



SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1015709A3

NUMERO DE DEPOT : 2003/0528

Classif. Internat. : B01J C07C

Date de délivrance le : 05 Juillet 2005

Le Ministre de l'Economie,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 09 Octobre 2003 à 14H10 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-Ku OSAKA 541-8550(JAPON)

représenté(e)(s) par : QUINTELIER Claude, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Holidaystraat 5,
- B 1831 DIEGEM.

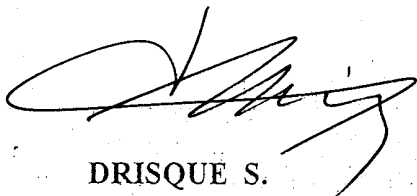
un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : CATALYSEUR POUR L'ACIDOLYSE D'UN COMPOSE HYDROPEROXY AROMATIQUE ET SON UTILISATION.

INVENTEUR(S) : Mitsuru Oonuma, 1-9-1026, Yushudainishi, Ichihara-shi, Chiba, (JP)

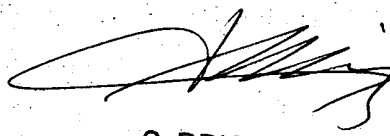
PRIORITE(S) 11.10.02 JP JPA02298484

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme


DRISQUE S.
Conseiller a.i.

Bruxelles, le 05 Juillet 2005
PAR DELEGATION SPECIALE :


S. DRISQUE
Conseiller a.i.

5

10

Catalyseur pour l'acidolyse d'un composé hydroperoxy aromatique et son utilisation

La présente invention est relative à un catalyseur pour
15 l'acidolyse d'un composé hydroperoxy aromatique, contenant un peu de tartre, et à un procédé de production d'un composé hydroxy aromatique utilisant ledit catalyseur.

Les composés hydroxy aromatiques, par exemple du
dihydroxybenzène, sont produits par acidolyse d'un di(hydroperoxyalkyl)benzène, par exemple de di(2-hydroperoxy-2-propyl)benzène.
20 Dans l'acidolyse de di(2-hydroperoxy-2-propyl)benzène, on utilise de l'anhydride sulfurique comme catalyseur pour l'acidolyse. L'anhydride sulfurique a un point d'ébullition de 44,8°C et un point de congélation de 16,8°C, et comme la quantité utilisée d'anhydride sulfurique est
25 extrêmement petite, sa manipulation est par conséquent très difficile. De plus, habituellement, on dissout l'anhydride sulfurique dans de l'acétone pour préparer une solution acétonique d'anhydride sulfurique ayant une concentration de 0,01 à 10,0% en poids, et on amène la solution comme catalyseur au réacteur d'acidolyse (voir par exemple la demande de
30 brevet JP 9-143111A).

Bien qu'il n'y ait pas de description détaillée sur une méthode de préparation de la solution acétonique d'anhydride sulfurique, la méthode qui consiste à faire écouler ou distribuer de l'anhydride sulfurique qui est liquide à la température normale dans de l'acétone
5 comme solvant, est simple, et par conséquent, cette méthode est habituellement utilisée. Toutefois, dans le catalyseur préparé par cette méthode, du tartre se forme. Par conséquent, il y a des problèmes pour faire fonctionner de façon stable l'installation de production parce qu'il est nécessaire d'enlever fréquemment le tartre produit dans le récipient
10 de préparation, et de souvent nettoyer le filtre d'une pompe d'alimentation en catalyseur utilisée pour amener la solution acétonique d'anhydride sulfurique comme catalyseur au réacteur d'acidolyse de di(2-hydroperoxy-2-propyl)benzène, et le conduit d'alimentation au réacteur est souvent bouché par du tartre.

