

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 janvier 2014 (30.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/016491 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/141 (2006.01) C07C 31/20 (2006.01)
C07C 29/16 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051659

(22) Date de dépôt international :
11 juillet 2013 (11.07.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1257109 23 juillet 2012 (23.07.2012) FR

(71) Déposants : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 14 (FR).

(72) Inventeurs : **DUBOIS, Jean-Luc**; 190 Rue du Coteau, F-69390 Millery (FR). **CARPENTIER, Jean-François**; 5 allée des lilas, F-35690 Acigne (FR). **TERNEL, Jérémy**; 14 Mail Félix Leclerc, Appt 35D, F-35135 Chantepie (FR).

(74) Mandataire : **BONNEL, Claudine**; Arkema France, DRD - DPI, 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, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : SYNTHESISING OF METHYL PROPANEDIOL FROM ALLYL ALCOHOL

(54) Titre : SYNTHÈSE DE METHYL PROPANE DIOL A PARTIR D'ALCOOL ALLYLIQUE

(57) Abstract : The present invention relates to a method of synthesising 2-methylpropane-1,3-diol (MPD) from allyl alcohol (2-propen-1-ol), comprising a first step of hydroformylation of allyl alcohol followed by a second step of reduction of the 2-methyl-3-hydroxypropanaldehyde obtained during the first step; said method can be preceded by a preliminary step of allyl alcohol synthesis by dehydration of glycerol and said dehydration can be direct or indirect. The method according to the invention is characterised by the use of a selective hydroformylation catalyst consisting of a rhodium complex associated with a diphosphine ligand with a specific bite angle less than or equal to 90°, preferably between 75 and 90°.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de synthèse de 2-méthyl-propane-1,3- diol (MPD) à partir d'alcool allylique (2-propén-1 -ol), comprenant une première étape d'hydroformylation d'alcool allylique suivie d'une seconde étape de réduction du 2- méthyl-3-hydroxy-propanaldéhyde obtenu lors de la première étape, ledit procédé pouvant être précédé d'une étape préliminaire de synthèse d'alcool allylique par déshydratation du glycérol, ladite déshydratation pouvant être directe ou indirecte. Le procédé selon l'invention est caractérisé par l'utilisation d'un catalyseur d'hydroformylation sélective constitué par un complexe du rhodium associé à un ligand diphosphine présentant un angle de morsure spécifique inférieur ou égal à 90°, de préférence compris entre 75 et 90°.



WO 2014/016491 A1

SYNTHESE DE METHYL PROPANE DIOL A PARTIR D'ALCOOL ALLYLIQUE

Le travail qui a conduit à cette invention a reçu un financement de la part de l'Union Européenne dans le cadre du 7ème Programme Cadre (FP7/2007-2013) sous le numéro de projet N°241718 EUROBIOREF.

5 Domaine technique

La présente invention a pour objet un procédé de synthèse de 2-méthyl-propane-1,3-diol (MPD) à partir d'alcool allylique (2-propén-1-ol).

Elle a également pour objet un procédé de synthèse de 2-méthyl-propane-1,3-diol (MPD) incluant le procédé ci-dessus mais précédé d'une étape préliminaire de
10 synthèse d'alcool allylique par déshydratation du glycérol, ladite déshydratation pouvant être directe ou indirecte avec une déshydratation du glycérol en acroléine puis une hydrogénation pour conduire à l'alcool allylique.

Le 2-méthyl-propane-1,3-diol est une matière première utilisée dans l'industrie. Il sert à la production de polyesters, de polyuréthanes, de revêtements, d'adhésifs, d'enduits ou
15 d'élastomères. Il peut également être utilisé comme émulsifiant ou comme agent humidifiant.

Etat de l'art

Les procédés de synthèse du 2-méthyl-propane-1,3-diol les plus connus utilisent comme matière première, le 2-méthylène-propane-1,3-diol-diacétate (procédé Bayer,
20 US 4,036,895), l'oxyde de propylène (procédé Lyondell) ou l'acroléine.

Dans le procédé Bayer, décrit dans le brevet US 4,036,895, la charge de 2-méthylène-propane-1,3-diol-diacétate est dans une première étape mise en réaction avec un alcool aliphatique léger en présence d'une base pour aboutir au 2-méthylène-propane-1,3-diol dont la double liaison est, dans une deuxième étape, hydrogénée en 2-méthyl-
25 propane-1,3-diol.

Dans le procédé ARCO/Lyondell de fabrication du 1,4-butanediol, la matière première de base est l'oxyde de propylène. Ce dernier est, dans une première étape, transformé par isomérisation en alcool allylique (2-propén-1-ol) de formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ qui est alors, dans une deuxième étape, soumis à une hydroformylation catalytique par CO
30 + H_2 , conduisant à la formation d'aldéhydes : 4-hydroxybutanal (80% environ) et 3-

hydroxy-2-méthyl-propanal (10% environ). Ces derniers sont dans une dernière étape hydrogénés dans les mêmes proportions en diols correspondants 1,4-butanediol et 2-méthyl-propane-1,3-diol.

Les procédés utilisant l'acroléine comme matière première ont fait l'objet de nombreux travaux. Ces derniers sont résumés dans les publications de Ohgomori et al. *J. Mol. Catal. A : Chemical*. **1995**, 96, 25 et *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 971. Ces procédés sont fondés sur une réaction d'hydroformylation de l'acroléine. Ils comportent deux variantes : un procédé par voie directe et un procédé indirect.

Dans le procédé par voie directe l'acroléine est soumise à l'hydroformylation en présence d'un catalyseur de type rhodium conduisant à un mélange de dialdéhydes linéaire et ramifié qui sont ensuite hydrogénés pour former les diols correspondants. Les résultats sont peu satisfaisants du fait qu'il est difficile de contrôler la réaction pour l'arrêter au stade dialdéhydes ce qui entraîne la formation importante de sous-produits.

