

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/012952 A1

(43) Date de la publication internationale
26 janvier 2017 (26.01.2017)

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 37/60 (2006.01) C07C 39/08 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/066644

(22) Date de dépôt international :
13 juillet 2016 (13.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1556807 17 juillet 2015 (17.07.2015) FR

(71) Déposant : RHODIA OPERATIONS [FR/FR]; 25, rue de
Clichy, 75009 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **NORMAND, Stéphanie**; 36 rue du Baron
Chaurand, 69230 Saint-Genis-Laval (FR). **GAREL,
Laurent**; 16, rue des Tuiliers, 69003 Lyon (FR). **BOC-
QUENET, Gérald**; 10, rue du Verger, 69360 Communay
(FR).

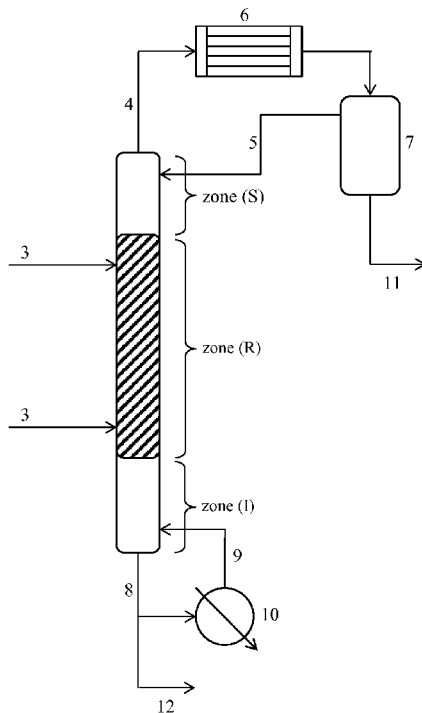
(74) Mandataire : **MENVILLE, Laure**; Rhodia Operations,
Intellectual Assets Management, 85 rue des Frères Perret,
RICL, BP 62, 69192 Saint-Fons (FR).

(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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR THE HYDROXYLATION OF A PHENOLIC SUBSTRATE

(54) Titre : PROCÉDE D'HYDROXYLATION D'UN SUBSTRAT PHENOLIQUE



(57) Abstract : The invention relates to a method for the catalytic hydroxylation of a phenolic substrate, by hydrogen peroxide, into at least one dihydroxylated product, especially phenol into hydroquinone (HQ) and pyrocatechol (PC), characterised in that water is removed throughout all or part of said hydroxylation reaction.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'hydroxylation catalytique d'un substrat phénolique par le peroxyde d'hydrogène en produit(s) di-hydroxylé(s), notamment du phénol en hydroquinone (HQ) et pyrocatechol (PC), caractérisé en ce qu'il est procédé à une élimination de l'eau durant tout ou partie de ladite réaction d'hydroxylation.

FIGURE 1

WO 2017/012952 A1



MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

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).

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

Publiée :

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

PROCEDE D'HYDROXYLATION D'UN SUBSTRAT PHENOLIQUE

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un nouveau procédé d'hydroxylation de phénols et
5 d'éthers de phénol par le peroxyde d'hydrogène.

ETAT DE LA TECHNIQUE

La réaction d'hydroxylation du phénol conduit à l'obtention de deux isomères à
savoir le 1,4-dihydroxybenzène ou hydroquinone (HQ) et le 1,2-dihydroxybenzène ou
10 pyrocatechol (PC) qui sont des composés à fort potentiel industriel.

L'hydroquinone est un produit utilisé dans de nombreux domaines d'application
en tant qu'inhibiteur de polymérisation, antioxydant dans les élastomères ou comme
intermédiaire de synthèse. Un autre domaine d'application est la photographie.

Le pyrocatechol est quant à lui un produit largement utilisé notamment comme
15 inhibiteur de polymérisation ou antioxydant dans les élastomères, oléfines, polyoléfines ou
polyuréthanes ou comme agent tannant.

Compte-tenu de ce large champ d'exploitation, il est nécessaire de produire ces
produits à une échelle industrielle et de disposer de procédés de fabrication optimisés.

Classiquement, l'hydroquinone et le pyrocatechol sont produits par hydroxylation
20 du phénol par le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un catalyseur acide, acide protonique
fort ou bien un catalyseur solide à propriétés acides comme par exemple la zéolithe TS-1.

Ainsi, le document FR 2 071 464, propose d'effectuer cette hydroxylation par le
peroxyde d'hydrogène, en présence d'un acide protique fort tel que par exemple, l'acide
sulfurique, l'acide chlorosulfurique, l'acide perchlorique, les acides sulfoniques comme par
25 exemple l'acide méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique, toluènesulfonique, ou
phénolsulfonique.

Cette réaction d'hydroxylation du phénol est généralement conduite dans un
dispositif de mélange, tel que réacteur agité ou cascade de réacteurs agités.

Toutefois, ces modes de préparation conventionnels demandent à être optimisés en
30 termes de productivité, d'efficacité énergétique et de rendement.

D'autre part, la réaction d'hydroxylation d'un substrat phénolique produit
simultanément, en général, un produit hydroxylé en para du groupement fonctionnel hydroxy
ou alkoxy et un produit hydroxylé en ortho du groupement fonctionnel hydroxy ou alkoxy. Par
exemple, l'hydroxylation du phénol coproduit généralement de l'hydroquinone et du

pyrocatechol. La production en combinaison de ces produits doit de préférence être optimisée pour améliorer le rendement de chaque produit mais aussi pour modifier et adapter leurs proportions, car la demande sur le marché de ces produits peut varier de façon indépendante.

Le document JP 2002-322108 propose un procédé de préparation d'alkylcatéchol par hydroxylation d'alkylphénols par le peroxyde d'hydrogène, qui présenterait l'avantage de produire peu de sous-produits. Ce procédé n'est toutefois mis en œuvre que sur des substrats phénoliques alkyl-substitués en para, tel que le p-tert-butylphénol. De même, le document EP 1 481 730 décrit une hydroxylation du 2,3,6-triméthylphénol, qui est totalement substitué en ortho. De ce fait, le problème d'orientation en ortho ou en para de l'hydroxylation ne se pose pas.

La présente invention a précisément pour objet de répondre à ce besoin.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Ainsi et contre toute attente, les inventeurs ont constaté qu'il est possible d'accroître significativement la cinétique de cette réaction d'hydroxylation et de modifier le ratio de produits ortho-hydroxylés / produits para-hydroxylés sous réserve de réaliser celle-ci dans des conditions particulières. L'expression « produit ortho-hydroxylé » désigne un produit hydroxylé en ortho du groupement fonctionnel hydroxy ou alkoxy, tandis que l'expression « produit para-hydroxylé » désigne un produit hydroxylé en para du groupement fonctionnel hydroxy ou alkoxy.

Plus précisément, la présente invention vise à titre principal un procédé d'hydroxylation catalytique d'un substrat phénolique par le peroxyde d'hydrogène en produit(s) di-hydroxylé(s), notamment du phénol en hydroquinone (HQ) et pyrocatechol (PC), caractérisé en ce qu'il est procédé à une élimination de l'eau durant tout ou partie de ladite réaction d'hydroxylation.

Selon un mode de réalisation avantageux, l'élimination d'eau est réalisée simultanément à la réaction d'hydroxylation, et de préférence tout au long de la réaction d'hydroxylation.

Avantageusement, l'élimination de l'eau est donc réalisée en continu.

Le procédé selon l'invention dérive tout particulièrement de la constatation inattendue par les inventeurs d'un effet inhibiteur de l'eau sur la cinétique de la réaction d'hydroxylation.

Or, cette eau est présente dans le milieu d'hydroxylation à plusieurs titres.

Tout d'abord, le peroxyde d'hydrogène est mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse, généralement à 30% en poids, voire jusqu'à plus de 70% en poids.

En outre, la réaction d'hydroxylation conduit à la génération d'une mole d'eau par mole de diphénol produite.

5 Enfin, des réactions secondaires indésirables, telles que l'oxydation des produits pyrocatechol et hydroquinone, conduisent également à la génération de molécules d'eau.

Les inventeurs ont constaté que l'élimination de l'eau de préférence en mode continu durant la réaction d'hydroxylation, permet d'accélérer l'hydroxylation et donc d'accroître la productivité du procédé correspondant.