15 A la suite d'études concernant la cause de la production de tartre, les inventeurs de la présente invention ont constaté qu'une partie en contact de l'anhydride sulfurique liquide et du solvant cétonique est localement chauffée lors de la préparation du catalyseur, et des produits de condensation et analogue sont formés par des réactions thermiques,
20 censément une décomposition et une condensation, du solvant cétonique. De plus, les présents inventeurs ont poussé leurs investigations pour résoudre les problèmes précités, et ont constaté que l'on pouvait préparer un catalyseur produisant peu de tartre, conduisant ainsi à la réalisation de la présente invention.

25 Un but de la présente invention est de prévoir un catalyseur pour l'acidolyse d'un composé hydroperoxy aromatique, contenant une petite quantité d'anhydride sulfurique et peu de tartre dans un solvant cétonique, et un procédé de production d'un composé hydroxy aromatique, qui peut être appliqué de façon stable, utilisant le catalyseur.

30 C'est ainsi que la présente invention prévoit un catalyseur pour l'acidolyse d'un composé hydroperoxy aromatique, préparé par un

procédé comprenant la gazéification d'anhydride sulfurique liquide et la dissolution d'anhydride sulfurique gazéifié dans un solvant cétonique.

De plus, la présente invention prévoit un procédé de production d'un composé hydroxy aromatique, lequel consiste à soumettre un composé hydroperoxy aromatique à une acidolyse en présence du catalyseur susmentionné.

Comme solvant cétonique utilisé pour dissoudre de l'anhydride sulfurique gazéifié, on mentionnera l'acétone, la méthyl éthyl cétone et la méthyl isobutyl cétone et analogue, mais l'acétone et la méthyl isobutyl cétone sont avantageuses, et l'acétone est la plus avantageuse. Les solvants cétoniques peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou plus.

La méthode de gazéification de l'anhydride sulfurique liquide pour la préparation est réalisée, par exemple, comme décrit ci-après.

Un débit d'anhydride sulfurique liquide est commandé par un débitmètre et une vanne de commande de manière à former une solution diluée ayant une concentration d'anhydride sulfurique d'environ 0,01 à environ 10% en poids, ensuite, l'anhydride sulfurique liquide est amené vers un réchauffeur (notamment un échangeur de chaleur) par une pompe ou analogue, et il y est chauffé pour gazéifier l'anhydride sulfurique liquide. La température de chauffage peut avantageusement être une température à laquelle l'anhydride sulfurique liquide est gazéifié, et il convient de réaliser le chauffage à des températures du point d'ébullition ou inférieures du solvant cétonique. Lorsque dissous dans de l'acétone, il convient habituellement de réaliser le chauffage jusqu'à environ 55°C. L'anhydride sulfurique gazéifié est mélangé au solvant cétonique. La méthode de mélange n'est pas particulièrement limitée. Par exemple, lorsqu'on amène de l'anhydride sulfurique gazeux dans un récipient de préparation contenant un solvant cétonique à des fins de mélange et qu'on fait barboter le gaz dans le solvant cétonique à des fins

de mélange, on fixe la position de l'ajutage d'alimentation pour le gaz d'anhydride sulfurique ou on règle la surface de liquide du solvant de telle sorte que la position de l'ajutage soit dans le liquide du solvant. Lors du mélange, on peut utiliser un agitateur pour encore améliorer le contact

5 avec le solvant. En ce qui concerne l'alimentation en anhydride sulfurique au réchauffeur et au récipient de préparation, l'anhydride sulfurique peut être amené de façon continue en une quantité prédéterminée en utilisant une pompe et un débitmètre comme décrit ci-dessus, ou bien, après la mesure d'une quantité prédéterminée

10 d'anhydride sulfurique en utilisant un débitmètre, il peut également être amené séquentiellement au réchauffeur et au récipient de préparation par une pompe ou par la pression d'un gaz inerte tel que de l'azote.

La solution cétonique d'anhydride sulfurique comme catalyseur d'acidolyse ainsi préparé contient un peu de tartre.

15 En utilisant une solution diluée d'anhydride sulfurique préparée comme décrit ci-dessus comme catalyseur, un composé hydroperoxy aromatique peut être soumis à une acidolyse pour obtenir un composé hydroxy aromatique.