Dans le procédé par voie indirecte, on fait tout d'abord réagir l'acroléine sur le 2-méthyl-propane-1,3-diol (MPD) pour former l'acétal correspondant, le 2-vinyl-5-méthyle-1,2-propanediol (VMD) qui est lui soumis à l'hydroformylation conduisant à un mélange d'aldéhydes d'acétals cycliques, l'un linéaire et l'autre ramifié, qui sont ensuite réduits par hydrogénolyse/hydrogénation puis hydrolysés pour former le 1,4-butanediol (BDO) et le 2-méthyl-propane-1,3-diol (MPD).

Dans ces divers procédés, on met en œuvre l'hydroformylation des oléfines qui est connue depuis la fin des années 1930. Elle consiste à faire réagir sur la double liaison de l'oléfine un mélange $\text{CO} + \text{H}_2$ pour conduire à la formation d'un aldéhyde avec addition d'un carbone à l'oléfine initiale. Cette réaction est conduite en phase liquide sous des conditions de température et pression relativement sévères dans un solvant organique en mettant en œuvre une catalyse homogène. Les catalyseurs utilisés sont généralement constitués de complexes de cobalt ou de rhodium. L'aldéhyde formé est généralement soumis ultérieurement à une réaction de réduction pour former un alcool, à une amination réductrice pour conduire à une amine, à une réaction d'oxyestérification pour conduire à un ester ou d'oxydation pour conduire à un acide.

L'étude de l'hydroformylation d'alcools insaturés et notamment de l'alcool allylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$) a fait l'objet de nombreux travaux depuis la fin des années 1970, principalement par les sociétés KURARAY, ARCO et plus récemment LYONDELL. Ces travaux avaient notamment pour objectif industriel la synthèse du 1,4-butanediol via la

synthèse du 4-hydroxybutanalaldéhyde ou du 2-hydroxytétrahydrofurane correspondant. On peut citer à ce sujet les brevets français 79 14186 (Pub 2428021) et son correspondant US N° 4,238,419, le brevet US N° 4,215,077 et le brevet US N° 4,306,087, tous déposés au nom de la société KURARAY qui portent notamment sur
5 l'utilisation de phosphines associées à un complexe de rhodium. En ce qui concerne ARCO, on peut citer les brevets US N^{OS} 5,290,743; 6,127,584 et 6,225,509 qui décrivent les catalyseurs utilisés à base de rhodium et de ligands phosphine, tels que des alkylphosphines (US 6,127,584) ou des diphosphines (US 6,225,509), les conditions opératoires de température, pression, ratios H₂/CO etc., ainsi que leur
10 incidence sur la réaction et la tenue du catalyseur.

LYONDELL qui exploite le procédé ARCO a déposé plus récemment une demande WO08/121194 qui revendique pour la réaction de synthèse du 1,4-butanediol l'utilisation dans l'étape d'hydroformylation d'un ligand phosphine spécifique associé au complexe de rhodium permettant d'obtenir une sélectivité très élevée en 4-hydroxy-
15 butanalaldéhyde et donc en 1,4-butanediol après hydrogénation de l'aldéhyde.

D'autres documents décrivent des catalyseurs à base de rhodium comprenant un ligand de type diphosphine, utilisables pour la réaction d'hydroformylation de l'alcool allylique, par exemple les documents WO 2005/003070 ; WO 2011/084268 ; JP 05331156. Ces catalyseurs sont caractérisés notamment par leur composition
20 chimique. Cependant, l'ensemble des catalyseurs décrits favorisent principalement la synthèse de l'aldéhyde linéaire, le 4-hydroxybutanalaldéhyde, et donc la synthèse du 1,4-butanediol par rapport au 2-méthyl-propane-1,3-diol.

Dans le document WO 01/49643 au nom de la société ARCO, il est préconisé en particulier d'ajuster dans la gamme 100°-120°, l'angle de morsure du ligand
25 diphosphine mis en œuvre afin d'améliorer la sélectivité en aldéhyde linéaire.

Dans le document JP 9 176076A au nom de la société Kuraray, le 2-méthyl-propane-1,3-diol est obtenu majoritairement par rapport au 1,4-butanediol, à partir d'alcool allylique ; dans ce document, la réaction d'hydroformylation conduisant à l'aldéhyde ramifié intermédiaire est catalysée par un composé à base de rhodium associé à un
30 ligand diphosphine de type bis(diphénylphosphino)butane (dppb). Selon l'ouvrage Homogeneous Catalysis, by Piet W.N.M. Van Leeuwen, Kluwer Academic Publishers 2004, pages 18-19, ce ligand diphosphine possède un angle de morsure de 98°.

L'article intitulé "Rhodium-catalyzed hydroformylation of allyl alcohol. A potential route to 1,4-butanediol", the Journal of Organic chemistry, vol.45, n°11, mai 1980, pp 2132-2139, présente une étude détaillée de l'hydroformylation de l'alcool allylique en présence du catalyseur $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Le ligand PPh_3 possède une structure monodentée de type monophosphine. Après hydrogénation du mélange d'aldéhydes issus de cette réaction, le composé majoritaire est le 1,4-butanediol. A titre de comparaison, d'autres ligands dans la structure du catalyseur d'hydroformylation à base de rhodium, ont été testés pour évaluer la distribution des aldéhydes formés. En particulier, l'utilisation du dppe comme ligand diphosphine a conduit à un mélange de 2-méthyl-3-hydroxypropanaldéhyde et de 4-hydroxybutyraldéhyde, en faveur de l'aldéhyde ramifié. Cependant, la réduction du mélange obtenu n'a pas été étudiée, du fait du manque de sélectivité en 1,4-butanediol recherché.

La déshydratation du glycérol en alcool allylique a fait l'objet de travaux universitaires déjà anciens. On peut citer l'article de Oliver Kamm et C.S. Marvel (*Organic Syntheses, Coll. 1941, Vol. 1, p.42*) qui décrit une réaction en 2 étapes au cours desquelles on fait réagir l'acide formique à chaud (température comprise entre 195 et 260 °C) sur le glycérol qui conduit à la formation transitoire du mono-formiate décomposé en alcool allylique avec formation de CO_2 et H_2O . Plus récemment, une équipe de l'Université de Californie (Berman et al.) a repris des travaux sur ce type de procédé, réaction de l'acide formique sur le glycérol, en travaillant sous atmosphère inerte (demande de brevet WO 2008/092115).

