

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 avril 2010 (01.04.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/034941 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C12P 5/02 (2006.01) C07C 409/04 (2006.01)
C12P 7/16 (2006.01) C12P 7/04 (2006.01)
C12P 7/40 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/051808

(22) Date de dépôt international :
24 septembre 2009 (24.09.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0856515 29 septembre 2008 (29.09.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HUB,
Serge [FR/FR]; 5, rue Georges Courteline, F-69100
Villeurbanne (FR). MAJ, Philippe [FR/FR]; 17, chemin
du Bois, F-69530 Brignais (FR).

(74) Mandataire : SAUVAGEOT, Olivier; Arkema France,
420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) Title : MANUFACTURE OF TERTIOBUTYL HYDROPEROXIDE FROM RENEWABLE MATERIALS, TERTIOBUTYL HYDROPEROXIDE THUS OBTAINED, AND USES THEREOF

(54) Titre : FABRICATION D'HYDROPEROXYDE DE TERTIOBUTYLE A PARTIR DE MATIÈRES RENOUVELABLES, HYDROPEROXYDE DE TERTIOBUTYLE OBTENU ET UTILISATIONS

(57) Abstract : The present application relates to a method for manufacturing tertio-butyl hydroperoxide that includes the following steps: a) fermenting renewable raw materials and optionally purifying the same to produce a mixture containing at least butanol; b) dehydrating the butanol into butane; c) converting the butane into isobutene; d) reacting the isobutene with hydrogen peroxide so as to produce tertio-butyl hydroperoxide; and e) isolating the tertio-butyl hydroperoxide. The invention also relates to tertio-butyl hydroperoxide containing carbon atoms from renewable resources, to the compositions containing said tertio-butyl hydroperoxide, and also relates to the use thereof as a polymerization initiator.

(57) Abrégé : La présente demande concerne un procédé de fabrication d'hydroperoxyde de tertio-butyle comprenant les étapes suivantes : a) fermentation de matières premières renouvelables et, éventuellement purification pour produire un mélange comprenant au moins du butanol, b) déshydratation du butanol en butène, c) conversion du butène en isobutène, d) réaction avec du peroxyde d'hydrogène de manière à produire de l'hydroperoxyde de tertio-butyle, e) isolation de l'hydroperoxyde de tertio-butyle. Elle concerne aussi l'hydroperoxyde de tertio-butyle comprenant des atomes de carbone d'origine renouvelables, les compositions comprenant ledit hydroperoxyde de tertio-butyle et aussi son utilisation en tant qu'initiateur de polymérisation.

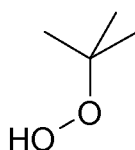
WO 2010/034941 A2

5 FABRICATION D'HYDROPEROXYDE DE TERTIOBUTYLE A PARTIR DE
MATIERES RENOUVELABLES, HYDROPEROXYDE DE TERTIOBUTYLE
OBTENU ET UTILISATIONS

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'hydroperoxyde de
10 tertiobutyle à partir de matières premières renouvelables.

En particulier, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication
d'hydroperoxyde de tertiobutyle à partir d'alcools issus de la fermentation de matières
premières renouvelables, de préférence les matières premières renouvelables sont des
matières végétales.

15 L'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) encore appelé 1,1
diméthylhydroperoxide ou 2-Hydroperoxy 2-Methylpropane correspond à la formule :



20

L'hydroperoxyde de tertiobutyle est connu pour son utilisation en tant
qu'initiateur de polymérisation : dans des conditions opératoires (température, conditions
rédox...) appropriées, il se décompose pour produire des radicaux libres qui vont générer
des sites actifs sur le squelette du composé à polymériser.

25 Il peut aussi servir comme matière première pour la synthèse d'autres peroxydes
organiques comme les peresters, peroxyacétals ou peracétals, dialkylperoxydes,
monoperoxypercarbonates.

Il existe plusieurs voies de synthèse de l'hydroperoxyde de tertiobutyle à partir de
l'isobutène, de l'isobutane ou du tertio-butanol, ces matières premières étant toutes
30 obtenues à partir de matières premières d'origine fossile (pétrole) non renouvelables.