Le composé hydroperoxy aromatique est habituellement un

20 composé à convertir en un composé hydroxy aromatique par acidolyse, et des exemples de celui-ci sont les monoalkyl hydroperoxybenzènes comme le 2-hydroperoxy-2-propylbenzène (hydroperoxyde de cumène), et les di(alkylhydroperoxy)benzènes comme les di(2-hydroperoxy-2-propyl)benzènes [comprenant les 1,3-, 1,4- et 1,2-di(2-hydroperoxy-2-

25 propyl)benzènes], et en soumettant ces composés à une acidolyse, on peut obtenir des hydroxy benzènes comme le phénol ou les 1,3-, 1,4- et 1,2-dihydroxybenzènes.

En particulier, le catalyseur de la présente invention est utilisé dans une réaction pour l'acidolyse de préférence de di(alkyl

30 hydroperoxy)benzènes, le plus avantageusement de 1,3-, 1,4- et 1,2-di(2-hydroperoxy-2-propyl)benzènes.

Le composé hydroperoxy aromatique peut être obtenu par des réactions d'oxydation connues d'alkylbenzènes (par exemple le cumène, les 1,3-, 1,4- et 1,2-diisopropylbenzènes).

De plus, l'acidolyse est réalisée en amenant le catalyseur
5 dans un réacteur pour acidolyser un composé hydroperoxy aromatique, en d'autres termes, en mettant en contact le composé hydroperoxy aromatique avec le catalyseur pour acidolyse, et l'on obtient ainsi un composé hydroxy aromatique.

Les conditions d'acidolyse ne sont pas particulièrement
10 limitées et on adopte des conditions connues. Avantageusement, la température de réaction est de 60 à 100°C, la pression est de 200 à 700 torrs et le temps est de 1 à 15 minutes.

Exemples

La présente invention sera décrite en détail par les
15 Exemples suivants.

Exemple 1

Après qu'un débit d'anhydride sulfurique liquide a été commandé par un débitmètre et une vanne de commande de manière à former une solution acétonique d'anhydride sulfurique à 0,8% en poids,
20 l'anhydride sulfurique liquide a été amené dans un réchauffeur par une pompe, et chauffé à une température d'environ 55°C, pour gazéifier l'anhydride sulfurique liquide. L'anhydride sulfurique gazéifié a été amené dans un récipient de préparation rempli d'acétone à une température d'environ 15°C, la surface de liquide a été contrôlée de telle
25 sorte que la position de l'ajutage d'alimentation pour le gaz d'anhydride sulfurique soit dans le solvant, et on y a fait barboter l'anhydride sulfurique gazeux pour le dissoudre dans l'acétone. Une légère formation de tartre dans le récipient de préparation a été observée. La solution acétonique d'anhydride sulfurique ainsi préparée a été amenée en
30 continu comme catalyseur d'acidolyse dans un réacteur pourvu d'une pompe d'alimentation, pour réaliser l'acidolyse de 1,3-di(2-hydroperoxy-

2-propyl)benzène. Le filtre de la pompe d'alimentation en catalyseur liquide n'a montré aucun encrassement au cours de l'acidolyse, et une opération stable pendant une période de plus d'un mois s'est révélée réalisable.

5 Exemple comparatif 1

Un débit d'anhydride sulfurique liquide a été commandé par un débitmètre et une vanne de commande de manière à former une solution d'anhydride sulfurique à 0,8% en poids, l'anhydride sulfurique liquide a été amené dans un récipient de préparation rempli d'acétone à une température d'environ 15°C au moyen d'une pompe d'alimentation, et mélangé à de l'acétone. La surface de liquide a été réglée de telle sorte que la position de l'ajutage d'alimentation en gaz d'anhydride sulfurique soit dans le solvant, et l'anhydride sulfurique liquide a été dissous dans l'acétone tout en agitant. Une formation de tartre dans le récipient de préparation a été observée et l'enlèvement du tartre dans le récipient de préparation une fois par semaine s'est révélé nécessaire. La solution acétonique d'anhydride sulfurique ainsi préparée a été amenée dans un réacteur chargé de 1,3-di(2-hydroperoxy-2-propyl)benzène, pour effectuer l'acidolyse du 1,3-di(2-hydroperoxy-2-propyl)benzène. A la suite de cela, le filtre de la pompe d'alimentation en catalyseur liquide s'est encrassé, et il était nécessaire de nettoyer le filtre une fois par semaine.

