

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :

2 808 524

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

⑳ N° d'enregistrement national :

00 05786

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 07 C 69/533, C 07 C 67/333

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 05.05.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 09.11.01 Bulletin 01/45.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
RESEARCH INSTITUTE — TW et ACELON CHEMI-  
CALS & FIBER CORPORATION — TW.

⑦② Inventeur(s) : WU KUO CHING, LIN WEN CHYI et  
CHEN PO YU.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BOUJU DERAMBURE BUGNION SA.

⑤④ PROCÉDE POUR PRÉPARER DES ESTERS PENTENOATES.

⑤⑦ La présente invention met à disposition un procédé pour préparer un ester penténoate, comprenant le chauffage d'un ester 3- ou 4-formylvalérate ou d'un mélange de tels esters à une température de 50 à 400°C en présence d'un catalyseur de type métal noble supporté. Le catalyseur de type métal noble est supporté sur un oxyde mixte  $(M^1)_a (M^2)_b (M^3)_c P_d Al_8 SiO_x$ , où  $M^1$  est un métal alcalin,  $M^2$  est un métal alcalino-ferreux,  $M^3$  est un métal du Groupe IVB,  $a = 0, 5$  à  $1, 5$ ,  $b = 0, 2$  à  $0, 8$ ,  $c = 0, 2$  à  $0, 8$ ,  $d = 2$  à  $8$ ,  $e = 3$  à  $10$ , et  $x$  est la valeur stoechiométrique. Au moyen du catalyseur supporté spécifique de la présente invention, la sélectivité en les esters 3- et 4-penténoates peut être augmentée et celle en l'ester 2-penténoate peut être fortement diminuée.

FR 2 808 524 - A1



5

10 La présente invention concerne un procédé pour préparer un ester penténoate, et plus particulièrement un procédé pour préparer un ester penténoate par utilisation d'un ester 3- ou 4-formylvalérate en tant que matériau de départ en présence d'un métal noble supporté sur un oxyde mixte spécifique servant de catalyseur.

15 Le procédé conventionnel pour synthétiser un caprolactame met en jeu d'abord la réaction de butadiène, de monoxyde de carbone et d'un alcool pour former un acide penténoïque, qui est soumis à une hydroformylation pour former un ester formylvalérate. Ensuite, l'ester formylvalérate est mis à réagir pour former un 6-aminocaproate par amination, lequel est ensuite cyclisé pour former le  
20 caprolactame.

Dans le procédé ci-dessus, quand l'ester penténoate est soumis à une hydroformylation, il se forme trois types d'isomères, y compris les esters 3-, 4- et 5-formylvalérates. Toutefois, seuls les esters 5-formylvalérates peuvent être mis à  
25 réagir pour former des 6-aminocaproates, et donc 15-20 % des formations sont des sous-produits indésirables, comprenant les esters 3- et 4-formylvalérates. On a proposé de nombreuses tentatives pour retransformer des esters 3- et 4-formylvalérates en esters penténoates par déshydrocarbonylation, utilisables pour préparer un caprolactame, économisant ainsi les coûts en matière première.

30

On peut faire réagir les esters 3- et 4-formylvalérates en trois types d'isomères, comprenant les esters 2-, 3- et 4-penténoates, par l'intermédiaire d'une déshydrocarbonylation. Les esters 3- et 4-penténoates peuvent être efficacement mis à réagir pour former des esters 5-formylvalérates par hydroformylation, lesquels peuvent être encore mis à réagir pour former un caprolactame. Toutefois,  
35 il est très difficile de soumettre à une hydroformylation les esters 2-penténoates, et ceux-ci réagissent en formant des peroxydes avec l'oxygène. Le résultat est que le catalyseur d'hydroformylation perd son activité. Par conséquent, il est très

important de diminuer la sélectivité en esters 2-penténoates et d'augmenter la sélectivité en esters 3- et 4-penténoates.

5 En théorie, quand on fait réagir un aldéhyde pour former une oléfine, on peut utiliser, en tant que catalyseur, un métal noble du Groupe VIII tel que Pd (palladium), Pt (platine), et Rh (rhodium).