10 De plus, les inventeurs ont constaté que l'élimination de l'eau durant la réaction d'hydroxylation avait un effet sur le ratio de produits ortho-hydroxylés / produits para-hydroxylés.

Cette élimination d'eau peut être effectuée selon différents modes de réalisation.

15 Selon une première variante, l'eau est éliminée par adsorption via un matériau hydrophile. Comme détaillé ci-après, cette adsorption peut être réalisée soit par introduction directe du matériau adsorbant au sein du réacteur dans lequel est conduite la réaction d'hydroxylation, soit par circulation en boucle du milieu réactionnel au sein d'un dispositif distinct du réacteur et chargé en un tel matériau adsorbant.

20 Selon une seconde variante, cette élimination peut être réalisée par vaporisation de l'eau liquide présente dans le milieu réactionnel. Cette vaporisation peut être réalisée par chauffage de tout ou partie du milieu liquide constituant le milieu réactionnel et/ou sous pression réduite de celui-ci.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé d'hydroxylation catalytique selon l'invention est réalisé par distillation catalytique (également nommée distillation réactive).

25 La distillation réactive est une technique connue pour permettre la réalisation simultanée des deux étapes clés d'un procédé de synthèse, à savoir la réaction chimique proprement dite et la séparation physique des produits dans un unique dispositif, à savoir une colonne à distiller.

30 Dans le cadre de l'invention, la distillation réactive est réalisée avec au moins une, et de préférence une unique colonne à distiller, avantageusement à plateaux ou à garnissage, et de préférence à garnissage, cette colonne étant équipée en sommet d'un condenseur et à la base d'un bouilleur. Ces condenseurs et bouilleurs peuvent faire partie intégrante de la colonne. Lorsqu'ils sont externes à la colonne, comme représenté en figure 1, l'ensemble qu'ils

constituent avec la colonne sera encore dénommé au sens de l'invention unité de distillation catalytique.

La figure 1 rend compte d'une illustration d'une unité de distillation convenant à l'invention.

5 La colonne de distillation est mise en œuvre sous une forme verticale. Elle peut être définie comme étant composée d'au moins :

- une zone réactionnelle (R) pourvue notamment d'au moins un moyen d'alimentation (3) en produits de départ de la réaction d'hydroxylation ;

- une zone supérieure (S), en sommet de la zone réactionnelle et reliée, directement ou non, à un condenseur (6) ; et

- une zone inférieure (I), à la base de la zone réactionnelle et reliée, directement ou non, à un bouilleur (10).

La zone (R) de distillation est plus particulièrement dédiée à la réaction et comprend au moins un plateau de distillation ou un garnissage.

15 La zone (S) de distillation est plus particulièrement dédiée à la récupération d'un mélange vapeur composé pour l'essentiel d'eau et du substrat phénolique, et à l'évacuation de celui-ci vers le condenseur (6).

Le condenseur permet la formation d'un distillat eau/substrat phénolique par liquéfaction du mélange vapeur eau/substrat phénolique et rend possible, par traitement consécutif de ce distillat, d'en éliminer l'eau préalablement à la réinjection du distillat ainsi purifié, par reflux en tête de colonne.

25 La zone inférieure (I) de distillation est plus particulièrement dédiée à l'alimentation du bouilleur en milieu réactionnel et à l'alimentation de l'aval du procédé avec les produits d'hydroxylation du substrat phénolique, par exemple l'hydroquinone et le pyrocatechol dans le cas du phénol.

Le bouilleur a pour vocation de vaporiser tout ou partie du milieu réactionnel et de réalimenter le pied de colonne en milieu réactionnel sous forme totalement ou partiellement vaporisée.

30 Ce mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention s'avère avantageux à plusieurs titres.

Tout d'abord, il permet de procéder tout au long de la réaction, et donc en mode continu, à un appauvrissement du milieu réactionnel en eau.

La réalisation simultanée de la réaction chimique et de la séparation des produits représente d'un point de vue économique un gain significatif en termes d'investissement, de

coûts de fonctionnement et de flexibilité du ratio de produits ortho-hydroxylés / produits para-hydroxylés.

Au regard de l'augmentation de la cinétique de réaction, le temps de réaction est réduit avec un bénéfice immédiat sur la formation des sous-produits indésirables de type goudron. En effet, lors de l'hydroxylation du phénol par de l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur de type acide fort, on obtient de l'hydroquinone (HQ), du pyrocatechol (PC), de l'eau mais également différents composés de masse moléculaire élevée, appelés « goudrons » ou « lourds ». Plus précisément, ces goudrons dérivent pour l'essentiel de l'oxydation secondaire d'une partie du pyrocatechol et de l'hydroquinone par le peroxyde d'hydrogène. Or, dans le cas d'un procédé selon l'invention, la formation de ces goudrons est avantageusement plus limitée car le temps de contact des produits d'hydroxylation avec les autres réactifs est réduit.

La technologie de distillation réactive est également intéressante dans la mesure où elle est compatible avec une mise en œuvre sous faible pression qui rend avantageusement possible un abaissement de la température de réaction.

Enfin, elle est compatible avec une catalyse homogène mais également hétérogène de l'hydroxylation.

Plus précisément, un procédé selon l'invention mettant en œuvre une distillation réactive peut comprendre au moins les étapes consistant à :

- mettre en contact au moins un substrat phénolique, de l'hydroxyde d'hydrogène, de préférence sous la forme d'une solution aqueuse, et au moins un catalyseur d'hydroxylation au niveau d'une colonne de distillation réactive qui comprend au moins :

a) une zone réactionnelle, avantageusement pourvue de plateaux de distillation ou de préférence d'un garnissage,

b) une zone supérieure disposée en sommet de ladite zone réactionnelle, équipée en sortie d'un condenseur et d'une conduite d'alimentation en reflux, et

c) une zone inférieure, disposée à la base de ladite zone réactionnelle, reliée à un bouilleur ;

- imposer à la colonne de distillation des conditions thermiques et de pression propices à la réalisation de ladite hydroxylation et l'accumulation en zone supérieure, d'une phase vapeur contenant au moins l'eau et ledit substrat phénolique ;

- récupérer en sortie du condenseur un distillat formé par liquéfaction de la phase vapeur eau/substrat phénolique ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'eau est éliminée dudit distillat et en ce que le distillat concentré en substrat phénolique ainsi obtenu est réalimenté à reflux dans ladite colonne, et en particulier en zone supérieure de ladite colonne.

5 DEFINITION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans l'exposé qui suit, l'expression « compris entre ... et ... » doit être comprise comme incluant les bornes citées.

Substrat phénolique

Le procédé de l'invention est bien adapté à l'hydroxylation du phénol ou d'un
10 éther de phénol, mais également aux phénols ou éthers de phénols substitués.

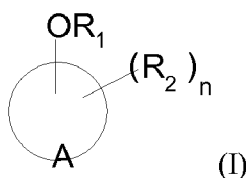
Comme signifié précédemment, le terme « substrat phénolique » ou « composé phénolique » peut être utilisé dans le présent texte, pour désigner indifféremment le phénol, et les phénols ou éthers de phénol substitués.

Par « phénol ou éther de phénol substitué », on entend un phénol ou un éther de
15 phénol dont l'un des atomes d'hydrogène du cycle aromatique est remplacé par un ou plusieurs substituants.

Généralement, par plusieurs substituants, on définit moins de quatre substituants par noyau aromatique.

N'importe quel substituant peut être présent dans la mesure où il n'interfère pas
20 dans la réaction de l'invention.

Ainsi, le procédé de l'invention est bien adapté pour s'appliquer aux substrats phénoliques de formule générale (I) :



dans laquelle :

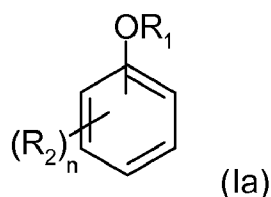
- 25
- A symbolise un cycle benzénique ou naphthalénique ;
 - R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle ou aralkyle ;
 - R₂ représente un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs substituants, identiques ou différents ;
 - n, nombre de substituants par cycle aromatique, est un nombre inférieur ou égal à 4.

30 Dans la formule (I), le groupe OR₁ est un groupe éther dès lors que R₁ est différent d'un atome d'hydrogène.

Le nombre de substituants par cycle aromatique est variable et généralement inférieur ou égal à 4, de préférence égal à 0, 1, 2 ou 3.

