.5 | 41.6 |
| Sélectivité en OP*                          | après 6 h  | 85      | 90   | 92   |
|                                             | après 30 h | 88      | 92   | 93   |

\* = % mol OP/Σ (OP + sous-produits)

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication d'un oxiranne selon lequel on fait réagir dans un diluant choisi parmi l'eau, les alcools et les cétones, une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base de silicalite de titane de type TS-1 et en présence d'un nitrile.

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport molaire des quantités de nitrile et de diluant mises en œuvre est d'au moins 0,001 et d'au plus 50 %.

3 - Procédé selon la revendication 2, dans lequel le rapport molaire des quantités de nitrile et de diluant mises en œuvre est d'au moins 0,01 et d'au plus 10 %.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité totale de diluant et de nitrile mise en œuvre est d'au moins 35 % et d'au plus 99 % en poids de la phase liquide contenant le diluant, le nitrile, l'oléfine dissoute, le composé peroxydé, une fraction de l'oxiranne formé et de l'eau.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le nitrile est choisi parmi les nitriles aliphatiques saturés, linéaires ou branchés et parmi les nitriles aromatiques, et le diluant est choisi parmi les alcools aliphatiques saturés, linéaires ou branchés.

6 - Procédé selon la revendication 5, dans lequel le nitrile contient de 2 à 7 atomes de carbone, et l'alcool contient de 1 à 6 atomes de carbone.

7 - Procédé selon la revendication 6, dans lequel le nitrile est l'acétonitrile et le diluant est le méthanol.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oléfine réagit avec le composé peroxydé en présence du catalyseur, du diluant et du nitrile à une température de 10 °C à 100 °C, et à une pression qui peut varier de la pression atmosphérique à 40 bar.

WO 01/68623

PCT/EP01/02139

- 10 -

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'oxiranne est le 1,2-époxypropane, l'oléfine est le propylène et le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel  
5 l'oxiranne est le 1,2-époxy-3-chloropropane, l'oléfine est le chlorure d'allyle et le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène.

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                         | Inter: onal Application No<br>PC7/EP 01/02139                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 C07D301/12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                         |                                                                  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                         |                                                                  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C07D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                         |                                                                  |
| 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 practical, search terms used)<br>CHEM ABS Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                         |                                                                  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                         |                                                                  |
| Category *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                      | Relevant to claim No.                                            |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | EP 0 700 887 A (SUMITOMO CHEMICAL CO.)<br>13 March 1996 (1996-03-13)<br>examples 2,3                                                                                    | 1-10                                                             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1995, no. 11,<br>26 December 1995 (1995-12-26)<br>& JP 07 206835 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD),<br>8 August 1995 (1995-08-08)<br>abstract | 1-10                                                             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | FR 2 419 938 A (SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES<br>CHARBONNAGES S.A.)<br>12 October 1979 (1979-10-12)<br>the whole document                                                        | 1-10                                                             |
| ---<br>-/-                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                         |                                                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                         |                                                                  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"C" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"G" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                         |                                                                  |
| Date of the actual completion of the international search<br>2 July 2001                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                         | Date of mailing of the international search report<br>10/07/2001 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P. B. 5818 Patentkan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                         | Authorized officer<br>Beslier, L                                 |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCI/EP 01/02139

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages                                                                             | Relevant to claim No. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y          | FR 2 070 406 A (INSTITUT FRANÇAIS DU<br>PÉTROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS)<br>10 September 1971 (1971-09-10)<br>* en particulier page 3, lignes 9 à 19 * | 1-10                  |
| A          | EP 0 568 336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY<br>INC.) 3 November 1993 (1993-11-03)<br>cited in the application<br>the whole document                              | 1-10                  |
| A          | WO 99 48883 A (SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME))<br>30 September 1999 (1999-09-30)<br>cited in the application<br>the whole document                                  | 1-10                  |

Form PCT/ISA(210) (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/02139

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date      |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------|
| EP 700887                                 | A                   | 13-03-1996                 | JP 8081402 A 26-03-1996  |
|                                           |                     |                            | JP 8092143 A 09-04-1996  |
|                                           |                     |                            | JP 8109148 A 30-04-1996  |
|                                           |                     |                            | DE 69503100 D 30-07-1998 |
|                                           |                     |                            | DE 69503100 T 29-10-1998 |
|                                           |                     |                            | US 5608088 A 04-03-1997  |
| JP 07206835                               | A                   | 08-08-1995                 | NONE                     |
| FR 2419938                                | A                   | 12-10-1979                 | NONE                     |
| FR 2070406                                | A                   | 10-09-1971                 | NONE                     |
| EP 568336                                 | A                   | 03-11-1993                 | US 5262550 A 16-11-1993  |
|                                           |                     |                            | AT 129708 T 15-11-1995   |
|                                           |                     |                            | DE 69300720 D 07-12-1995 |
|                                           |                     |                            | DE 69300720 T 11-04-1996 |
|                                           |                     |                            | ES 2079236 T 01-01-1996  |
|                                           |                     |                            | JP 6009592 A 18-01-1994  |
| WO 9948883                                | A                   | 30-09-1999                 | BE 1011852 A 01-02-2000  |
|                                           |                     |                            | AU 3520899 A 18-10-1999  |
|                                           |                     |                            | BR 9909050 A 05-12-2000  |
|                                           |                     |                            | CN 1294585 T 09-05-2001  |
|                                           |                     |                            | EP 1066275 A 10-01-2001  |
|                                           |                     |                            | NO 20004738 A 12-10-2000 |