Or les ressources en pétrole sont limitées, l'extraction du pétrole requiert d'aller creuser de plus en plus profond et dans des conditions techniques toujours plus difficiles nécessitant des équipements sophistiqués et la mise en œuvre de procédés toujours plus coûteux en énergie. Ces contraintes ont une conséquence directe sur le coût de fabrication de l'hydroperoxyde de tertiobutyle .

Le problème à l'origine de la présente demande de brevet est de proposer d'autres voies de synthèse de l'hydroperoxyde de tertiobutyle.

De manière avantageuse et surprenante, les inventeurs de la présente invention ont mis en œuvre un procédé de fabrication industriel de l'hydroperoxyde de tertiobutyle à partir de matières premières renouvelables.

Le procédé selon l'invention permet de s'affranchir au moins en partie des matières premières d'origine fossile et de les remplacer par des matières premières renouvelables.

L'hydroperoxyde de tertiobutyle obtenu suivant le procédé selon l'invention est de qualité telle qu'il peut d'être utilisé dans toutes les applications dans lesquelles il est connu d'utiliser l'hydroperoxyde de tertiobutyle , même les applications les plus exigeantes.

L'invention a pour objet un procédé de fabrication de l'hydroperoxyde de tertiobutyle comprenant les étapes suivantes :

- a) fermentation de matières premières renouvelables et, éventuellement purification pour produire un mélange comprenant au moins du butanol ;
- b) déshydratation du butanol en butène;
- c) conversion du butène en isobutène,
- d) réaction avec du peroxyde d'hydrogène de manière à produire de l'hydroperoxyde de tertiobutyle,
- e) isolation de l'hydroperoxyde de tertiobutyle.

L'étape c) peut aussi être suivie d'une étape d'hydratation de l'isobutène en tertiobutanol, selon cette variante, à l'étape d) le tertiobutanol réagit avec le peroxyde d'hydrogène.

L'invention a également pour objet l'hydroperoxyde de tertibutyle susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'invention.

Plus généralement l'invention a pour objet l'hydroperoxyde de tertibutyle obtenu à partir de matières premières renouvelables c'est-à-dire l'hydroperoxyde de tertibutyle comprenant des atomes de carbone d'origine renouvelable c'est-à-dire qui
5 peuvent être déterminés selon la norme ASTM D6866.

L'invention a encore pour objet les utilisations de l'hydroperoxyde de tertibutyle et les compositions comprenant de l'hydroperoxyde de tertibutyle .

D'autres objets, aspects, caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture
10 de la description suivante.

L'étape a) du procédé de fabrication de l'hydroperoxyde de tertibutyle selon l'invention comprend la fermentation de matières premières renouvelables pour produire un mélange comprenant au moins du butanol.

Une matière première renouvelable est une ressource naturelle, par exemple
15 animale ou végétale, dont le stock peut se reconstituer sur une période courte à l'échelle humaine. Il faut en particulier que ce stock puisse se renouveler aussi vite qu'il est consommé. Par exemple, les matières végétales présentent l'avantage de pouvoir être cultivées sans que leur consommation aboutisse à une diminution apparente des ressources naturelles.

20 A la différence des matériaux issus de matières fossiles, les matières premières renouvelables contiennent du ^{14}C . Tous les échantillons de carbone tirés d'organismes vivants (animaux ou végétaux) sont en fait un mélange de 3 isotopes : ^{12}C (représentant environ 98,892 %), ^{13}C (environ 1,108 %) et ^{14}C (traces: $1,2 \cdot 10^{-10}$ %). Le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ des tissus vivants est identique à celui de l'atmosphère. Dans l'environnement, le ^{14}C
25 existe sous deux formes prépondérantes : sous forme de gaz carbonique (CO_2), et sous forme organique, c'est-à-dire de carbone intégré dans des molécules organiques.

Dans un organisme vivant, le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ est maintenu constant par le métabolisme car le carbone est continuellement échangé avec l'environnement extérieur. La proportion de ^{14}C étant constante dans l'atmosphère, il en est de même dans

l'organisme, tant qu'il est vivant, puisqu'il absorbe ce ^{14}C au même titre que le ^{12}C ambiant. Le rapport moyen de $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ est égal à $1,2 \times 10^{-12}$.

Le ^{12}C est stable, c'est-à-dire que le nombre d'atomes de ^{12}C dans un échantillon donné est constant au cours du temps. Le ^{14}C est radioactif, le nombre d'atomes de ^{14}C dans un échantillon décroît au cours du temps (t), sa demi-vie étant égale à 5730 ans.