Des exemples préférés de substituants sont donnés pour la formule (Ia).

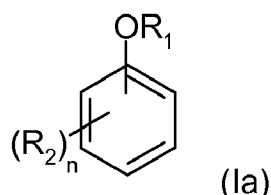
Ainsi, le procédé de l'invention est bien adapté aux substrats phénoliques
 5 répondant à la formule (I) dans laquelle A représente un cycle benzénique et qui est représenté plus particulièrement par la formule générale (Ia) :



dans laquelle :

- n est un nombre de 0 à 4, de préférence égal à 0, 1 ou 2 ;
- 10 - R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle ou aralkyle ;
- R₂, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, un groupe alkoxy, un groupe hydroxyle, un atome d'halogène, un groupe halogéno- ou perhalogéno-alkyle.

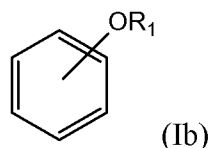
Le procédé de l'invention peut s'appliquer aux substrats répondant à la formule (Ia) dans laquelle n est égal à 0. Selon un mode de réalisation, le substrat phénolique est
 15 représenté par la formule générale (Ia) :



dans laquelle :

- n vaut 0 ;
- R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle ou aralkyle.

20 Le substrat phénolique peut ainsi être représenté par la formule générale (Ib)

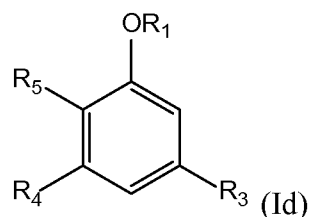
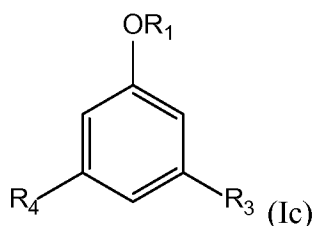


dans laquelle R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle ou aralkyle.

25 Selon un mode de réalisation, le substrat phénolique selon l'invention est un substrat phénolique dont la position en para est libre et au moins une des positions en ortho est

libre. Il peut s'agir un composé phénolique au sens de l'invention ayant la position en para et les deux positions en ortho libres, ou un composé phénolique au sens de l'invention ayant la position en para et une seule position en ortho libres.

Ainsi, le substrat phénolique peut être représenté par la formule générale (Ic) ou la
5 formule générale (Id)



dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle ou aralkyle ;
- 10 - R₃, R₄ et R₅ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe alkoxy, un groupe hydroxyle, un atome d'halogène, un groupe halogéno- ou perhalogéno-alkyle.

Le procédé de l'invention s'applique préférentiellement aux substrats répondant à la formule (Ia) dans laquelle n est égal à 0 ou 1 ; R₁ représente un atome d'hydrogène ou un
15 groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; R₂ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Dans les formules (I) et (Ia), on entend par « alkyle », une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire ou ramifiée en C₁-C₁₅, de préférence en C₁-C₁₀. Des exemples de groupes alkyle préférés sont notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, t-
20 butyle.

Par « alkoxy », on entend un groupe alkyl-O- dans lequel le terme alkyle a la signification donnée ci-dessus. Des exemples préférés de groupes alkoxy sont les groupes méthoxy ou éthoxy.

Par « cycloalkyle », on entend un groupe hydrocarboné cyclique, monocyclique en
25 C₃-C₈, de préférence, un groupe cyclopentyle ou cyclohexyle.

Par « aryle », on entend un groupe mono- ou polycyclique aromatique, de préférence, mono- ou bicyclique en C₆-C₂₀, de préférence, phényle ou naphthyle. Lorsque le groupe est polycyclique c'est-à-dire qu'il comprend plus d'un noyau cyclique, les noyaux cycliques peuvent être condensés deux à deux ou rattachés deux à deux par des liaisons σ . Des
30 exemples de groupes (C₆-C₁₈)aryle sont notamment phényle et naphthyle.

Par « aralkyle », on entend un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié porteur d'un cycle aromatique monocyclique en C₇-C₁₂, de préférence, benzyle, la chaîne aliphatique comprenant 1 ou 2 atomes de carbone

5 Par « groupe halogénoalkyle », on entend un groupe alkyle tel que précédemment défini dont l'un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome d'halogène, de préférence un atome de fluor.

Par « groupe perhalogénoalkyle », on entend un groupe alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone et de 3 à 21 atomes d'halogène, de préférence de fluor, et plus particulièrement le groupe trifluorométhyle.

10 Par « atome d'halogène », on entend le fluor, le chlore et le brome.

A titre illustratif de substrats phénoliques de formule (I) susceptibles d'être mis en œuvre dans le procédé de l'invention, on peut mentionner plus particulièrement :

15 - ceux répondant à la formule (I) dans laquelle n est égal à 0, tels que le phénol, l'anisole ou le phénétole ;

- ceux répondant à la formule (I) dans laquelle n est égal à 1, tels que l'o-crésol, le m-crésol, le p-crésol, le 2-éthylphénol, le 3-éthylphénol, le 2-propylphénol, le 2-sec-butylphénol, le 2-tert-butylphénol, le 3-tert-butylphénol, le 4-tert-butylphénol, le 2-méthoxyphénol, le 3-méthoxyphénol, le 4-méthoxyphénol, le 2-éthoxyphénol, le salicylate de méthyle, le 2-chlorophénol, le 3-chlorophénol ou le 4-chlorophénol ;

20 - ceux répondant à la formule (I) dans laquelle n est égal à 2, tels que le 2,3-diméthylphénol, le 2,5-diméthylphénol, le 2,6-diméthylphénol, le 3,5-diméthylphénol, le 2,3-dichlorophénol, le 2,5-dichlorophénol, le 2,6-dichlorophénol, le 3,5-dichlorophénol, le 2,6-ditert-butylphénol, le 3,5-ditert-butylphénol ;

25 - ceux répondant à la formule (I) dans laquelle n est égal à 3, tels que le 2,3,5-triméthylphénol, le 2,3,6-triméthylphénol, le 2,3,5-trichlorophénol ou le 2,3,6-trichlorophénol ;

- ceux répondant à la formule (I) dans laquelle A représente un cycle naphthalénique, tels que le 1-hydroxynaphtalène.

30 Le substrat phénolique peut notamment être choisi dans le groupe consistant en le phénol, l'anisole, le phénétole, l'o-crésol, le m-crésol, le 2-éthylphénol, le 3-éthylphénol, le 2-propylphénol, le 2-sec-butylphénol, le 2-tert-butylphénol, le 3-tert-butylphénol, le 2-méthoxyphénol, le 3-méthoxyphénol, le 2-éthoxyphénol, le salicylate de méthyle, le 2-chlorophénol, le 3-chlorophénol, le 2,3-diméthylphénol, le 2,5-diméthylphénol,

le 3,5-diméthylphénol, le 2,3-dichlorophénol, le 2,5-dichlorophénol, le 3,5-dichlorophénol, le 3,5-ditert-butylphénol, le 2,3,5-triméthylphénol, le 2,3,5-trichlorophénol, et le 1-hydroxynaphtalène ; plus préférentiellement dans le groupe consistant en le phénol, l'anisole, le phénétole, l'o-crésol, le m-crésol, le 2-tert-butylphénol, le 3-tert-butylphénol, le 2-méthoxyphénol et le 2-éthoxyphénol.

Parmi les substrats phénoliques précités, on met en œuvre préférentiellement le phénol, l'o-crésol, le m-crésol, le p-crésol, l'anisole, le phénétole, le 2-méthoxyphénol (le gaïacol) ou le 2-éthoxyphénol (le guétol), et plus préférentiellement le phénol, l'anisole, le phénétole, le 2-méthoxyphénol (le gaïacol) ou le 2-éthoxyphénol (le guétol).

Le présent procédé convient tout particulièrement bien à la préparation d'hydroquinone et de pyrocatechol à partir du phénol.

Conformément au procédé de l'invention, on fait réagir le composé phénolique avec le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur et éventuellement d'un co-catalyseur.

Avantageusement, le substrat phénolique et la solution de peroxyde d'hydrogène sont introduits sous la forme d'un mélange et de manière séparée au catalyseur.