10 J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968), 94-98, décrit que l'on peut convertir du n-décanal (un aldéhyde) en présence de palladium ou de platine supporté sur du charbon actif pour obtenir des oléfines par déshydrocarbonylation. De plus, J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968), 99-107, décrit que l'on peut convertir du n-heptanal en présence de complexes du rhodium pour obtenir de l'hexane par déshydrocarbonylation.

15 Le brevet US N° 4 517 400 décrit que lorsque du palladium, du platine ou du rhodium est présent, les aldéhydes à chaîne droite peuvent être coupés pour donner des oléfines, tandis que les aldéhydes ramifiés ne présentent pratiquement aucune réaction.

20 Le brevet allemand N° 1 917 244 décrit un procédé pour réaliser la déshydrocarbonylation d'isobutyraldéhyde au moyen d'alumine rhodiée servant de catalyseur, à une température de 280°C à 330°C.

25 La demande de brevet européen N° 81 090 décrit que des esters formylvalérates, s'ils sont chauffés à une température de 150 à 600°C, subissent une cyclisation en 3,4-dihydro-2-pyrones.

30 Dans les brevets US N° 4 879 405 et 4 879 406, des esters 3- et 4-formylvalérates peuvent être convertis en présence d'un métal noble du Groupe VIII, servant de catalyseur, à une température de 50 à 400°C pour donner des esters penténoates par déshydrocarbonylation. Toutefois, la sélectivité totale en l'ester 2-penténoate et en l'ester valérate est supérieure à 20 %, et le rendement total en les esters 3- et 4-penténoates est inférieur à 80 %.

35 Par conséquent, l'objet de la présente invention est de résoudre les problèmes susmentionnés et de mettre à disposition un procédé pour préparer un ester penténoate par conversion d'esters 3- et 4-formylvalérates. Le rendement en l'ester penténoate est supérieur à 85 %, la sélectivité en les esters 3- et 4-

penténoates est supérieure à 85 %, et la sélectivité en l'ester 2-penténoate peut être fortement diminuée.

5 Pour atteindre l'objet susmentionné, le procédé pour préparer un ester penténoate de la présente invention comprend le chauffage d'un ester 3- ou 4-formylvalérate ou d'un mélange de tels esters à une température de 50 à 400°C en présence d'un catalyseur de type métal noble supporté.

10 Un aspect de la présente invention est que le catalyseur de type métal noble est supporté sur un oxyde mixte  $(M^1)_a(M^2)_b(M^3)_cP_dAl_eSiO_x$ , où  $M^1$  est un métal alcalin,  $M^2$  est un métal alcalino-terreux,  $M^3$  est un métal du Groupe IVB,  $a = 0,5$  à  $1,5$ ,  $b = 0,2$  à  $0,8$ ,  $c = 0,2$  à  $0,8$ ,  $d = 2$  à  $8$ ,  $e = 3$  à  $10$ , et  $x$  est la valeur stœchiométrique.

15 Dans l'oxyde mixte susmentionné,  $M^1$  peut être Li, Na ou K,  $M^2$  peut être Be, Mg ou Ca,  $M^3$  peut être Ti, Zr ou Hf. De préférence,  $a = 0,7$  à  $1,3$ ,  $b = 0,4$  à  $0,7$ ,  $c = 0,4$  à  $0,7$ ,  $d = 4$  à  $7$ , et  $e = 4$  à  $8$ .

20 De préférence, le catalyseur de type métal noble utilisé dans la présente invention contient un métal du Groupe VIII B, tel que Pd (palladium), Pt (platine), Rh (rhodium) ou Ru (ruthénium).

25 Conformément à la présente invention, le catalyseur de type métal noble supporté spécifique comprend le catalyseur de type métal noble lui-même et l'oxyde mixte  $(M^1)_a(M^2)_b(M^3)_cP_dAl_eSiO_x$  en tant que support, qui a deux fonctions de déshydrocarbonylation et d'isomérisation. En présence d'un tel catalyseur supporté, les esters 3- et 4-formylvalérates peuvent subir une déshydrocarbonylation sur le métal noble pour donner des esters 2-, 3- et 4-penténoates. Ensuite, l'ester 2-penténoate peut être converti par isomérisation sur le support de type oxyde mixte en esters 3- et 4-penténoates. De cette manière, on peut diminuer la sélectivité en l'ester 2-penténoate. De plus, la cyclisation en 3,4-dihydro-2-pyrones à partir d'esters formylvalérates peut être inhibée au moyen de l'oxyde mixte. Par conséquent, l'oxyde mixte peut servir de catalyseur et a les propriétés d'un acide et d'une base, appartenant à un catalyseur acide/base solide.