La teneur en ^{14}C est sensiblement constante depuis l'extraction des matières premières renouvelables, jusqu'à la fabrication de l'hydroperoxyde de tertiobutyle selon l'invention et même jusqu'à la fin de l'utilisation dudit hydroperoxyde de tertiobutyle.

Par conséquent, la présence de ^{14}C dans un matériau, et ce, quelle qu'en en soit la quantité, donne une indication sur l'origine des molécules le constituant, à savoir qu'elles proviennent de matières premières renouvelables et non de matériaux fossiles.

La quantité de ^{14}C dans un matériau peut être déterminée par l'une des méthodes décrites dans la norme ASTM D6866-06 (Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis).

Cette norme comporte trois méthodes de mesure du carbone organique issu de matières premières renouvelables, dénommé en langue anglaise « biobased carbon ». Les proportions indiquées pour l'hydroperoxyde de tertiobutyle de l'invention sont de préférence mesurées selon la méthode par spectrométrie de masse ou la méthode par spectrométrie à scintillation liquide décrite dans cette norme et tout préférentiellement par spectrométrie de masse.

Ces méthodes de mesure évaluent le rapport des isotopes $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans l'échantillon et le comparent à un rapport des isotopes $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans un matériau d'origine biologique donnant le 100% standard, afin de mesurer le pourcentage de carbone organique de l'échantillon.

De préférence, l'hydroperoxyde de tertiobutyle selon l'invention comprend une quantité de carbone issu de matières premières renouvelables supérieure à 20%, de préférence supérieure à 50% en masse par rapport à la masse totale de carbone d'hydroperoxyde de tertiobutyle.

En d'autres termes, l'hydroperoxyde de tertibutyle peut comporter au moins 0,24 10^{-10} % en masse de ^{14}C , et de préférence au moins 0,6 10^{-10} % en masse ^{14}C .

Avantageusement, la quantité de carbone issu de matières premières renouvelables supérieure à 60%, de préférence supérieure à 70%, de manière encore plus préférée 80%.

5 En tant que matières premières renouvelables, on pourra utiliser des matières végétales, des matières d'origine animale ou des matières d'origine végétale ou animale issues de matériaux récupérés (matériaux recyclés).

A titre de matières végétales, on compte notamment les sucres, les amidons ainsi que toute matière végétale contenant au moins des sucres et/ou amidons.

10 Les matières végétales contenant des sucres sont essentiellement la canne à sucre et la betterave sucrière, on peut également citer l'érable, le palmier-dattier, le palmier à sucre, le sorgho, l'agave américain ; les matières végétales contenant des amidons sont essentiellement les céréales et légumineuses comme le maïs, le blé, l'orge, le sorgho, le seigle, le froment, le riz, la pomme de terre, le manioc, la patate douce, ou encore les
15 algues.

Parmi les matières issues de matériaux récupérés, on peut notamment citer les déchets végétaux ou organiques comprenant des sucres et/ou amidons.

Avantageusement, des matières premières de basse qualité pourront être utilisées comme par exemple des pommes de terre qui auraient gelé, des céréales contaminées par
20 des mycotoxines ou encore des excédents de betteraves sucrières.

De préférence les matières premières renouvelables sont des matières végétales.

En tant que matières premières renouvelables, on peut également utiliser de la cellulose ou hémicellulose voire la lignine qui, en présence des microorganismes adéquats, peuvent être transformées en matières comprenant du sucre. Parmi ces matières
25 renouvelables, on compte la paille, le bois, le papier, qui peuvent provenir avantageusement de matériaux récupérés.

La fermentation des matières renouvelables s'effectue en présence d'un ou plusieurs microorganismes adéquats, ce microorganisme peut éventuellement avoir été modifié naturellement par une contrainte chimique ou physique, ou génétiquement on

parle alors de mutant. Classiquement le microorganisme utilisé est un *Clostridium*, avantageusement il s'agira du *Clostridium acetobutylicum* ou d'un de ses mutants.

Les listes présentées ci-dessus ne sont pas limitatives.

5 L'étape de fermentation peut également être précédée d'une étape d'hydrolyse des matières premières au moyen d'une enzyme de type cellulase ou d'un complexe de plusieurs enzymes de type cellulase.