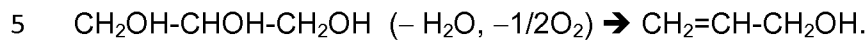
Pour les procédés de ce type, on peut citer des travaux récents sur la déshydratation catalytique directe du glycérol en alcool allylique qui ont été réalisés par Liu *et al.* qui ont publié un article paru dans *Journal of The Royal Society of Chemistry, Chem. Commun.*, 2010, 46, 1238-1240, intitulé « From glycerol to allyl alcohol : Iron oxide catalyzed dehydration and consecutive hydrogen transfer », qui décrit la déshydratation directe du glycérol en présence d'un catalyseur au fer (Fe_2O_3) suivie par un transfert d'hydrogène selon le processus suivant :



Le symbole H^μ signifie qu'il s'agit d'un transfert d'hydrogène

Par ailleurs, dans le cadre d'une thèse soutenue par A. Ülgen à l'Université d'Aix la Chapelle disponible sur internet sous la référence : <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2010/3078/pdf/3078.pdf>, ce dernier a décrit la

déshydratation directe du glycérol en alcool allylique à une température comprise entre 260 et 320 °C, en présence d'un catalyseur supporté oxyde mixte molybdène-tungstène sur TiO₂. Le mécanisme proposé pour cette réaction, plus simple que le précédent, est le suivant :



On peut enfin citer l'article de Satoshi Sato *et al.* « Selective dehydration of diols to allylic alcohols catalyzed by ceria » paru dans *Catalysis Communications* 2003, 4, 77-81 qui décrit la déshydratation des diols linéaires en alcools allyliques à haute
10 température (300 à 400 °C) en présence d'oxydes de cérium éventuellement associés à un autre oxyde métallique.

Comme on a pu le constater, les divers procédés de synthèse du MPD de l'art antérieur présentent des inconvénients. Le procédé BAYER par exemple utilise une matière première « sophistiquée » et donc chère. Les procédés fondés sur
15 l'hydroformylation de l'acroléine sont soit peu performants avec la formation de sous-produits en grande quantité (la voie directe), soit compliqués (la voie indirecte) en multipliant les étapes pour protéger (puis déprotéger) au cours de l'hydroformylation la fonction aldéhyde ce qui entraîne un surcoût important. Enfin, le procédé ARCO/Lyondell industrialisé à grande échelle est dédié à la synthèse du 1,4-butanediol
20 et la sélectivité en 2-méthyl-propane-1,3-diol est particulièrement faible puisqu'il n'est qu'un co-produit du procédé de base.

En outre tous ces procédés utilisent systématiquement des matières premières d'origine fossile alors que depuis de nombreuses années il est recommandé de faire appel dans le cadre du développement durable à des matières premières
25 renouvelables.

La demanderesse a décidé de pallier ces divers inconvénients et pour cela s'est orienté vers la mise au point d'un procédé de synthèse du 2-méthyl-propane-1,3-diol à partir de l'alcool allylique permettant d'atteindre des taux de conversion de l'alcool allylique importants tout en gardant une haute sélectivité en 2-méthyl-propane-1,3-diol
30 par rapport au 1,4-butanediol.

Résumé de l'invention et description de modes de réalisation

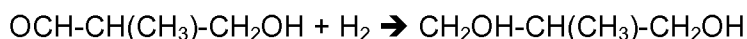
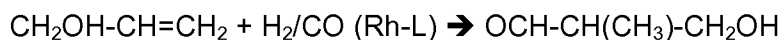
La présente invention a pour objet un procédé de synthèse de 2-méthyl-propane-1,3-diol à partir de l'alcool allylique (CH₂=CH-CH₂OH) consistant, dans une première

étape, à soumettre l'alcool allylique à une hydroformylation sélective en présence d'un catalyseur à base de rhodium associé à au moins un ligand diphosphine présentant un angle de morsure inférieur ou égal à 90°, conduisant à la formation du 2-méthyl-3-hydroxy-propanaldéhyde qui, dans une deuxième étape, est réduit par hydrogénation de la double liaison aldéhyde pour former le 2-méthyl-propane-1,3-diol.

Le procédé de l'invention est essentiellement caractérisé par l'utilisation d'un catalyseur constitué par un complexe du rhodium associé à un ligand diphosphine présentant un angle de morsure spécifique inférieur ou égal à 90°, de préférence compris entre 75 et 90° et de préférence entre 80 et 85°. La définition des angles de morsure des ligands bidentates (ou bidentés) est donnée dans « Designing Ligands with the Right Bite », *Chemtech*, septembre 1998, pp 27-33. L'angle de morsure peut être déterminé notamment par diffraction des Rayons X (DRX), ou calculé par modélisation moléculaire. De préférence, l'angle de morsure du ligand bidenté est mesuré par DRX.

De façon surprenante, il a été trouvé que la présence d'un ligand diphosphine à faible angle de morsure, c'est-à-dire présentant un angle de morsure inférieur ou égal à 90° dans la structure du catalyseur d'hydroformylation à base de rhodium, permet de déplacer la réaction d'hydroformylation de l'alcool allylique en faveur de la formation de l'aldéhyde ramifié, 2-méthyl-3-hydroxy-propanaldéhyde, ce qui n'a jamais été suggéré dans l'art antérieur.

Le schéma réactionnel du procédé selon l'invention, dans lequel L représente le ligand phosphine, est le suivant.



La première étape du procédé est réalisée dans les conditions opératoires suivantes.

La réaction est conduite en phase liquide dans un milieu solvant.