35

Le catalyseur de type métal noble peut être supporté sur l'oxyde mixte  $(M^1)_a(M^2)_b(M^3)_cP_dAl_eSiO_x$  par échange d'ions, imprégnation, ou mélange mécanique. Le catalyseur de type métal noble devant être supporté peut être

présent en une quantité de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 5 % en poids. par rapport au poids total du catalyseur de type métal noble et du support de type oxyde mixte.

5 Conformément à la présente invention, les matériaux de départ peuvent être un ester 3-formylvalérate, un ester 4-formylvalérate, ou un de leurs mélanges. Les matériaux de départ sont chauffés à une température de 50 à 400°C, de préférence de 100 à 250°C, en présence du catalyseur de type métal noble supporté susmentionné. De cette façon, les matériaux de départ peuvent être  
10 convertis en un ester penténoate par déshydrocarbonylation. Les esters 3- et 4-formylvalérates peuvent être indépendamment un ester alkylque, de préférence un ester alkylque dont le radical alkyle a de 1 à 3 atomes de carbone. Des exemples de radicaux alkyle sont méthyle, éthyle, propyle et isopropyle. Des exemples représentatifs des esters 3- et 4-formylvalérates comprennent le 3-  
15 formylvalérate de méthyle et le 4-formylvalérate de méthyle.

La déshydrocarbonylation susmentionnée est de préférence mise en œuvre en présence d'un gaz oxygéné, tel que l'air ou l'oxygène. Par exemple, on peut introduire dans les réactifs 10 à 40 % en volume d'oxygène, dilués avec un gaz  
20 inerte. Le gaz inerte peut être l'azote, le dioxyde de carbone, l'hélium ou l'argon.

De plus, afin de minimiser l'excès d'oxydation et la génération de sous-produits, on ajoute de préférence aux matériaux de départ 0,01 à 10 % en poids d'eau, par rapport au poids total des esters formylvalérates. De plus, afin d'éviter l'hydrolyse  
25 des esters formylvalérates et des esters penténoates, on ajoute de préférence aux matériaux de départ des alcools tels que le méthanol, l'éthanol, le butanol ou le cyclohexanol. L'alcool est de préférence présent en une quantité de 30 à 90 % en poids par rapport au poids total des esters formylvalérates.

30 La vitesse spatiale horaire de liquide (VSHL) des esters formylvalérates peut être située dans la plage allant de 0,1 à 10 h<sup>-1</sup>, de préférence de 0,5 à 5 h<sup>-1</sup>.

La conversion et la sélectivité mentionnées dans la présente invention sont calculées conformément aux formules suivantes, dans lesquelles FV indique  
35 l'ester formylvalérate et PTE indique l'ester penténoate :

$$\text{Conversion (\% en moles)} = \frac{\text{Poids de FV dans la charge} - \text{poids de FV dans le produit}}{\text{Poids de FV dans la charge}} \times 100$$

$$\text{Sélectivité (\% en moles)} = \frac{\text{Poids de PTE dans le produit} \times \text{masse moléculaire du FV} / \text{masse moléculaire du PTE}}{\text{Moles de FV dans la charge} - \text{moles de FV dans le produit}} \times 100$$

$$\text{Rendement (\% en moles)} = \frac{\text{Poids de PTE dans le produit} \times \text{masse moléculaire du FV} / \text{masse moléculaire du PTE}}{\text{Moles de FV dans la charge}} \times 100$$

15 Les exemples suivants sont destinés à illustrer le procédé et les avantages de la présente invention plus complètement sans limiter son cadre, puisque de nombreuses modifications et variations apparaîtront de façon évidente à l'homme du métier.