La fermentation conduit généralement à la production d'un mélange de produits, typiquement la production de butanol s'accompagne d'une production d'acétone.

10 Ainsi, avantageusement, l'étape de fermentation est suivie d'une étape d'isolation du butanol.

Le butanol est généralement essentiellement constitué de 1-butanol.

15 L'isolation du butanol consiste généralement en une séparation des différents produits de la réaction par exemple par distillation hétéroazéotropique. Cette séparation peut également être suivie d'une distillation destinée à obtenir le butanol sous forme plus concentrée.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est son économie en énergie : l'étape de fermentation et l'éventuelle étape d'hydrolyse du procédé selon l'invention sont effectuées à des températures faibles. Leur coût énergétique est aussi faible en comparaison au coût d'extraction du butane ou du benzène.

20 Cette économie d'énergie s'accompagne également d'une diminution du taux de CO₂ émis dans l'atmosphère.

A l'étape b) est mise en oeuvre la déshydratation du butanol en butène, cette réaction s'effectue en présence d'un acide fort tel que par exemple l'acide sulfurique (H₂SO₄) ou phosphorique à une température d'environ 120°C.

25 Lors de l'étape c), le butène obtenu à l'étape b) est converti en isobutène.

Cette réaction est mise en oeuvre par mise en contact du butène avec un tectométallosilicate ayant une structure cristalline de ferriérite, à une température comprise entre 150 °C et 450 °C, une pression partielle du butène de 0,5 bar et une pression totale comprise entre 0,5 et 25 bar.

A titre de tectométallosilicates ayant une structure cristalline de ferriérite utilisables à l'étape c), on compte les ferriérites suivantes FU-9, ISI-6, Nu-23, ZSM-21, ZSM-35 et ZSM-38. Les tectométallosilicates utilisables à l'étape c) contiennent du silicium et au moins un élément du groupe formé par le fer, le gallium, et l'aluminium de
5 préférence ils contiennent du silicium et de l'aluminium. De manière préférée, les tectométallosilicates sont sous forme hydrogène.

Lors de l'étape d), l'isobutène obtenu à l'étape c) réagit avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) de manière à produire de l'hydroperoxyde de tertibutyle. .

Cette réaction s'effectue en phase liquide, en présence d'acide sulfurique, sous
10 agitation continue et vigoureuse. De préférence la température de réaction est comprise entre 30°C et 75°C à pression atmosphérique.

L'étape c) peut aussi être suivie d'une étape d'hydratation de l'isobutène en tertibutanol, selon cette variante à l'étape d) c'est le tertibutanol qui réagit avec le peroxyde d'hydrogène. L'hydratation de l'isobutène en tertibutanol est obtenue en
15 présence d'acide sulfurique dilué (50 à 65 % poids), soit en présence de résines échangeuses d'ions acides. La réaction du tertibutanol avec le peroxyde d'hydrogène pour donner l'hydroperoxyde de tertibutyle s'effectue dans les mêmes conditions que l'étape d) décrite ci-dessus.

L'étape e) du procédé concerne l'isolation de l'hydroperoxyde de tertibutyle
20 obtenu à l'issue de l'étape d).

Un avantage supplémentaire du procédé mis en oeuvre dans la présente demande concerne les impuretés présentes dans l'isobutène utilisé à l'étape d).

Selon une voie classique l'isobutène est obtenu par craquage et vapocraquage de naphtha (issu du pétrole). Ces techniques, en particulier le vapocraquage, permettent
25 d'obtenir une coupe C_4 comprenant de l'iso-butène mais également des composés dioléfiniques et des composés acétyléniques tels que les propyne, vinylacétylène, butyne-1 et butyne -2.

Ces composés dioléfiniques et acétyléniques sont susceptibles d'initier des réactions de polymérisation, de contribuer à la formation de gommes, d'inhiber les sites

actifs des catalyseurs, d'influer sur les performances des solvants, il est donc nécessaire de les séparer de l'isobutène.

L'isobutène obtenu à l'étape c) du procédé selon la présente invention présente l'avantage de ne pas comprendre de tels composés acétyléniques, le procédé selon l'invention ne requiert donc pas la mise en œuvre de cette étape de séparation qui peut s'avérer difficile et coûteuse.