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Dem. 'e internationale No  
 PC1/EP 01/02139

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                     |                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b><br>CIB 7 C07D301/12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                     |                                                                                 |
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                     |                                                                                 |
| <b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b><br>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)<br>CIB 7 C07D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                     |                                                                                 |
| 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 réalisable, termes de recherche utilisés)<br>CHEM ABS Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                     |                                                                                 |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                     |                                                                                 |
| Catégorie *1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                      | no. des revendications visées                                                   |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | EP 0 700 887 A (SUMITOMO CHEMICAL CO.)<br>13 mars 1996 (1996-03-13)<br>exemples 2,3                                                                                 | 1-10                                                                            |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1995, no. 11,<br>26 décembre 1995 (1995-12-26)<br>& JP 07 206835 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD),<br>8 août 1995 (1995-08-08)<br>abrégé | 1-10                                                                            |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | FR 2 419 938 A (SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES<br>CHARBONNAGES S.A.)<br>12 octobre 1979 (1979-10-12)<br>le document en entier<br>---<br>-/--                                  | 1-10                                                                            |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                     |                                                                                 |
| * Catégories spéciales de documents cités:<br>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date<br>*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 (celle qui indique)<br>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée<br>*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<br>*X* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré<br>*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<br>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets |                                                                                                                                                                     |                                                                                 |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée:<br>2 juillet 2001                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                     | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale:<br>10/07/2001 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale:<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl<br>Fax. (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                     | Fonctionnaire autorisé:<br>Bestier, L                                           |

Formulaire PCT/ISA(210) (document unique) (juin 1992)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. : le Internationale No  
PC1/EP 01/02139

| C. suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                               |                               |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie                                       | Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                 | no. des revendications visées |
| Y                                               | FR 2 070 406 A (INSTITUT FRANÇAIS DU<br>PÉTROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS)<br>10 septembre 1971 (1971-09-10)<br>* en particulier page 3, lignes 9 à 19 * | 1-10                          |
| A                                               | EP 0 568 336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY<br>INC.) 3 novembre 1993 (1993-11-03)<br>cité dans la demande<br>le document en entier                               | 1-10                          |
| A                                               | WO 99 48883 A (SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME))<br>30 septembre 1999 (1999-09-30)<br>cité dans la demande<br>le document en entier                                   | 1-10                          |

1

Formulaire PCT/ISA(210) suite de la deuxième feuille (juillet 1992)

| RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE             |   |                                |                                         | Demande internationale No<br>PCT/EP 01/02139 |                        |
|-------------------------------------------------|---|--------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------|
| Renseignements relatifs à :                     |   | nombres de familles de brevets |                                         |                                              |                        |
| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication         | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) |                                              | Date de<br>publication |
| EP 700887                                       | A | 13-03-1996                     | JP 8081402 A                            |                                              | 26-03-1996             |
|                                                 |   |                                | JP 8092143 A                            |                                              | 09-04-1996             |
|                                                 |   |                                | JP 8109148 A                            |                                              | 30-04-1996             |
|                                                 |   |                                | DE 69503100 D                           |                                              | 30-07-1998             |
|                                                 |   |                                | DE 69503100 T                           |                                              | 29-10-1998             |
|                                                 |   |                                | US 5608088 A                            |                                              | 04-03-1997             |
| JP 07206835                                     | A | 08-08-1995                     | AUCUN                                   |                                              |                        |
| FR 2419938                                      | A | 12-10-1979                     | AUCUN                                   |                                              |                        |
| FR 2070406                                      | A | 10-09-1971                     | AUCUN                                   |                                              |                        |
| EP 568336                                       | A | 03-11-1993                     | US 5262550 A                            |                                              | 16-11-1993             |
|                                                 |   |                                | AT 129708 T                             |                                              | 15-11-1995             |
|                                                 |   |                                | DE 69300720 D                           |                                              | 07-12-1995             |
|                                                 |   |                                | DE 69300720 T                           |                                              | 11-04-1996             |
|                                                 |   |                                | ES 2079236 T                            |                                              | 01-01-1996             |
|                                                 |   |                                | JP 6009592 A                            |                                              | 18-01-1994             |
| WO 9948883                                      | A | 30-09-1999                     | BE 1011852 A                            |                                              | 01-02-2000             |
|                                                 |   |                                | AU 3520899 A                            |                                              | 18-10-1999             |
|                                                 |   |                                | BR 9909050 A                            |                                              | 05-12-2000             |
|                                                 |   |                                | CN 1294585 T                            |                                              | 09-05-2001             |
|                                                 |   |                                | EP 1066275 A                            |                                              | 10-01-2001             |
|                                                 |   |                                | NO 20004738 A                           |                                              | 12-10-2000             |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,S G,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100074228

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 シェブレクト ジャン ポール

ベルギー ベー1390 グレードアソー アレー デュ ヴィーニュ 7

(72)発明者 ストルベル ミシェル

ベルギー ベー1150 ブリュッセル リュー ソンブル 84

(72)発明者 カティーナ ジャン ピエール

ベルギー ベー7131 ヴォードル リュー デュ ラ レジスタンス 93

Fターム(参考) 4H039 CA63 CC40