Catalyseur

Deux types de catalyseur peuvent être utilisés, soit un catalyseur homogène soit un catalyseur hétérogène. Le catalyseur homogène est dans le même état physique que le mélange réactionnel et le catalyseur hétérogène est dans un état physique différent de ceux du mélange.

Dans le cas d'un catalyseur homogène qui se mélange donc avec le mélange réactionnel, une étape supplémentaire est alors nécessaire pour récupérer le catalyseur ou pour purifier les produits du catalyseur. Cette étape additionnelle augmente le coût d'investissement et d'opération.

En revanche, le catalyseur hétérogène a pour avantage de ne pas se mélanger avec le milieu réactionnel, et donc de ne pas requérir une telle étape. Il est à l'inverse nécessaire de considérer un mode d'immobilisation de ce catalyseur dans la zone réactionnelle ou en aval de ladite zone.

a) Catalyseur homogène

Un catalyseur homogène peut être pour sa part avantageusement introduit, conjointement ou non aux autres réactifs, et plus particulièrement au niveau de la zone réactionnelle.

Avantageusement, il s'agit d'un acide fort.

5 Par acide fort, on désigne dans la présente invention, un acide présentant un pKa dans l'eau inférieur à - 0,1 et, de préférence, inférieur à - 1,0.

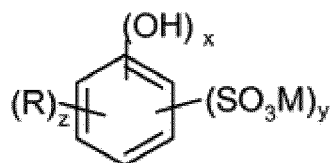
Le pKa est défini comme la constante de dissociation ionique du couple acide/base, lorsque l'eau est utilisée comme solvant. Parmi les acides répondant à cette définition, il est préférable d'utiliser ceux qui sont stables vis-à-vis de l'oxydation par le
10 peroxyde d'hydrogène.

On peut citer plus particulièrement les oxyacides halogénés ou non tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide pyrosulfurique, l'acide perchlorique, les acides sulfoniques aliphatiques ou aromatiques tels que par exemple, l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide benzènesulfonique, l'acide bis-trifluorométhanesulfonimide,
15 les acides toluènesulfoniques, les acides naphthalènesulfoniques, les acides benzènedisulfoniques, les acides naphthalènedisulfoniques, les acides halogénosulfoniques tels que l'acide fluorosulfonique, l'acide chlorosulfonique ou l'acide trifluorométhanesulfonique.

Parmi les acides précités, on utilise de préférence l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, l'acide méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique, toluènesulfonique,
20 phénolsulfonique ou l'acide bis-trifluorométhanesulfonimide.

Selon une variante du procédé de l'invention, il est possible d'utiliser comme acide protonique fort, un acide hydroxyaromatique sulfonique tel que décrit dans WO 2009/150125.

Comme exemples préférés d'acides hydroxyaromatiques sulfoniques mis en œuvre préférentiellement dans le procédé de l'invention, on peut mentionner les acides répondant à la formule suivante :



(II)

dans laquelle :

- x est égal à 1, 2 ou 3, de préférence 1 ou 2 ;
- 30 - y est égal à 1 ou 2 ;
- z est un nombre de 0 à 4, de préférence égal à 0, 1 ou 2 ;

- M représente un atome d'hydrogène, le sodium ou le potassium ;
- R représente un groupe alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe carboxylique.

Parmi les acides convenant au procédé de l'invention, on peut citer plus particulièrement les acides hydroxybenzènesulfoniques, les acides hydroxybenzoïques sulfonés, les acides hydroxybenzènedisulfoniques, les acides dihydroxybenzènedisulfoniques, les acides hydroxytoluènesulfoniques, les acides hydroxynaphtalènesulfoniques, les acides hydroxynaphtalènedisulfoniques et leurs mélanges.

Parmi les acides hydroxybenzènesulfoniques, on utilisera de préférence l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique, l'acide 2-hydroxybenzènesulfonique, l'acide 5-sulfosalicylique ou leurs mélanges.

Comme exemples préférés d'acides dihydroxybenzènesulfoniques mis en œuvre, on peut citer les acides sulfoniques résultant de la sulfonation de l'hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène), du pyrocatechol (1,2-dihydroxybenzène), et de la résorcine (1,3-dihydroxybenzène).

Les acides dihydroxybenzènedisulfoniques préférés sont l'acide 5,6-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonique, l'acide 4,6-dihydroxy-1,3-benzène-disulfonique et l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-benzènedisulfonique.

Les acides hydroxyaromatiques sulfoniques sont disponibles sous forme solide, liquide ou en solution aqueuse dont la concentration peut varier entre 5 % et 95 % en poids, de préférence entre 50 % et 70 % en poids.

Selon une autre variante du procédé de l'invention, il est possible d'utiliser un mélange d'au moins deux acides protoniques forts, tel que décrit dans WO 2010/115784.

Le mélange comprend deux acides (A) et (B) ayant respectivement des pKa spécifiques : l'acide (B) étant beaucoup plus fort que l'acide (A).

Le mélange peut comprendre :

- un acide fort (A) présentant un pKa (S) supérieur ou égal à celui de l'acide sulfurique et un ΔpK_a (S) par rapport à l'acide sulfurique inférieur ou égal à 4 et supérieur ou égal à 0 ; et
- un autre acide (B) choisi parmi les superacides.

L'acide (A) présente un pKa (S) supérieur ou égal à celui de l'acide sulfurique : (S) représentant le solvant organique qui est le nitrobenzène.

L'acide (B) est un superacide défini comme présentant un pKa (S) inférieur à celui de l'acide sulfurique.

Le pKa (S) est défini comme la constante de dissociation ionique du couple acide/base dans un solvant (S).

On définit le pKa des acides par référence à une mesure de potentiométrie effectuée dans un solvant qui est le nitrobenzène (S) et dont le protocole de mesure est exposé
5 avant les exemples de WO 2010/115784.

Les acides intervenant dans ledit mélange sont définis par une différence de pKa, ΔpK_a , qui correspond pour un même solvant, à la différence entre le pKa de l'acide choisi et le pKa de l'acide sulfurique.

L'acide (A) mis en œuvre présente un ΔpK_a (S) par rapport à l'acide sulfurique
10 inférieur ou égal à 4 et supérieur ou égal à 0. Encore plus préférentiellement, l'acide (A) a un ΔpK_a (S) par rapport à l'acide sulfurique inférieur ou égal à 3 et supérieur ou égal à 0.

Comme exemples d'acides (A), on peut citer notamment l'acide sulfurique, les acides sulfoniques aliphatiques ou aromatiques tels que par exemple l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide benzènesulfonique, les acides
15 toluènesulfoniques et les acides naphthalènesulfoniques.

Une autre classe d'acides (A) sont les acides hydroxybenzènesulfoniques, les acides hydroxybenzoïques sulfonés, les acides hydroxybenzènedisulfoniques, les acides dihydroxybenzène-disulfoniques, les acides hydroxytoluènesulfoniques, les acides hydroxynaphthalènesulfoniques, les acides hydroxynaphthalènedisulfoniques et leurs mélanges.

Parmi les acides précités, les acides préférés sont l'acide
20 4-hydroxybenzènesulfonique, l'acide 2-hydroxybenzènesulfonique, l'acide 5-sulfosalicylique, les acides sulfoniques résultant de la sulfonation de l'hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène), du pyrocatechol (1,2-dihydroxybenzène), et de la résorcine (1,3-dihydroxybenzène), l'acide 5,6-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonique, l'acide 4,6-dihydroxy-1,3-benzènedisulfonique,
25 l'acide 2,5-dihydroxy-1,4-benzènedisulfonique.

Comme autres exemples d'acides, on peut citer notamment les acides perhalogénoacétiques tels que l'acide trichloroacétique et l'acide trifluoroacétique.

Pour ce qui est du deuxième composant (B) du mélange d'acides, il s'agit d'un superacide c'est-à-dire un acide présentant un pKa (S) inférieur à celui de l'acide sulfurique et
30 qui présente donc un ΔpK_a négatif.

La borne inférieure n'est pas critique mais généralement le ΔpK_a dans le nitrobenzène est supérieur ou égal à - 12.

Les superacides choisis préférentiellement présentent un ΔpK_a inférieur ou égal à - 0,1 et de préférence supérieur ou égal à - 8.

On peut citer comme exemples de superacides (B), l'acide perchlorique, les acides halogénosulfoniques tels que l'acide fluorosulfonique, l'acide chlorosulfonique, les acides perhalogénoalcanesulfoniques, de préférence l'acide trifluorométhanesulfonique.