Comme décrit ci-dessus, en gazéifiant l'anhydride sulfurique et en le dissolvant dans un solvant cétonique, il est possible de préparer un catalyseur d'acidolyse d'anhydride sulfurique, ne montrant aucune formation de tartre lors de la préparation d'une solution diluée d'anhydride sulfurique, et en réalisant l'acidolyse d'un composé hydroperoxy aromatique, on peut obtenir un procédé de production d'un composé hydroxy aromatique qui peut être réalisé de façon stable.

REVENDEICATIONS

1.- Catalyseur d'acidolyse d'un composé hydroperoxy
aromatique, préparé par un procédé comprenant la gazéification
5 d'anhydride sulfurique liquide et la dissolution d'anhydride sulfurique
gazéifié dans un solvant cétonique.

2.- Catalyseur suivant la revendication 1, dans lequel le
solvant cétonique est l'acétone et/ou de la méthyl isobutyl cétone.

3.- Catalyseur suivant la revendication 2, dans lequel le
10 solvant cétonique est l'acétone.

4.- Procédé de production d'un composé hydroxy
aromatique, qui consiste à soumettre un composé hydroperoxy
aromatique à une acidolyse en présence du catalyseur suivant l'une
quelconque des revendications 1 à 3.

5.- Procédé suivant la revendication 4, dans lequel le
15 composé hydroperoxy aromatique est un di(hydroperoxyalkyl)benzène.

6.- Procédé suivant la revendication 5, dans lequel le
di(hydroperoxyalkyl)benzène est le di(2-hydroperoxy-2-propyl)benzène.

ABREGE

5

Catalyseur pour l'acidolyse d'un composé hydroperoxy aromatique et son utilisation

10

15

Catalyseur pour l'acidolyse d'un composé hydroperoxy aromatique, contenant un peu de tartre, préparé par la gazéification d'anhydride sulfurique liquide et la dissolution d'anhydride sulfurique gazéifié dans un solvant cétonique, et procédé de production d'un composé hydroxy aromatique utilisant ledit catalyseur.

20



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

B0 8832
BE 200300528

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
X	GB 819 450 A (BATAAFSCHE PETROLEUM MAATCHAPP) 2 septembre 1959 (1959-09-02) * page 2, ligne 19 - ligne 25 *	1-6	B01J27/02 C07C37/08 C07C39/08
D,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 octobre 1997 (1997-10-31) & JP 09 143111 A (SUMITOMO CHEM CO LTD), 3 juin 1997 (1997-06-03) * abrégé *	1-6	
A	FR 2 148 115 A (SHELL INT RESEARCH) 11 mars 1973 (1973-03-11) * page 8, ligne 15 - page 9, ligne 11 * * exemples II-IV *	1-6	
A	FR 2 087 504 A (DOW CHEMICAL CO) 31 décembre 1971 (1971-12-31) * exemple 1 *	1-3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
			B01J C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 novembre 2004		Zuurdeeg, B	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 8832
BE 200300528

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

25-11-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB 819450	A	02-09-1959	AUCUN		
JP 09143111	A	03-06-1997	JP	3296165 B2	24-06-2002
FR 2148115	A	11-03-1973	GB	1359047 A	03-07-1974
			DE	2237581 A1	22-02-1973
			FR	2148115 A1	11-03-1973
			IT	963441 B	10-01-1974
FR 2087504	A	31-12-1971	FR	2087504 A5	31-12-1971
			BE	751220 A1	30-11-1970