La présente invention concerne les compositions comprenant de l'hydroperoxyde de tertiobutyle obtenu à partir de matières d'origine renouvelable et les utilisations de l'hydroperoxyde de tertiobutyle obtenu à partir de matières d'origine renouvelable.

En particulier, la présente invention concerne l'utilisation de l'hydroperoxyde de tertiobutyle obtenu à partir de matières d'origine renouvelable pour la fabrication de peresters, de peroxyacétals ou peracétals de dialkylperoxydes, de monoperoxypercarbonates. Ces peresters, peroxyacétals ou peracétals dialkylperoxydes, de monoperoxypercarbonates sont notamment utilisables en tant qu'initiateurs de polymérisation

Dans la fabrication de peresters, on peut citer l'utilisation de l'hydroperoxyde de tertiobutyle obtenu à partir de matières d'origine renouvelable avec :

- le chlorure de néodécanoyle pour former le tert-butyl peroxyneodécanoate, ce perester est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 10 par la société Arkema ;
- le chlorure de pivaloyle pour former le tert-butyl peroxy pivalate, ce perester est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 11 par la société Arkema ;
- le chlorure de 2-ethylhexanoyle pour former le tert-butyl peroxy 2-ethylhexanoate, ce perester est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 26 par la société Arkema ;
- le chlorure de 3,5,5-trimethylhexanoyle pour former le tert-butyl peroxy 3,5,5-trimethylhexanoate, ce perester est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 270 par la société Arkema ;

- l'anhydride acétique pour former le tert-butyl peroxyacetate, ce perester est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 7 par la société Arkema
- 5 ▪ le chlorure d'isobutyroyle pour former le tert-butyl peroxyisobutyrate, ce perester est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 80 par la société Arkema
- le chlorure de benzoyle pour former le tert-butyl peroxybenzoate, ce perester est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX P par la société Arkema
- 10 ▪ le chlorure de néoheptanoyle pour former le tert-butyl peroxyheptanoate, ce perester est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 701 par la société Arkema.

Dans la fabrication de peroxyacétals ou peracétals, on peut citer l'utilisation de l'hydroperoxyde de tertiobutyle obtenu à partir de matières d'origine renouvelable avec :

- 15 ▪ la méthyléthylcétone pour former le 2,2-di(tert-butylperoxy)butane, ce produit est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 220 par la société Arkema,
- la 3,3,5-triméthylcyclohexanone pour former le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, ce produit est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 231 par la société Arkema,
- 20 ▪ le 3-oxo éthylbutyrate pour former l'éthyl 3,3-di(tert-butylperoxy)butyrate, ce produit est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 233 par la société Arkema,
- la cyclohexanone pour former le 1,1-di (ter-butylperoxy)cyclohexane, ce produit est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 331 par la société Arkema.
- 25

Dans la fabrication de dialkylperoxydes, on peut citer l'utilisation de l'hydroperoxyde de tertiobutyle obtenu à partir de matières d'origine renouvelable avec :

- le 4-oxo n-butylvalérate pour former le n-butyl 4,4-di(tert-butylperoxy)valérate, ce produit est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 230 par la société Arkema,
- le cumylperoxyde pour former le tert-butylcumylperoxyde, ce produit est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX 801 par la société Arkema,
- du benzène et du propylène pour former le 1,4-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzène, le 1,3(4)-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzène ou le 1,3-bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzène, ces produits sont respectivement commercialisés sous les noms LUPEROX 802, LUPEROX F, LUPEROX FM par la société Arkema,
- l'isobutène pour former le di-tert-butylperoxyde, ce produit est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX DI par la société Arkema.

Dans la fabrication de monoperoxypercarbonates, on peut citer l'utilisation de l'hydroperoxyde de tertiobutyle obtenu à partir de matières d'origine renouvelable avec :

- le 2-éthylhexylchloroformate pour former le OO-ter-butyl-O-(2-éthylhexyl)monoperoxy carbonate, ce produit est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX TBEC par la société Arkema,
- l'isopropylchloroformate pour former le OO-ter-butyl-OO-isopropylmonoperoxy carbonate, ce produit est par exemple commercialisé sous le nom LUPEROX TBIC par la société Arkema.

La présente invention concerne encore les utilisations de l'hydroperoxyde de tertiobutyle obtenu à partir de matières d'origine renouvelable en tant qu'initiateur de polymérisation ou encore l'utilisation dudit l'hydroperoxyde de tertiobutyle dans la préparation d'un initiateur de polymérisation.