Egalement comme superacides (B), on peut mentionner entre autres, l'acide trifluorométhanesulfonique et l'acide bis-trifluorométhanesulfonimide.

Comme couples d'acides (A) et (B) choisis préférentiellement, on peut mentionner l'acide perchlorique et l'acide sulfurique, l'acide perchlorique et l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique et l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique, l'acide bis-trifluorométhanesulfonimide et l'acide 4-hydroxybenzènesulfonique. La proportion dans le mélange des différents acides peut varier largement. Ainsi, on peut mettre en œuvre des mélanges comprenant :

- de 60 % à 95 %, de préférence de 80 % à 95 % en moles d'un acide (A) ;
- de 5 % à 40 %, de préférence de 5 % à 20 % en moles d'un acide (B). Chaque pourcentage d'acide exprime le rapport (exprimé en %) entre le nombre de moles de l'acide considéré et le nombre de moles de la somme des deux acides (A) et (B).

Les acides susceptibles d'être mis en œuvre dans le mélange sont disponibles dans le commerce sous forme solide, liquide ou en solution aqueuse dont la concentration peut varier entre 5 % et 95 % en poids, de préférence entre 50 % et 70 % en poids.

Ainsi, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé met en œuvre à titre de catalyseur, un acide protonique fort présentant un pKa dans l'eau inférieur à - 0,1 et, de préférence inférieur à - 1,0, ou un mélange d'acides protoniques.

Avantageusement, le catalyseur acide est l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, l'acide méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique, toluènesulfonique, phénolsulfonique, bis-trifluorométhanesulfonimide, ou un mélange d'acide perchlorique et d'acide sulfurique, d'acide perchlorique et d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique, d'acide trifluorométhanesulfonique et d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique, ou d'acide bis-trifluorométhanesulfonimide et d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique.

L'acide protonique fort ou le mélange d'acides peut être mis en œuvre dans le procédé de l'invention, en une quantité exprimée par le rapport du nombre d'équivalents de protons au nombre de moles de substrat phénolique qui varie avantageusement entre 0,002 % et 0,15 %. Ainsi, ledit rapport molaire est choisi de préférence entre 0,01 % et 0,07 %.

b) Catalyseur hétérogène

A titre représentatif des catalyseurs hétérogènes convenant à l'invention peuvent notamment être citées les zéolithes de type titano-silicalite, telles que les zéolithes commerciales TS-1 et TS-2.

5 Dans la variante de procédé selon l'invention, conduisant la réaction d'hydroxylation par distillation réactive, ce catalyseur peut être notamment mis en œuvre sous une forme immobilisée au niveau d'un matériau intégré dans la colonne, tel que par exemple un matériau de garnissage ou un plateau.

Ainsi, des résines échangeuses d'ions, directement chargées en ions acides, peuvent également être utilisées comme catalyseurs de la réaction de la présente invention, et plus particulièrement des résines cationiques fortes. Parmi ces résines cationiques fortes, les
10 résines de type sulfonique conviennent à cette utilisation, avec par exemple comme produits commerciaux les résines Amberlyst 15, Dowex 650C ou Nafion.

c) Co-catalyseur

15 Selon une variante particulière du procédé de l'invention, on conduit l'hydroxylation du substrat phénolique, en présence d'un co-catalyseur qui est un composé cétonique et plus particulièrement répondant à la formule (III) :



dans laquelle :

20 - R_a et R_b , identiques ou différents, représentent des groupes hydrocarbonés ayant de 1 à 30 atomes de carbone ou forment ensemble un groupe divalent, éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou groupes fonctionnels stables dans les conditions de la réaction ;

25 - X représente un lien covalent, un groupe -CO-, un groupe -CHOH ou un groupe -(R)_n, R représentant un groupe alkylène ayant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et n est un nombre entier choisi entre 1 et 16.

Dans la formule (III), R_a et R_b représentent plus particulièrement :

- des groupes alkyles linéaires ou ramifiés ;
- des groupes alcényles linéaires ou ramifiés ;
- 30 - des groupes cycloalkyle ou cycloalcényle comportant de 4 à 6 atomes de carbone ;
- des groupes aryle mono- ou polycycliques ; dans ce dernier cas, les cycles formant entre eux un système ortho- ou ortho- et péricondensé ou étant liés entre eux par un lien valentiel ;
- des groupes arylalkyle ou arylalcényle ;

- R_a et R_b peuvent former ensemble un groupe alkylène ou alcénylène comportant de 3 à 5 atomes de carbone, éventuellement substitué par un groupe alkyle à faible condensation en carbone ou par un groupe cycloalkyle ou cycloalcényle ayant 4 à 6 atomes de carbone ; 2 à 4 des atomes de carbone des groupes alkylène ou alcénylène pouvant faire partie d'un ou deux cycles benzéniques éventuellement substitués par 1 à 4 groupes hydroxyle et/ou alkyle et/ou alkoxy à faible condensation en carbone.

Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par « groupe alkyle de faible condensation en carbone », un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant généralement de 1 à 4 atomes de carbone.

Les groupes hydrocarbonés précités peuvent être substitués par 1 ou plusieurs, de préférence 1 à 4, groupes alkyles de faible condensation en carbone ou groupes fonctionnels tels que les groupes hydroxyle, alkoxy à faible condensation en carbone, hydroxycarbonyle, alkyloxy-carbonyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone dans le groupe alkyle, un groupe nitrile, sulfonique, nitro ou par un ou plusieurs atomes d'halogènes, et notamment de chlore et de brome.

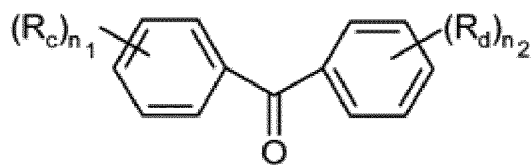
De préférence, R_a et R_b représentent plus particulièrement :

- des groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 10 atomes de carbone ;
- des groupes alcényles linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 10 atomes de carbone ;
- des groupes cycloalkyle ou cycloalcényle comportant de 4 à 6 atomes de carbone ;
- des groupes phényle éventuellement substitués par 1 à 4 groupes alkyle et/ou hydroxyle et/ou alkoxy ;
- des groupes phénylalkyle ou phénylalcényle comportant 1 (ou 2) à 10 atomes de carbone dans la partie aliphatique, et plus particulièrement encore de 1 (ou 2) à 5 atomes de carbone dans la partie aliphatique ;

- R_a et R_b peuvent former ensemble un groupe alkylène ou alcénylène comportant de 3 à 5 atomes de carbone, éventuellement substitué par 1 à 4 groupes alkyle à faible condensation en carbone. Ainsi, on fait appel, tout particulièrement, aux composés cétoniques de type dialkylcétone répondant à la formule (III) dans laquelle R_a et R_b représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

Parmi tous les composés cétoniques répondant à la formule (III), on choisit préférentiellement ceux qui répondent à la formule (III) dans laquelle R_a et R_b représentent un groupe phényle éventuellement substitué.

Lesdits composés cétoniques peuvent être représentés par la formule (IIIa) suivante :



(IIIa)

dans laquelle :

- R_c et R_d , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un substituant, de préférence un groupe électro-donneur ;

5 - n_1 , n_2 , identiques ou différents est un nombre égal à 0, 1, 2 ou 3 ;

- éventuellement les deux atomes de carbone situés en position α par rapport aux deux atomes de carbone portant le groupe -CO peuvent être liés ensemble par un lien covalent ou par un groupe -CH₂- formant ainsi un cycle cétonique qui peut être saturé mais aussi insaturé.

10 Le substituant est choisi de telle sorte qu'il ne réagisse pas dans les conditions d'acidité de l'invention. Il s'agit préférentiellement d'un groupe électro-donneur.

On entend par « groupe électro-donneur », un groupe tel que défini dans l'ouvrage de Jerry MARCH - Advanced Organic Chemistry, chapitre 9, pages 273 et 275 (1992).

Des exemples de substituants convenant bien à l'invention sont les suivants :

- les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

15 - le groupe phényle ;

- les groupes alkoxy comprenant une chaîne alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe phénoxy ;

- le groupe hydroxyle ;

- l'atome de fluor.