Tout type de solvant organique peut être mis en œuvre dans l'hydroformylation selon l'invention, sous réserve qu'il ne perturbe pas cette réaction. Les composés de départ (alcool allylique), les aldéhydes produits et leurs produits de condensation peuvent constituer des solvants pour la réaction. D'autres solvants intéressants sont par exemple les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, le xylène et le

dodécylbenzène, la tétraline, le diphényléther, des hydrocarbures alicycliques tels que le cyclohexane, des éthers tels que le dibutyléter, l'éthylèneglycoldiméthyléter, le diéthylèneglycoldiéthyléter, le triéthylèneglycoldiméthyléter, le tétrahydrofurane, le dioxane, et des esters tels que le phtalate de diéthyle et le phtalate de dioctyle, l'acétate d'éthyle, le formiate d'éthyle, les nitriles tels que le propionitrile, l'acétonitrile, les alcools tels que le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol, les cétones telles que l'acétophénone, les hydrocarbures halogénés tels que le chlorobenzène, le dichlorométhane, le 4-chloroanisole, le 2-chloroanisole, le 4-bromoanisole, le 2-bromoanisole, le 1,2-dichlorobenzène, le 1,2,4-trichlorobenzène, le dibromonaphtalène, le bis(2-chloroéthyl)éter, le chloroforme. La réaction est conduite en phase liquide de préférence dans un milieu solvant tel que le toluène, l'éthanol ou les phtalates.

La température de réaction est comprise entre 20 et 150 °C, de préférence entre 40 et 140 °C et de manière plus préférée entre 60 et 120 °C

La réaction est mise en œuvre sous une pression comprise entre 1 et 300 bars, de préférence entre 3 et 70 bars, et encore plus préféré entre 3 et 30 bars. Le maintien d'une pression aussi basse que possible a une incidence favorable sur les performances du procédé.

Le ratio en équivalents molaires [Ligand diphosphine]/[rhodium] sera généralement compris entre 1 et 20 et de préférence entre 2 et 5. L'utilisation d'un léger excès de ligand favorisera la réaction d'hydroformylation en présentant cependant l'inconvénient d'un surcoût substantiel, en raison du prix de ces produits.

Le ratio [Substrat]/[Rh] en équivalents molaires est généralement compris entre 50 à 50000, de préférence entre 500 à 10000, de façon préférée entre 200 et 2000 et encore plus préférée entre 500 et 1000.

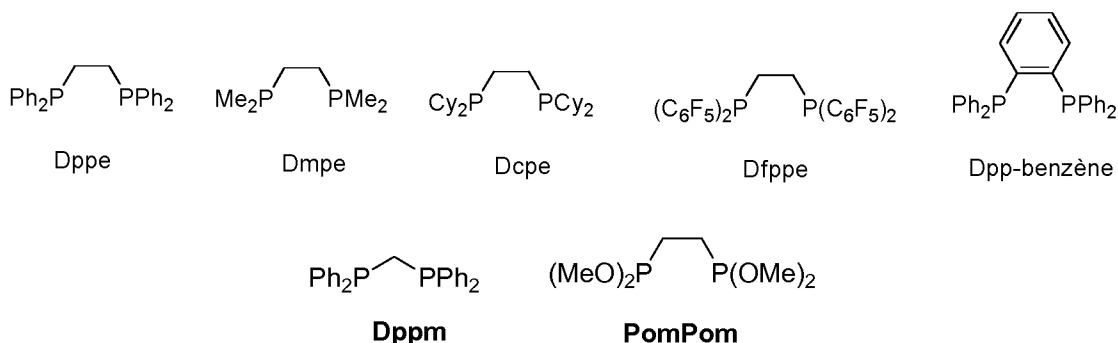
Le ratio H_2/CO est de préférence compris entre 0,1 et 10, de préférence 0,5 et 5 et de façon plus préférée entre 0,5 et 1,5.

Le système réactionnel peut aussi comprendre des gaz inertes tels que l'azote, l'hélium, l'argon, le méthane, l'éthane, le propane, le butane et le dioxyde de carbone.

Les complexes du rhodium utilisables comme précurseurs catalytiques dans le procédé de l'invention sont bien connus de l'homme de l'art. N'importe quelle source de rhodium capable de former un complexe carbonyle de rhodium soluble dans le

milieu réactionnel peut convenir. Ce composé de Rh peut être ainsi, à titre d'exemples non limitatifs, l'hexarhodium hexadecylcarbonyle ($\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$), des sels simples tels que des trishalogénures de Rh(III) comme RhI_3 , RhBr_3 , RhCl_3 et leurs sels hydratés, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, ou $\text{Rh}(\text{acac})_3$ (acac = acétylacétonate), ou des complexes tels que
 5 $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, $[\text{RhCl}(\text{cyclooctadiene})_2]_2$, $[\text{RhCl}(\text{norbornadiene})_2]_2$. On préfère généralement utiliser le dicarbonyl acétylacétonate de rhodium : $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$.

A titre d'exemples non limitatifs de ligands diphosphines utilisables dans le procédé de l'invention, on peut citer le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (dppe), le 1,2-bis(diméthylphosphino)éthane (dmpe), le 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)éthane (dcpe),
 10 le 1,2-bis(di(pentafluorophényl)phosphino)éthane (dfpe), le 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène (dpp-benzène), le 1,2-bis(diméthoxyphosphino)éthane (PomPom).



15 Les conditions de température retenues dépendent aussi du solvant utilisé et des procédures de séparation de l'hydroxyaldéhyde produit avant qu'il ne soit adressé à l'étape suivante d'hydrogénation.

Les procédures de séparation de l'hydroxyaldéhyde (des hydroxyaldéhydes) peuvent revêtir plusieurs formes différentes telles que distillation, distillation sous pression
 20 réduite, extraction liquide-liquide en fonction notamment du solvant et/ou du catalyseur utilisés.

La température dans l'étape de séparation par distillation est comprise entre 50 °C et 200 °C. Des températures de réaction supérieures à 150 °C et des températures de distillation supérieures à 200 °C, voire même 100 °C, peuvent provoquer une réduction
 25 de l'activité du catalyseur et/ou une décomposition thermique du catalyseur et/ou une dégradation des aldéhydes produits.