#### 20 Exemple 1

On mélange 130 g d'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)<sub>3</sub>), 17,5 g de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>), et 500 ml d'eau déminéralisée. On ajoute lentement au mélange, au reflux à 100°C, 14 g de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), pour former une solution A.

On ajoute 20 g de silice (SiO<sub>2</sub>) à 120 ml d'eau déminéralisée puis on ajoute 20 g d'hydroxyde de potassium (KOH). On agite le mélange et on le chauffe pour former une solution B.

30 On ajoute la solution B à la solution A au reflux à 100°C. Puis on ajoute 230 g de solution à 85 % de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à une vitesse de 18,3 g/min et on agite le mélange à 100°C pendant 8 heures. On concentre la solution à 100°C, ce qui donne un produit blanc collant que l'on sèche ensuite dans un four à 120°C, ce qui donne un produit blanc solide. On fragmente ensuite le produit blanc solide pour former des particules ayant une taille de 30-40 mesh. On obtient ainsi un catalyseur acide/base solide Al<sub>5</sub>Si<sub>1</sub>Ca<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>P<sub>6</sub>K<sub>1</sub>O<sub>x</sub>.

On agite 20g du catalyseur acide/base solide obtenu et 30 ml de solution 0,05 M de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  (pH = 10) pendant 1 heure. Puis on sèche la solution sous pression réduite et on la calcine en présence d'air à 500°C pendant 6 heures, ce qui donne un solide jaune pâle, à savoir 1 % en poids de Pd /  $\text{Al}_5\text{Si}_1\text{Ca}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{P}_6\text{K}_1\text{O}_x$ , qui peut servir de catalyseur sélectif de déshydrocarbonylation.

On place 7 ml du catalyseur de déshydrocarbonylation obtenu dans un tube en acier inoxydable de 0,95 cm (3/8") pour former un réacteur à lit fixe. On mélange du formylvalérate de méthyle, du méthanol et de l'eau (rapport en poids 33/57/10) avec l'air puis on introduit le tout par la partie supérieure du réacteur dans le réacteur à une vitesse spatiale horaire de liquide (VSHL) de  $1 \text{ h}^{-1}$ . On ajuste à 180°C la température du lit fixe et on maintient le réacteur sous la pression atmosphérique. Une fois la réaction terminée, on laisse le produit réactionnel s'écouler hors du réacteur, on le refroidit et on le recueille. On analyse le produit liquide par chromatographie gazeuse, et les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1

Température réactionnelle	180
Composition de charge (% en poids)	
Ester formylvalérate	33
Méthanol	57
Eau	10
Rapport molaire oxygène/ester formylvalérate	2,5
Conversion d'ester formylvalérate (%)	92,55
Sélectivité en ester penténoate (%)	80,81

Exemple 2

On mélange 78 g d'hydroxyde d'aluminium, 19,8 g de nitrate de magnésium ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ), et 500 ml d'eau déminéralisée. On ajoute lentement au mélange, au reflux à 100°C, 16 g de dioxyde de titane, pour former une solution A.

On ajoute 20 g de silice à 120 ml d'eau déminéralisée puis on ajoute 20 g d'hydroxyde de potassium. On agite le mélange et on le chauffe pour former une solution B.

- 5 On ajoute la solution B à la solution A au reflux à 100°C. Puis on ajoute 192 g de solution à 85 % de  $H_3PO_4$  à une vitesse de 18,3 g/min et on agite le mélange à 100°C pendant 8 heures. On concentre la solution à 100°C, ce qui donne un produit blanc collant que l'on sèche ensuite dans un four à 120°C, ce qui donne un produit blanc solide. On fragmente ensuite le produit blanc solide pour former des
- 10 particules ayant une taille de 30-40 mesh. On obtient ainsi un catalyseur acide/base solide  $Al_3Si_1Mg_{0,4}Ti_{0,6}P_5K_1O_x$ .

- 15 On agite 20 g du catalyseur acide/base solide obtenu et 30 ml de solution 0,05 M de  $Pd(NH_3)_4Cl_2$  (pH = 10) pendant 1 heure. Puis on sèche la solution sous pression réduite et on la calcine en présence d'air à 500°C pendant 6 heures, ce qui donne un solide jaune pâle, à savoir 1 % en poids de Pd /  $Al_3Si_1Mg_{0,4}Ti_{0,6}P_5K_1O_x$ , qui peut servir de catalyseur sélectif de déshydrocarbonylation.