20 Comme exemples de composés cétoniques particulièrement adaptés à l'invention, on peut citer tout particulièrement les composés cétoniques répondant à la formule générale (IIIa) dans laquelle R_c et R_d , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un substituant tel que précité, de préférence en position 4,4' et n_1 , n_2 , identiques ou différents sont égaux à 0 ou 1.

25 On fait appel préférentiellement aux composés cétoniques répondant à la formule (IIIa) dans laquelle R_c et R_d , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, éthyle, tert-butyle, phényle, un groupe méthoxy ou éthoxy, un groupe hydroxyle, de préférence en position 3,3' ou 4,4'.

30 Comme exemples spécifiques de cétones qui peuvent être utilisées dans le procédé de l'invention, on peut citer plus particulièrement :

- la benzophénone ;

- la 2-méthylbenzophénone ;
- la 2,4-diméthylbenzophénone ;
- la 4,4'-diméthylbenzophénone ;
- la 2,2'-diméthyl benzophénone ;
- 5 - la 4,4'-diméthoxybenzophénone ;
- la 4-hydroxybenzophénone ;
- la 4,4'-dihydroxybenzophénone ;
- le 4-benzoylbiphényle.

La quantité de composé cétonique mise en jeu exprimée par le rapport entre le
10 nombre de moles de composé cétonique et le nombre de moles de composé phénolique peut
varier entre 0,01 % et 20 %, et de préférence entre 0,1 % et 2 %.

Ainsi selon une variante de l'invention, on fait réagir un phénol ou un éther de
phénol avec le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un acide protonique fort et
15 éventuellement d'une cétone.

Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène mis en œuvre selon l'invention peut être sous forme de
solution aqueuse ou de solution organique.

20 Les solutions aqueuses étant commercialement plus facilement disponibles, elles
sont préférentiellement utilisées.

La concentration de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, bien que non
critique en soi, est choisie de façon à introduire le moins d'eau possible dans le milieu
réactionnel.

25 On utilise généralement une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ayant une
concentration en H₂O₂ d'au moins 20 % en poids et, de préférence, comprise entre
20 % et 90 % en poids, avantageusement allant de 30 % à 90 % en poids, de préférence de
30 % à 70 % en poids, de manière plus préférée de 40 % à 70 % en poids, et de manière encore
plus préférée de 45 % à 70 % en poids.

30 Dans les procédés conventionnels, la quantité de peroxyde d'hydrogène doit
généralement être ajustée au minima pour ne pas favoriser la formation des produits de
sur-oxydation à l'image des goudrons formés par réaction de ce peroxyde d'hydrogène avec les
produits de di-hydroxylation attendus.

Lorsque l'élimination de l'eau est conduite en continu de la réaction d'hydroxylation, l'accroissement de la cinétique de réaction permet de réduire le temps de contact des produits de di-hydroxylation avec le peroxyde d'hydrogène, et donc ce facteur limitant est avantageusement au moins en partie surmonté selon la présente invention.

5 Le procédé selon l'invention permet donc d'envisager l'utilisation d'un rapport molaire peroxyde d'hydrogène/substrat phénolique de 0,05 à 1, et donc différent des rapports conventionnels variant de 0,01 à 0,3 et, de préférence, de 0,03 à 0,10.

10 Dans le cadre d'une mise en œuvre du procédé selon l'invention par distillation réactive, ce rapport est avantageusement ajustable via le taux de reflux imposé à la colonne de distillation.

Le fait d'utiliser un rapport molaire peroxyde d'hydrogène/substrat phénolique supérieur aux rapports conventionnels est avantageux à plusieurs titres.

15 Il permet de diminuer la quantité de substrat phénolique présent dans le milieu réactionnel pour une même quantité de produits de réaction. Il en résulte donc un débit de milieu réactionnel global plus faible pour une quantité de produits donnée, ce qui intensifie le procédé et le rend donc plus capitalistique.

20 Par ailleurs, le substrat phénolique introduit en excès à la réaction est séparé du milieu réactionnel en aval de la réaction puis recyclé à cette même réaction. Le fait d'utiliser un rapport molaire peroxyde d'hydrogène/substrat phénolique supérieur aux rapports conventionnels, et donc une quantité de substrat phénolique moindre à la réaction, permet également de diminuer significativement le débit de substrat phénolique à séparer et à recycler. Il en résulte une réduction de la taille des équipements utilisés pour réaliser cette séparation, ce qui rend le procédé plus capitalistique.

25 Enfin, la baisse de débit de substrat phénolique à séparer permet également de réduire les dépenses énergétiques liées à cette séparation, l'invention permettant ainsi de réduire les coûts opératoires.

Eau

30 Comme évoqué précédemment, les inventeurs ont caractérisé un effet inhibiteur de l'eau sur la cinétique de réaction.

Ainsi, il convient de choisir préférentiellement une teneur initiale du milieu en eau inférieure à 20 % en poids et, de préférence inférieure à 10 % en poids.

Les teneurs pondérales en eau indiquées sont exprimées par rapport au mélange substrat phénolique - peroxyde d'hydrogène - eau. Cette eau initiale correspond à l'eau introduite avec les réactifs et notamment avec le peroxyde d'hydrogène.

Comme précisé précédemment, cette élimination en continu de l'eau permet :

- 5 - d'accélérer la cinétique de réaction d'un facteur de 5 à 100 selon la température, et le cas échéant la pression retenue pour la réaction d'hydroxylation, notamment au sein d'une colonne de distillation réactive ;
- de diminuer significativement le temps de résidence dans le réacteur ou la colonne ;
- de rendre possible un abaissement de la température réactionnelle d'environ 15 °C à 35 °C
- 10 avec un impact positif sur le taux de formation en produits secondaires indésirables à l'image des goudrons ; et
- de modifier le ratio de produits ortho-hydroxylés / produits para-hydroxylés.

L'abaissement de la température est bien entendu intéressant en termes de gain de productivité.

- 15 Les inventeurs ont constaté que le procédé selon l'invention permettait de privilégier la formation de l'isomère para-hydroxylé à l'isomère ortho-hydroxylé, en particulier la formation de l'isomère hydroquinone (HQ) à l'isomère pyrocatechol (PC) dans le cas du phénol. Ainsi un tel procédé permet d'accéder à des rapports (PC)/(HQ) de l'ordre de 1,3, contre environ 1,5 avec des procédés conventionnels. De préférence, le procédé selon l'invention permet
- 20 d'atteindre un rapport (PC)/(HQ) inférieur ou égal à 1,3, plus préférentiellement inférieur ou égal à 1,0. De façon plus générale, les inventeurs ont constaté que le procédé selon l'invention permettait de diminuer le rapport (produit ortho-hydroxylé)/(produit para-hydroxylé) d'au moins 0,1 point, plus préférentiellement d'au moins 0,2 point, et plus préférentiellement d'au moins 0,3 point. Le rapport (produit ortho-hydroxylé)/(produit para-hydroxylé) est défini par le
- 25 rapport entre le nombre de moles de produit ortho-hydroxylé formées et le nombre de moles de produit para-hydroxylé formées.

Agent complexant des ions métalliques

Une variante avantageuse du procédé de l'invention considère en outre la présence d'un agent complexant des ions métalliques présents dans le milieu réactionnel, car ceux-ci sont préjudiciables au bon déroulement du procédé de l'invention, notamment dans le cas des phénols où les rendements en produits d'hydroxylation sont faibles. Par conséquent, il est
5 préférable d'inhiber l'action des ions métalliques.

Les ions métalliques néfastes au déroulement de l'hydroxylation sont des ions de métaux de transition et plus particulièrement les ions fer, nickel, cuivre, chrome, cobalt, manganèse et vanadium.

10 Les ions métalliques sont apportés par les réactifs et notamment les substrats de départ et l'appareillage utilisé. Pour inhiber l'action de ces ions métalliques, il suffit de conduire la réaction en présence d'un ou plusieurs agents complexants stables vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène et donnant des complexes ne pouvant être décomposés par les acides forts présents et dans lesquels le métal ne peut plus exercer d'activité chimique.

15 A titre d'exemples non limitatifs d'agents complexants, on peut faire appel, notamment, aux divers acides phosphoriques tels que, par exemple, l'acide orthophosphorique, l'acide métaphosphorique, l'acide pyrophosphorique, les acides polyphosphoriques, les acides phosphoniques, tels que l'acide (1-hydroxyéthylidène) diphosphonique, l'acide phosphonique, l'acide éthylphosphonique et l'acide phénylphosphonique.