Dans le cas où les aldéhydes produits présentent des points d'ébullition relativement inférieurs à celui du solvant, ils peuvent être séparés par distillation, éventuellement sous pression réduite, le résidu de distillation contenant les composants du catalyseur étant renvoyé dans l'étape d'hydroformylation.

- 5 Dans le cas où les aldéhydes produits présentent des points d'ébullition relativement supérieurs à celui du solvant, ils peuvent être entraînés par extraction liquide-liquide, le résidu contenant les composants du catalyseur étant renvoyé dans l'étape d'hydroformylation.

- 10 Dans le cas de produits thermiquement instables comme les hydroxyaldéhydes issus de l'alcool allylique, il est avantageux de séparer les produits par extraction par un solvant. Il est par exemple recommandé de ne pas opérer à une température supérieure à 90 °C, les produits risquant de se dégrader ensuite rapidement. Une méthode appropriée de séparation consiste en une extraction à l'eau et un recyclage du résidu contenant le catalyseur à l'étape d'hydroformylation. Il peut alors être
15 souhaitable de soumettre ce résidu à une étape d'activation catalytique préalablement à un nouveau cycle réactionnel. La quantité d'eau utilisée à l'étape d'extraction est préférentiellement comprise entre 0,5 et 1,5 fois le volume de mélange réactionnel issu de l'hydroformylation. L'eau utilisée peut également contenir d'autres substances inertes pour les étapes en aval, telles que du butanediol-1,4 (BDO) ou du 2-méthyl-1,3-
20 propanediol (MPD). L'eau peut en grande partie être remplacée par ces diols.

Dans le cas où le catalyseur au rhodium est préférentiellement soluble dans la fraction aqueuse, des moyens de récupération tels que les résines adsorbantes peuvent être mis en œuvre afin de limiter les pertes en rhodium.

- 25 Dans une forme préférée de mise en œuvre du procédé de l'invention, on pourra procéder au terme de la première étape à une séparation des deux aldéhydes 3-hydroxy-2-méthyl-propanaldéhyde et 4-hydroxybutyraldéhyde, formés au cours de cette étape afin d'éviter que la séparation doive intervenir au stade alcool ultérieur.

- La séparation des deux hydroxyaldéhydes peut se faire par distillation sous pression réduite. Le point d'ébullition calculé (méthode ACD-Lab) pour le 4-
30 hydroxybutyraldéhyde est de 196 °C à pression atmosphérique et donc d'environ 90 °C sous 20 mm Hg. Le point d'ébullition calculé pour le 3-hydroxy-2-méthyl-propanaldéhyde est de 162 °C à pression atmosphérique et donc d'environ 50 °C sous 20 mm Hg.

La deuxième étape du procédé visant la réduction par hydrogénation de la fonction aldéhyde est conduite de façon classique en présence d'un catalyseur d'hydrogénation tel que le nickel, le palladium, le platine, le cobalt etc...

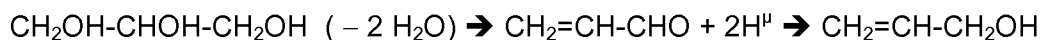
5 La réduction peut être effectuée par hydrogénation en solution aqueuse des hydroxyaldéhydes en employant des méthodes conventionnelles. Les catalyseurs d'hydrogénation qui peuvent convenir incluent le nickel de Raney, les nickels supportés sur alumine, le cuivre, le chromite de cuivre, le cobalt, le palladium, le platine et d'autres catalyseurs bien connus.

10 La réaction d'hydrogénation est effectuée à une pression comprise entre 10 et 50 bars et à une température comprise entre 40 et 200 °C. On peut à ce sujet se référer aux documents : Chem. Systems Report 86-3-1, December 1987, intitulé « 1,4-Butanediol from allyl alcohol » et aux références qu'il contient ainsi qu'à Process Economics Report 96B « polybutylene terephthalate and butanediol » October 1997 (PEP'95 96B).

15 En ce qui concerne le type de réacteurs à utiliser dans le procédé, on a un large choix. Par exemple un réacteur dit en slurry ou un réacteur à lit fixe multitubulaire peuvent être utilisés.

Le procédé de l'invention vise également un procédé de synthèse du 2-méthylpropane-1,3-diol par hydroformylation de l'alcool allylique comportant une étape préliminaire de synthèse de l'alcool allylique par déshydratation du glycérol.

20 Il est connu que la déshydratation du glycérol conduit généralement à l'acroléine. Cependant il a été mentionné ci-dessus que la déshydratation du glycérol pouvait conduire directement à l'alcool allylique selon les réactions suivantes :



25 La demanderesse a découvert que cette réaction pouvait être directement réalisée en présence de catalyseurs de déshydratation sélectifs, évitant et/ou limitant la formation de l'acroléine.

Cette réaction de déshydratation du glycérol est réalisée dans les conditions suivantes :

30 Température : comprise entre 250 et 400 °C, de préférence entre 280 et 350 °C,
Pression : comprise entre 0,5 et 5 bars absolus et de préférence entre 1 et 3 bars absolus

La concentration en glycérol de la solution aqueuse est comprise entre 30 et 100% poids, et de préférence entre 50 et 95% poids.

La pression partielle de glycérol en phase vapeur est comprise entre 4 et 20%.

Les catalyseurs sont sélectionnés parmi les oxydes et oxydes mixtes basiques et/ou
5 ayant une fonction rédox, oxydes sous forme massiques ou supportés. Les supports possibles pouvant être utilisés incluent l'alumine, l'oxyde de titane, la zircone, les hydrotalcites et hydroxyapatites. Les oxydes métalliques pouvant être utilisés incluent ceux du Nickel, du Fer, du Cobalt, du Cuivre, du Molybdène, du Rhénium, de l'Étain, de l'Antimoine, du Bismuth, ou des métaux tels que le Palladium, Ruthénium, etc.... On
10 utilisera de préférence Ni/Al₂O₃, Co-Mo/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, La₂O₃/ZrO₂, TiO₂, Mo/TiO₂, W-Mo/TiO₂, Fe₂O₃ et CeO₂. Cette réaction peut aussi être effectuée éventuellement en absence de catalyseur et alors de préférence à une haute température supérieure à 350 °C.