- 20 On place 7 ml du catalyseur de déshydrocarbonylation obtenu dans un tube en acier inoxydable de 0,95 cm (3/8") pour former un réacteur à lit fixe. On mélange du formylvalérate de méthyle, du méthanol et de l'eau (rapport en poids 33/57/10) avec l'air puis on introduit le tout par la partie supérieure du réacteur dans le réacteur à une vitesse spatiale horaire de liquide (VSHL) de  $1 h^{-1}$ . On ajuste à
- 25 180°C la température du lit fixe et on maintient le réacteur sous la pression atmosphérique. Une fois la réaction terminée, on laisse le produit réactionnel s'écouler hors du réacteur, on le refroidit et on le recueille. On analyse le produit liquide par chromatographie gazeuse, et les résultats sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2

Température réactionnelle	180
Composition de charge (% en poids)	
Ester formylvalérate	33
Méthanol	57
Eau	10
Rapport molaire oxygène/ester formylvalérate	2,0
Conversion d'ester formylvalérate (%)	90,76
Sélectivité en ester penténoate (%)	85,40

Exemples 3 à 7

5

On emploie les modes opératoires pour préparer le catalyseur comme décrit dans l'Exemple 1. On place 7 ml du catalyseur de déshydrocarbonylation obtenu dans un tube en acier inoxydable de 0,95 cm (3/8") pour former un réacteur à lit fixe. On mélange du formylvalérate de méthyle, du méthanol et de l'eau à divers rapports en poids avec l'air puis on introduit le tout par la partie supérieure du réacteur dans le réacteur à diverses vitesses spatiales horaires de liquide (VSHL). On ajuste à diverses valeurs la température du lit fixe et on maintient le réacteur sous la pression atmosphérique. Une fois la réaction terminée, on laisse le produit réactionnel s'écouler hors du réacteur, on le refroidit et on le recueille. On analyse le produit liquide par chromatographie gazeuse, et les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

10

15

Tableau 3

Exemple	3	4	5	6	7
Condition réactionnelle					
Température (°C)	140	160	180	180	180
VSHL (h <sup>-1</sup> )	1	1	1,5	2	1
Composition de charge (% en poids)					
FV	23	23	23	23	23
Méthanol	67	67	67	67	59
Eau	10	10	10	10	8
Rapport molaire oxygène/FV	4,8	4,8	3,2	2,4	1,7
Conversion de FV (%)	74,15	67,40	76,51	74,71	80,57
Sélectivité en ester penténoate (%)	64,62	38,60	77,94	85,13	92,24

5 FV = ester formylvalérate

#### Exemple 8

10 On emploie les modes opératoires pour préparer le catalyseur comme décrit dans l'Exemple 1. On place 50 ml du catalyseur de déshydrocarbonylation obtenu dans un tube en acier inoxydable de 2,54 cm (1") pour former un réacteur à lit fixe. On mélange du formylvalérate de méthyle, du méthanol et de l'eau (rapport en poids 33/59/8) avec l'air puis on introduit le tout par la partie supérieure du réacteur dans le réacteur à une vitesse spatiale horaire de liquide (VSHL) de 2 h<sup>-1</sup>. On ajuste à 15 180°C la température du lit fixe et on maintient le réacteur sous la pression atmosphérique. Une fois la réaction terminée, on laisse le produit réactionnel s'écouler hors du réacteur, on le refroidit et on le recueille. On analyse le produit liquide par chromatographie gazeuse, et les résultats sont présentés dans le Tableau 4.

20

Tableau 4

Température réactionnelle	180
Composition de charge (% en poids)	
Ester formylvalérate	33
Méthanol	59
Eau	8
Rapport molaire oxygène/ester formylvalérate	1,25
Conversion d'ester formylvalérate (%)	90,43
Sélectivité en ester penténoate (%)	98,95
Ester 4-penténoate	42
Ester 3-penténoate	46
Ester 2-penténoate et autres	12

5 A partir des résultats ci-dessus, on peut voir qu'au moyen du métal noble supporté sur un oxyde mixte spécifique servant de catalyseur selon la présente invention, la conversion de l'ester formylvalérate est élevée, la sélectivité en les esters 3- et 4-penténoates peut être augmentée, et la sélectivité en l'ester 2-penténoate peut être diminuée à moins de 20 %.