20 On peut également mettre en œuvre les esters des acides précités et l'on peut mentionner, plus particulièrement, les ortho phosphates de mono- ou dialkyle, de mono- ou dicycloalkyle, de mono- ou dialkylaryle, par exemple le phosphate d'éthyle ou de diéthyle, le phosphate d'hexyle, le phosphate de cyclohexyle et le phosphate de benzyle.

De préférence, on opère en présence d'un agent complexant des ions de métaux de transition, stables dans les conditions de réaction, tels que les acides phosphoriques, les acides pyrophosphoriques, les acides phosphoniques et leurs esters-acides.

La quantité d'agent complexant dépend de la teneur du milieu réactionnel en ions métalliques.

30 Il n'y a évidemment pas de limite supérieure, la quantité d'agents complexants présents pouvant être largement en excès par rapport à celle nécessaire pour complexer les ions métalliques. Généralement, une quantité représentant de 0,01 % et 2 %, de préférence de 0,01 à 0,3 % en poids du milieu réactionnel, convient bien.

DEFINITION DETAILLEE DU PROCEDE

Comme il ressort de ce qui précède, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre selon différents modes de réalisation qui relèvent clairement des compétences de l'homme de l'art.

5 Ainsi, il est possible de mettre le milieu réactionnel en contact d'un matériau adsorbant hydrophile.

A titre illustratif de ce type de matériaux, peuvent notamment être cités les tamis moléculaires tels que l'alumino-silicate microporeux avec des tailles de pores de 3 Å ou 4 Å.

10 Ce matériau peut être directement disposé au sein du réacteur dans lequel est réalisée l'hydroxylation.

Dans une autre variante, ce matériau peut être externe au réacteur. Le contact du milieu réactionnel avec ce matériau est alors réalisé en imposant une circulation en mode continu ou non, à travers le matériau.

15 Par exemple, le matériau peut être chargé au sein d'une colonne et le milieu est fait circuler du réacteur à travers la hauteur de la colonne puis en sortie de colonne est redirigé vers le réacteur.

20 Le matériau peut également être mis en œuvre sous forme de membrane tangentielle installée à l'extérieur du réacteur et dans laquelle circule le milieu réactionnel pour ensuite être recyclé dans le réacteur. L'eau séparée par filtration membranaire tangentielle est alors récupérée à l'extérieur du tube constitué par la membrane.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention met en œuvre une colonne de distillation réactive comprenant au moins les 3 zones de distillation suivantes :

- une zone réactionnelle (R) au niveau de laquelle se fait notamment l'alimentation en produits de départ ;
- 25 - une zone supérieure (S), localisée au sommet de la zone réactionnelle dédiée à récupérer un mélange vapeur eau/substrat phénolique et à le véhiculer jusqu'au condenseur ; et
- une zone inférieure (I), localisée à la base de la zone réactionnelle dédiée à permettre la récupération des produits d'hydroxylation via un bouilleur.

30 La figure 1 rend compte d'une illustration d'une colonne de distillation réactive convenant au procédé de l'invention et précise notamment ces trois zones, à savoir : une zone réactionnelle (R), une zone supérieure (S), localisée au sommet de la zone centrale (R) et une zone inférieure base (I).

La réaction chimique et la distillation, l'une favorisant l'autre, progressent dans l'ensemble des trois zones, la réaction chimique étant plus favorisée dans la zone localisée en dessous de la zone d'alimentation.

La colonne de distillation réactive peut être tout type de colonne de distillation, y compris une colonne de distillation sous vide, une colonne de distillation à vapeur, ou de préférence une colonne de fractionnement.

La configuration interne de la colonne n'est pas particulièrement limitée et une grande variété de configurations peut être utilisée, comme il ressort de l'état de la technique. L'intérieur d'une colonne peut comprendre, mais sans s'y limiter, des plateaux, des éléments de garnissage aléatoires, des éléments de garnissage structurés, des déflecteurs, variant de diamètres tout au long de la colonne, chacun avec ou sans catalyseur.

La configuration interne peut également être distincte selon la fonction de la section de la colonne. Par exemple, on peut utiliser des plateaux dans une section et un garnissage structuré dans une autre section de la colonne. Les techniques connues dans l'état de l'art pour allonger le temps de maintien du liquide peuvent également être utilisées. Les temps de maintien du milieu liquide appropriés (hors rebouilleur) vont de 1 minute à 60 minutes, ou de 3 minutes à 20 minutes.

La zone réactionnelle (R) est équipée d'une ou plusieurs conduites d'alimentation (3) pour l'introduction de tout ou partie des réactifs. Ce ou ces conduits d'alimentation peuvent avantageusement être reliés à un distributeur pour répartir de manière homogène les réactifs de départ sur toute la surface du plateau de distillation ou du garnissage.

Le sommet ou encore zone (S) de la colonne est équipé d'une conduite (4) pour l'évacuation des vapeurs des constituants les plus volatils et d'une conduite (5) pour l'introduction d'un reflux liquide constitué par une fraction des vapeurs condensées dans un condenseur (6). Le condenseur est relié à un dispositif (7) permettant l'extraction de l'eau présente dans le distillat eau/substrat phénolique récupéré à la sortie du condenseur, par exemple un dispositif de type distillation azéotropique avec un tiers corps. Le substrat phénolique ainsi purifié est ré-alimenté au sommet de la colonne, de préférence via un distributeur, tandis que l'eau est extraite par une conduite (11).

La base ou encore zone (I) de la colonne est équipée d'une conduite (8) pour l'évacuation des constituants les moins volatils sous forme liquide dans un bouilleur et avantageusement d'une conduite (9) pour l'introduction de la vapeur générée par vaporisation

partielle du liquide de fond dans le bouilleur. Le mélange dépourvu d'eau contenant les produits de la réaction est extrait par une conduite (12).

Ainsi, le procédé de distillation réactive de l'invention comprend au moins les
5 étapes consistant à :

- mettre en contact au moins un substrat phénolique, de l'hydroxyde d'hydrogène, de préférence sous la forme d'une solution aqueuse, et au moins un catalyseur d'hydroxylation au niveau d'une colonne de distillation réactive qui comprend au moins :

10 a) une zone réactionnelle, avantageusement pourvue de plateaux de distillation ou de préférence d'un garnissage,

b) une zone supérieure disposée en sommet de ladite zone réactionnelle, équipée en sortie d'un condenseur et d'une conduite d'alimentation en reflux, et

c) une zone inférieure, disposée à la base de ladite zone réactionnelle, reliée à un bouilleur ;

15 - imposer à la colonne de distillation des conditions thermiques et de pression propices à la réalisation de ladite hydroxylation et l'accumulation en zone supérieure, d'une phase vapeur contenant au moins l'eau et le substrat phénolique ;

- récupérer en sortie du condenseur un distillat formé par liquéfaction de la phase vapeur eau/substrat phénolique ;

20 - récupérer au niveau du bouilleur un milieu réactionnel liquide concentré en produits de dihydroxylation ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'eau est éliminée dudit distillat et en ce que le distillat concentré en substrat phénolique ainsi obtenu est ré-alimenté à reflux dans ladite colonne.

25 L'alimentation des réactifs dans la zone (R) est réalisée par des moyens classiques tels que par exemple une pompe, et plus particulièrement une pompe centrifuge ou une pompe volumétrique.

Ces réactifs peuvent être introduits dans la zone réactionnelle de la colonne séparément ou en mélange, purs ou dilués.

30

La formation de ladite phase vapeur est assurée par circulation en boucle de milieu réactionnel entre la zone inférieure de la colonne et le bouilleur.

Les produits d'hydroxylation sont récupérés à partir du milieu réactionnel qui est récupéré en cette même zone inférieure de la colonne.

D'un point de vue pratique, un mode préféré de mise en œuvre des réactifs consiste à préparer au préalable un mélange dans un mélangeur statique en y introduisant par voie séparée le composé phénolique éventuellement additionné d'un agent complexant, éventuellement tout ou partie du catalyseur acide, éventuellement tout ou partie du co-catalyseur, et la solution de peroxyde d'hydrogène.