15 Le procédé de l'invention est illustré par les exemples 1 à 16 ci-après.

Exemples 1 à 12

Conditions opératoires

20 Dans un réacteur en inox de 50 ml on introduit 15 mmoles d'alcool allylique dans 4 ml d'un solvant organique : le toluène, un complexe de rhodium Rh(acac)(CO)₂ et un ligand diphosphinique choisi parmi ceux cités ci-dessus.

La réaction est conduite à une pression de 20 bars avec un ratio H₂/CO de 1/1, à l'exception de l'exemple 6 qui a été effectué à une pression de 4 bars avec un ratio
25 H₂/CO de 1/1.

La réaction est opérée à une température de 100 °C à l'exception des exemples 1 (120 °C) et 7 et 9 (70 °C).

La durée de la réaction est de 24 heures. Les conditions opératoires spécifiques à chaque essai sont précisées dans le tableau 1 ci-dessous. Les exemples 12 et 13 sont
30 des exemples comparatifs avec des phosphines sortant du domaine de l'invention.

Résultats

Dans le tableau 1, le composé **1** désigne l'alcool allylique, le composé **2** désigne le 4-hydroxybutyraldéhyde, le composé **3** désigne le 2-méthyl-3-hydroxy-propanaldéhyde et **C3** désigne les sous-produits, qui sont essentiellement des produits en C3.

5

Tableau 1

Essai	Ligand (L)	angle de morsure [°]	[1]/[Rh]	[L]/[Rh]	Conv. de 1 ^[a]	Rendement [%] ^[a]		
					[%]	2	3	C3
1	dppm	72	5000	10	100	12	8	80
2	dppm	72	5000	10	65	12	8	45
3	dppe	85	5000	5	62	5	39	18
4	dppe	85	1000	5	100	9	58	33
5	dppe	85	500	2	100	11	66	23
6 ^b	dppe	85	500	2	42	1	33	8
7	dppe	85	500	2	40	5	26	9
8 ^c	dppe	85	500	2	100	9	79	12
9 ^c	dppe	85	500	2	35	4	27	4
10	dfppe	88	500	2	100	10	42	48
11	dpp-benzène	83	500	2	100	11	64	25
12 comp	Xantphos	107	500	2	100	81	0	19
13 ^c comp	Xantphos	107	500	2	100	82	6	12

10

^a conversion de l'alcool allylique et rendements en produits déterminés par RMN ¹H et GLC

^b conditions : réaction effectuée à 4 bars de CO/H₂ (1/1)

^c conditions : réaction effectuée dans l'éthanol (4 ml) en place du toluène

15

Les résultats obtenus avec le procédé selon l'invention comparés à ceux des exemples 12 et 13, illustrent la haute sélectivité en composé ramifié. Les exemples 7 et 9 conduits à température plus basse conservent la haute sélectivité même si la conversion de l'alcool allylique est plus basse. L'exemple 6 conduit à pression plus

faible montre une excellente sélectivité en produit branché (ratio branché/linéaire), même si la conversion de l'alcool allylique est là aussi plus basse.

Exemple 14

5 Cet exemple illustre l'étape préliminaire de déshydratation sélective du glycérol en alcool allylique.

La réaction est conduite dans les conditions opératoires suivantes :

Dans un réacteur à lit fixe on charge 10 g de catalyseur, et on opère avec une vitesse volumique horaire de 2000 ml/h/ml de catalyseur. Les débits de gaz sont établis en conditions normales de pression et de température.

10 Température de réaction : 350 °C

Pression en amont du réacteur : 1,5 bars absolus

Concentration en glycérol de la solution aqueuse : 50% poids.

Pression partielle de glycérol en phase vapeur : 12%. Gaz de dilution : Azote.

Le catalyseur utilisé est constitué par un oxyde de nickel sur alumine (15 %Ni/Al₂O₃).

15

Après 1 heure de réaction, le rendement en alcool allylique, mesuré par chromatographie gazeuse est de 10% par rapport à la charge de glycérol traitée.

Exemple 15

20 Cet exemple illustre l'étape d'hydrogénation des aldéhydes produits par hydroformylation de l'alcool allylique conduisant aux MPD et BDO.

L'étape d'hydrogénation s'effectue dans un réacteur en inox de 50 ml dans lequel on introduit le mélange d'aldéhydes issu de l'hydroformylation de l'alcool allylique (exemple 4 du Tableau 1) dans 10 ml d'un solvant organique tel que le toluène. Un
25 catalyseur Ni/Al de type Nickel de Raney activé en suspension dans l'eau est utilisé pour cette réaction.

La réaction est conduite dans les conditions opératoires suivantes :

- Mélange d'aldéhydes et de sous-produits obtenu tel que dans l'exemple 4 du tableau
30 1 : 400 mg
- solution de Ni de Raney à 10% dans l'eau : 2 ml
- Température : 100 °C

- Pression : 40 bars absolus de H₂

Après 24h de réaction à 100 °C, la conversion des aldéhydes en alcools est de 40%.

Exemple 16

5

Cet exemple illustre également l'étape d'hydrogénation des produits d'hydroformylation issus de l'alcool allylique en MPD et BDO.

La réaction est conduite, selon le même protocole que celui de l'exemple 15, dans les conditions opératoires suivantes :

- 10 - Mélange d'aldéhydes et de sous-produits, obtenu tel que dans l'exemple 4 du tableau 1 : 1.0 g
- solution de Ni Raney à 10% dans l'eau : 2.0 ml
- Température : 120 °C
- Pression : 40 bars absolus de H₂
- 15 Après 24 h de réaction à 120 °C, la conversion des aldéhydes en alcools est de 100%.