REVENDICATIONS

1. Hydroperoxyde de tertiobutyle comprenant des atomes de carbone d'origine renouvelable.

2. Hydroperoxyde de tertiobutyle selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend une quantité de carbone issu de matières premières renouvelables supérieure à 20%, de préférence supérieure à 50% en masse par rapport à la masse totale de carbone de l'hydroperoxyde de tertiobutyle

3. Procédé de fabrication d'hydroperoxyde de tertiobutyle tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) fermentation de matières premières renouvelables et, éventuellement purification pour produire un mélange comprenant au moins du butanol ;
- b) déshydratation du butanol en butène;
- c) conversion du butène en isobutène,
- d) réaction avec du peroxyde d'hydrogène de manière à produire de l'hydroperoxyde de tertiobutyle,
- e) isolation de l'hydroperoxyde de tertiobutyle.

4. Procédé de fabrication d'hydroperoxyde de tertiobutyle selon la revendication 3 dans lequel l'étape c) est suivie d'une étape d'hydratation de l'isobutène en tertiobutanol, et dans lequel, à l'étape d) le tertiobutanol réagit avec le peroxyde d'hydrogène.

5. Procédé de fabrication d'hydroperoxyde de tertiobutyle selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce que les matières premières renouvelables sont des matières végétales choisies parmi la canne à sucre et la betterave sucrière, l'érable, le palmier-dattier, le palmier à sucre, le sorgho, l'agave américain, le maïs, le blé, l'orge, le sorgho, le seigle, le froment, le riz, la pomme de terre, le manioc, la patate douce, la paille, le bois, le papier, les algues.

6. Procédé de fabrication d'hydroperoxyde de tertiobutyle selon l'une quelconque des revendications 3 à 5 caractérisé en ce que l'étape de fermentation a) est effectuée en présence de *Clostridium acetobutylicum* ou un de ses mutants.

7. Procédé de fabrication d'hydroperoxyde de tertiobutyle selon l'une quelconque des revendications 3 à 6 caractérisé en ce que l'étape de fermentation a) est suivie d'une étape d'isolation du butanol, de préférence par distillation hétéroazéotropique.

5 8. Procédé de fabrication d'hydroperoxyde de tertiobutyle selon l'une quelconque des revendications 3 à 7 caractérisé en ce que l'étape b) est effectuée en présence d'un acide fort à une température d'environ 120°C.

10 9. Procédé de fabrication d'hydroperoxyde de tertiobutyle selon l'une quelconque des revendications 3 à 8 caractérisé en ce que l'étape c) est effectuée par mise en contact du butène avec un tectométallosilicate ayant une structure cristalline de ferriérite, à une température comprise entre 150 °C et 450 °C, une pression partielle du butène de 0,5 bar et une pression totale comprise entre 0,5 et 25 bar.

15 10. Procédé de fabrication d'hydroperoxyde de tertiobutyle selon l'une quelconque des revendications 3 à 9 caractérisé en ce que l'étape d) s'effectue en phase liquide, en présence d'acide sulfurique, sous agitation continue et vigoureuse, à une température de réaction comprise entre 30°C et 75°C à pression atmosphérique.

20 11. Procédé de fabrication d'hydroperoxyde de tertiobutyle selon l'une quelconque des revendications 3 à 10 caractérisé en ce que l'étape d'hydratation de l'isobutène en tertiobutanol est effectuée en présence d'acide sulfurique dilué, ou en présence de résines échangeuses d'ions acides.

12. Composition comprenant de l'hydroperoxyde de tertiobutyle tel que défini à l'une des revendications 1 ou 2 ou obtenu suivant le procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 11.

25 13. Utilisation de l'hydroperoxyde de tertiobutyle tel que défini à l'une des revendications 1 ou 2 ou obtenu sui¹⁴ > procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 11.

14. Utilisation de l'hydroperoxyde de tertiobutyle selon la revendication 13 pour la fabrication d'un initiateur de polymérisation.

15. Utilisation de l'hydroperoxyde de tertiobutyle selon la revendication 13 pour la fabrication de peresters, de peroxyacétals ou peracétals de dialkylperoxydes, de monoperoxypercarbonates.