10 La description qui précède de modes de réalisation préférés de cette invention a été présentée à des fins d'illustration et de description. Des modifications ou variantes évidentes sont possibles à la lumière de l'enseignement ci-dessus. Les modes de réalisation ont été choisis et décrits pour apporter la meilleure illustration des principes de l'invention et de son application pratique de façon à  
15 permettre à l'homme du métier d'utiliser l'invention dans divers modes de réalisation et avec diverses modifications de façon à l'adapter à l'utilisation particulière envisagée. Toutes ces modifications et variations rentrent dans le cadre de la présente invention tel que déterminé par les revendications annexées interprétées conformément à l'ampleur selon laquelle elles sont honnêtement,  
20 légalement et équitablement intitulées.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour préparer un ester penténoate, caractérisé en ce qu'il comprend le chauffage d'un ester 3- ou 4-formylvalérate ou d'un mélange de tels esters à une température de 50 à 400°C en présence d'un catalyseur de type métal noble supporté,  
5 et en ce que le catalyseur de type métal noble est supporté sur un oxyde mixte  $(M^1)_a(M^2)_b(M^3)_cPdAl_eSiO_x$ , où  $M^1$  est un métal alcalin,  $M^2$  est un métal alcalino-terreux,  $M^3$  est un métal du Groupe IVB,  $a = 0,5$  à  $1,5$ ,  $b = 0,2$  à  $0,8$ ,  $c = 0,2$  à  $0,8$ ,  
10  $d = 2$  à  $8$ ,  $e = 3$  à  $10$ , et  $x$  est la valeur stœchiométrique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $M^1$  est Li, Na ou K.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $M^2$  est Be, Mg ou Ca.  
15
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $M^3$  est Ti, Zr ou Hf.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  $a = 0,7$  à  $1,3$ ,  $b = 0,4$  à  $0,7$ ,  $c = 0,4$  à  $0,7$ ,  $d = 4$  à  $7$ , et  $e = 4$  à  $8$ .  
20
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur de type métal noble contient un métal du Groupe VIII B.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le métal du Groupe VIII B est Pd, Pt, Rh ou Ru.  
25
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur de type métal noble est présent en une quantité de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total du catalyseur de type métal noble et de l'oxyde mixte.  
30
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le catalyseur de type métal noble est présent en une quantité de 0,1 à 5 % en poids par rapport au poids total du catalyseur de type métal noble et de l'oxyde mixte.
- 35 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à une température de 100 à 250°C.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en présence d'un gaz oxygéné.

5 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en présence d'air.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en présence d'oxygène.

10 14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les esters 3- et 4-formylvalérates sont indépendamment un ester alkylique ayant de 1 à 3 atomes de carbone.

15 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que du 3-formylvalérate de méthyle et/ou du 4-formylvalérate de méthyle sont utilisés en tant que matériau de départ.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ester formylvalérate a une VSHL de 0,1 à 10 h<sup>-1</sup>.

20

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'ester formylvalérate a une VSHL de 0,5 à 5 h<sup>-1</sup>.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2808524

N° d'enregistrement  
national

FA 587259  
FR 0005786

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, des parties pertinentes		
D,A	US 4 879 405 A (FRITZ NAEUMANN) 7 novembre 1989 (1989-11-07) * colonne 2, ligne 57 - colonne 6, ligne 29 * * colonne 6, ligne 34 - colonne 7, ligne 10 * * colonne 8, ligne 45 - colonne 9, ligne 20 * * colonne 11 - colonne 12; revendications * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)  C07C
D,A	US 4 879 406 A (FRANZ MERGER) 7 novembre 1989 (1989-11-07) * colonne 2, ligne 34 - ligne 54 * * colonne 3, ligne 11 - ligne 47 * * colonne 7 - colonne 8; revendications * -----	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 avril 2001		Kinzinger, J	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.98 (P04C14)