20

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de synthèse de 2-méthyl-propane-1,3-diol à partir de l'alcool allylique ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$) consistant dans une première étape à soumettre l'alcool allylique à une hydroformylation sélective en présence d'un catalyseur à base de rhodium associé à au moins un ligand de type diphosphine présentant un angle de morsure inférieur ou égal à 90° , conduisant à la formation du 2-méthyl-3-hydroxy-propanaldéhyde qui dans une deuxième étape est réduit par hydrogénation de la double liaison aldéhyde pour former le 2-méthyl-propane-1,3-diol.
- 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le ligand diphosphine présente un angle de morsure compris entre 75 et 90° et de préférence entre 80 et 85° .
- 3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le ratio en équivalents molaires [Ligand diphosphine]/[rhodium] est compris entre 1 et 20 et de préférence entre 2 et 5.
- 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le complexe de rhodium est choisi parmi l'hexarhodium hexadécylcarbonyle ($\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$) des sels simples tels que les trishalogénures de Rh(III) comme RhI_3 , RhBr_3 , RhCl_3 et leurs sels hydratés, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$, des complexes tels que $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, $[\text{RhCl}(\text{cyclooctadiene})_2]_2$ et, $[\text{RhCl}(\text{norbornadiene})_2]_2$.
- 5) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ligand diphosphine est choisi parmi le 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (dppe), le 1,2-bis(diméthylphosphino)éthane (dmpe), le 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)éthane (dcpe), le 1,2-bis(di(pentafluorophényl)phosphino)éthane (dfpe), le 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène (dpp-benzène), et le 1,2-bis(diméthoxyphosphino)éthane (PomPom).
- 6) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction d'hydroformylation est réalisée à une température comprise entre 40 et 140°C et de préférence entre 60 et 120°C et sous une pression comprise entre 3 et 70 bars et de préférence entre 3 et 30 bars.

- 7) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ratio [Substrat]/[Rh] en équivalents molaires est compris entre 200 et 20000 et de préférence entre 500 et 1000.
- 5 8) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction est réalisée avec un ratio H_2/CO molaire compris entre 0,1 et 10 et de préférence compris entre 0,5 et 1,5.
- 9) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction est conduite en phase liquide dans un solvant tel que le toluène, l'éthanol, les phtalates.
- 10 10) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction d'hydrogénation de la fonction aldéhyde est conduite en présence d'un catalyseur d'hydrogénation tel que le nickel, le palladium, le platine, le cobalt, à une température comprise entre 40 et 200 °C et à une pression comprise entre 10 et 50 bars.
- 15 11) Procédé de synthèse du 2-méthyl-propane-1,3-diol par hydroformylation de l'alcool allylique selon le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes comportant une étape préliminaire de synthèse de l'alcool allylique par déshydratation catalytique du glycérol.
- 20 12) Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la réaction de déshydratation du glycérol est réalisée avec un catalyseur choisi parmi les oxydes et oxydes mixtes basiques et/ou ayant une fonction rédox, oxydes massiques ou supportés.
- 25 13) Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi Ni/Al_2O_3 , $Co-Mo/Al_2O_3$, Pd/Al_2O_3 , La_2O_3/ZrO_2 , TiO_2 , Mo/TiO_2 , $W-Mo/TiO_2$, Fe_2O_3 et CeO_2 .
- 14) Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 caractérisé en ce que la réaction de déshydratation est réalisée à une température comprise entre 250 et 400 °C et de préférence entre 280 et 350 °C, et sous une pression comprise entre 0,5 à 5 bars absolus et de préférence entre 1 et 3 bars absolus.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C29/141 C07C29/16 C07C31/20
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/003070 A1 (LUCITE INT UK LTD [GB]; EASTHAM GRAHAM [GB]; COLE-HAMILTON DAVID [GB];) 13 January 2005 (2005-01-13) abstract pages 38-39 examples 2, 3 claims 1-62 ----- -/--	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2013

Date of mailing of the international search report

11/10/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dunet, Guillaume

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/051659

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHARLES PITTMAN ET AL: "Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Allyl Alcohol. A Potential Route to 1,4-Butanediol", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 45, no. 11, May 1980 (1980-05), pages 2132-2139, XP055054167, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo01299a600 cited in the application	1-9
Y	* schéma en bas de page *; page 2132, right-hand column page 2134; tables II, III page 2135; table IV page 2136; table V page 2137; table VI * partie expérimentale *; page 2138 - page 2139	10-14
A	----- WO 2011/084268 A2 (LYONDELL CHEMICAL TECH LP [US]) 14 July 2011 (2011-07-14) abstract page 1, lines 27-31 page 12; table 1 page 13; table 2 claims 1-14	1-14
Y	----- JP 9 176076 A (KURARAY CO) 8 July 1997 (1997-07-08) cited in the application	10-14
A	claims 1-2 paragraph [0001] paragraphs [0011], [0012] paragraphs [0018] - [0025] paragraph [0029] examples 1-5	1-9
A	----- JP 5 331156 A (SHOWA DENKO KK) 14 December 1993 (1993-12-14) * comparative examples 1-5 *; pages 5-6	1-14
A	----- JP 9 225311 A (DAIREN KAGAKU KOGYO KOFUN YUUG) 2 September 1997 (1997-09-02) examples 1, 2 claims 1-6	1-14
A	----- WO 01/49643 A1 (ARCO CHEM TECH [US]) 12 July 2001 (2001-07-12) abstract page 2, lines 4-12 * exemples * claims 1-9	1-14
	----- -/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/051659

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	INE I. F. BOOGAERTS ET AL: "High chemo and regioselective formation of alcohols from the hydrocarbonylation of alkenes using cooperative ligand effects", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 46, no. 13, January 2010 (2010-01), page 2194, XP055031789, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/b927236d abstract * schéma 1 *; page 2194 tables 1-3	1-14
Y	----- YONG LIU ET AL: "From glycerol to allyl alcohol: iron oxide catalyzed dehydration and consecutive hydrogen transfer", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 46, no. 8, January 2010 (2010-01), page 1238, XP055054265, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/b921648k cited in the application abstract * schéma 1 *; page 1239 pages 1238-124	11-14
X	----- US 4 215 077 A (MATSUMOTO MITSUO [JP] ET AL) 29 July 1980 (1980-07-29)	1-4,6-10
Y	example 10; table 2	11-14
A	examples 8-15 -----	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051659

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005003070	A1	13-01-2005	EP 1651587 A1 03-05-2006
			JP 2007516197 A 21-06-2007
			KR 20060038961 A 04-05-2006
			US 2008051475 A1 28-02-2008
			WO 2005003070 A1 13-01-2005
WO 2011084268	A2	14-07-2011	EP 2516058 A2 31-10-2012
			US 7790932 B1 07-09-2010
			WO 2011084268 A2 14-07-2011
JP 9176076	A	08-07-1997	-----
JP 5331156	A	14-12-1993	-----
JP 9225311	A	02-09-1997	-----
WO 0149643	A1	12-07-2001	AT 358110 T 15-04-2007
			AU 2756501 A 16-07-2001
			BR 0107428 A 08-10-2002
			CA 2392607 A1 12-07-2001
			CN 1394197 A 29-01-2003
			DE 60127528 T2 26-07-2007
			EP 1244608 A1 02-10-2002
			ES 2280337 T3 16-09-2007
			JP 4657555 B2 23-03-2011
			JP 2003519203 A 17-06-2003
			KR 20020070331 A 05-09-2002
			MX PA02005763 A 28-01-2003
			US 6225509 B1 01-05-2001
			WO 0149643 A1 12-07-2001
US 4215077	A	29-07-1980	DE 2904782 A1 16-08-1979
			GB 2014138 A 22-08-1979
			US 4215077 A 29-07-1980

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051659

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C29/141 C07C29/16 C07C31/20 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2005/003070 A1 (LUCITE INT UK LTD [GB]; EASTHAM GRAHAM [GB]; COLE-HAMILTON DAVID [GB];) 13 janvier 2005 (2005-01-13) abrégé pages 38-39 exemples 2, 3 revendications 1-62 ----- -/--	1-14
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
1 octobre 2013		11/10/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Dunet, Guillaume

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHARLES PITTMAN ET AL: "Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Allyl Alcohol. A Potential Route to 1,4-Butanediol", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 45, no. 11, mai 1980 (1980-05), pages 2132-2139, XP055054167, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo01299a600 cité dans la demande	1-9
Y	* schéma en bas de page *; page 2132, colonne de droite page 2134; tableaux II, III page 2135; tableau IV page 2136; tableau V page 2137; tableau VI * partie expérimentale *; page 2138 - page 2139 -----	10-14
A	WO 2011/084268 A2 (LYONDELL CHEMICAL TECH LP [US]) 14 juillet 2011 (2011-07-14) abrégé page 1, ligne 27-31 page 12; tableau 1 page 13; tableau 2 revendications 1-14 -----	1-14
Y	JP 9 176076 A (KURARAY CO) 8 juillet 1997 (1997-07-08) cité dans la demande	10-14
A	revendications 1-2 alinéa [0001] alinéas [0011], [0012] alinéas [0018] - [0025] alinéa [0029] exemples 1-5 -----	1-9
A	JP 5 331156 A (SHOWA DENKO KK) 14 décembre 1993 (1993-12-14) * comparative exemples 1-5 *; pages 5-6 -----	1-14
A	JP 9 225311 A (DAIREN KAGAKU KOGYO KOFUN YUUG) 2 septembre 1997 (1997-09-02) exemples 1, 2 revendications 1-6 -----	1-14
A	WO 01/49643 A1 (ARCO CHEM TECH [US]) 12 juillet 2001 (2001-07-12) abrégé page 2, ligne 4-12 * exemples * revendications 1-9 -----	1-14
	----- -/--	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	INE I. F. BOOGAERTS ET AL: "High chemo and regioselective formation of alcohols from the hydrocarbonylation of alkenes using cooperative ligand effects", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 46, no. 13, janvier 2010 (2010-01), page 2194, XP055031789, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/b927236d abrégé * schéma 1 *; page 2194 tableaux 1-3	1-14
Y	----- YONG LIU ET AL: "From glycerol to allyl alcohol: iron oxide catalyzed dehydration and consecutive hydrogen transfer", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 46, no. 8, janvier 2010 (2010-01), page 1238, XP055054265, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/b921648k cité dans la demande abrégé * schéma 1 *; page 1239 pages 1238-124	11-14
X	----- US 4 215 077 A (MATSUMOTO MITSUO [JP] ET AL) 29 juillet 1980 (1980-07-29)	1-4,6-10
Y	exemple 10; tableau 2	11-14
A	exemples 8-15	5

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051659

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005003070	A1	13-01-2005	EP 1651587 A1	03-05-2006
			JP 2007516197 A	21-06-2007
			KR 20060038961 A	04-05-2006
			US 2008051475 A1	28-02-2008
			WO 2005003070 A1	13-01-2005

WO 2011084268	A2	14-07-2011	EP 2516058 A2	31-10-2012
			US 7790932 B1	07-09-2010
			WO 2011084268 A2	14-07-2011

JP 9176076	A	08-07-1997	-----	-----
JP 5331156	A	14-12-1993	-----	-----
JP 9225311	A	02-09-1997	-----	-----
WO 0149643	A1	12-07-2001	AT 358110 T	15-04-2007
			AU 2756501 A	16-07-2001
			BR 0107428 A	08-10-2002
			CA 2392607 A1	12-07-2001
			CN 1394197 A	29-01-2003
			DE 60127528 T2	26-07-2007
			EP 1244608 A1	02-10-2002
			ES 2280337 T3	16-09-2007
			JP 4657555 B2	23-03-2011
			JP 2003519203 A	17-06-2003
			KR 20020070331 A	05-09-2002
			MX PA02005763 A	28-01-2003
			US 6225509 B1	01-05-2001
			WO 0149643 A1	12-07-2001

US 4215077	A	29-07-1980	DE 2904782 A1	16-08-1979
			GB 2014138 A	22-08-1979
			US 4215077 A	29-07-1980