L'opération de mélange est conduite à une température suffisante pour que le phénol ou l'éther de phénol de départ reste liquide. Ladite température est choisie en fonction de la température de fusion du substrat phénolique.

10 S'agissant du phénol, par exemple, l'opération de mélange est réalisée à une température généralement supérieure à 41 °C, voire 42 °C.

La température de cette opération de mélange est choisie avantageusement au plus égale à 85 °C, de préférence comprise entre 45 °C et 60 °C.

15 La température lors de l'opération de mélange est choisie différemment selon que le catalyseur est introduit lors de cette étape de mélange ou non.

Le mélange peut être effectué sous pression atmosphérique ou sous pression réduite mais des pressions supérieures peuvent être également envisagées. Par exemple, des pressions entre 1 bar et 200 bar absolus peuvent convenir.

20 On peut conduire cette étape, sous une atmosphère inerte par exemple sous azote ou bien encore sous argon, l'azote étant préféré notamment compte tenu de son coût réduit.

Après cette opération de mise en contact des réactifs, on introduit le mélange ainsi formé dans la zone réactionnelle de la colonne de distillation réactive.

Cette alimentation est réalisée de préférence via un distributeur.

25 La réaction d'hydroxylation peut être conduite dans la colonne de distillation réactive sous pression atmosphérique ou à une pression supérieure mais de manière préférée sous une pression réduite. Par exemple, des pressions entre 1 mbar et 1 bar absolus peuvent convenir, et de préférence entre 5 mbar et 500 mbar absolus.

30 L'ajustement de la colonne de distillation à une pression différente de la pression atmosphérique relève clairement des compétences de l'homme de l'art.

On peut également conduire la réaction d'hydroxylation sous une atmosphère inerte, de préférence sous atmosphère d'azote.

Le procédé de distillation réactive selon l'invention est avantageusement réalisé en continu.

L'ajustement des débits au niveau des zones d'alimentation, du condenseur et du bouilleur relève clairement des compétences de l'homme de l'art.

Dans la zone réactionnelle, l'hydroxylation forme les produits di-hydroxylés attendus et de l'eau, comme co-produit. Le mélange réactif contient donc ces produits, et
5 contient également le substrat phénolique et le peroxyde d'hydrogène n'ayant pas réagi. Au moins une partie du mélange réactif est sous forme liquide dans la colonne. Ainsi, au moins une partie des produits di-hydroxylés attendus est liquide. En revanche, au moins une partie de l'eau et au moins une partie du substrat phénolique n'ayant pas réagi sont sous forme de vapeur. A cette fin, la température à l'intérieur de la colonne peut être comprise entre une
10 température haute de 225 °C et une température basse de 20 °C en fonction de la composition dans la colonne.

La zone supérieure est pour sa part chauffée à une température supérieure au point d'ébullition d'au moins le substrat phénolique de sorte qu'au moins une portion de celui-ci vaporise dans la colonne et progresse vers le sommet de la colonne puis le condenseur où il est
15 liquéfié.

Le condensat ainsi formé est recueilli dans un réceptacle ou ballon de reflux et soumis à une étape de séparation visant à en éliminer l'eau. Cette séparation peut être réalisée par toute technique conventionnelle telle que la décantation, la distillation secondaire, l'évaporation, ou la centrifugation, avec un tiers corps si besoin. La phase non aqueuse du
20 condensat est ensuite renvoyée dans la colonne comme reflux.

Il est donc réalisé en continu, de la réaction d'hydroxylation selon l'invention, à une élimination de l'eau via le traitement du distillat eau/substrat phénolique recueilli en sortie du condenseur.

Il est également réalisé en continu un soutirage du milieu réactionnel liquide en
25 zone (I) de la colonne de la distillation.

La température du mélange réactif dans le réservoir de liquide en zone (I) au pied de la colonne est plus basse que le point d'ébullition des produits di-hydroxylés et plus élevée que le point d'ébullition du substrat phénolique.

Le bouilleur peut être avantageusement porté à une température variant de 100 °C
30 à 250 °C.

L'invention va maintenant être décrite au moyen de l'exemple suivant donné à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

EXEMPLE

Un procédé selon l'invention réalisé avec le dispositif de la figure 1 avec une colonne de distillation de 7 plateaux théoriques :

- fonctionnant à une pression de 10 mbar ;

5 - alimentée par de l'eau oxygénée et du phénol dans un ratio de 6%mol d'eau oxygénée par rapport au phénol et en présence d'un catalyseur acide à raison de 18ppm molaire par rapport au phénol ;

- avec une température en pied de colonne de 65 °C ; et

- une teneur en eau en pied de colonne de 400 ppm.

10 Ce procédé permet d'accéder à un gain cinétique d'un facteur 10 par rapport à un procédé conventionnel réalisé en réacteur, pour une production égale d'hydroquinone et de pyrocatechol.

Avec un tel procédé, on constate :

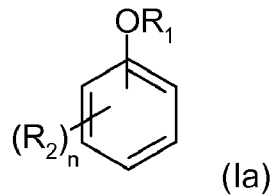
15 - une hausse de la sélectivité en diphénols par rapport au phénol RT (PC+HQ)/PhOH de 4 %. RT (PC+HQ)/PhOH correspond au rapport entre le nombre de moles de diphénols formées (pyrocatechol + hydroquinone) et le nombre de moles de phénol transformées ;

- une hausse de la sélectivité en diphénols par rapport à l'eau oxygénée RT (PC+HQ)/H₂O₂ de 2,5 %. RT (PC+HQ)/H₂O₂ correspond au rapport entre le nombre de moles de diphénols formées (pyrocatechol + hydroquinone) et le nombre de moles H₂O₂ consommées ; et

20 - une baisse du ratio PC/HQ de 0,2 point, le ratio PC/HQ étant défini par le rapport entre le nombre de moles de pyrocatechol formées et le nombre de moles d'hydroquinone formées.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'hydroxylation catalytique d'un substrat phénolique par le peroxyde d'hydrogène en produit(s) di-hydroxylé(s), ledit substrat phénolique étant représenté par la
5 formule générale (Ia) :



dans laquelle :

- n vaut 0 ;
- R₁ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle ou aralkyle ;
10 caractérisé en ce qu'il est procédé à une élimination de l'eau durant tout ou partie de ladite réaction d'hydroxylation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élimination d'eau est réalisée simultanément à la réaction d'hydroxylation, et de préférence tout au long de la réaction d'hydroxylation.

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'élimination de l'eau est réalisée en continu.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le substrat phénolique est le phénol, l'anisole, ou le phénétole.

20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il met en œuvre à titre de catalyseur, un acide protonique fort présentant un pKa dans l'eau inférieur à - 0,1 et, de préférence inférieur à - 1,0, ou un mélange d'acides protoniques.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le catalyseur acide est l'acide sulfurique, l'acide perchlorique, l'acide méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique, toluènesulfonique, phénolsulfonique,
25 bis-trifluorométhanesulfonimide, ou un mélange d'acide perchlorique et d'acide sulfurique, d'acide perchlorique et d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique, d'acide trifluorométhanesulfonique et d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique, ou d'acide bis-trifluorométhanesulfonimide et d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait
30 que l'on ajoute en outre un co-catalyseur qui est un composé cétonique qui répond à la formule (III) :



dans laquelle :

- R_a et R_b , identiques ou différents, représentent des groupes hydrocarbonés ayant de 1 à 30 atomes de carbone ou forment ensemble un groupe divalent, éventuellement substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou groupes fonctionnels stables dans les conditions de la réaction ;

- X représente un lien covalent, un groupe $-CO-$, un groupe $-CHOH$ ou un groupe $-(R)_n-$, R représentant un groupe alkylène ayant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et n est un nombre entier choisi entre 1 et 16.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un agent complexant des ions de métaux de transition, stables dans les conditions de réaction, tels que les acides phosphoriques, les acides pyrophosphoriques, les acides phosphoniques et leurs esters-acides.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'eau est éliminée par adsorption via un matériau hydrophile.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'eau est éliminée via la vaporisation de l'eau liquide présente dans le milieu réactionnel.

11. Procédé selon la revendication 10, ladite hydroxylation étant réalisée par distillation réactive.

12. Procédé selon la revendication 11, comprenant au moins les étapes consistant à :

- mettre en contact au moins un substrat phénolique, de l'hydroxyde d'hydrogène, de préférence sous la forme d'une solution aqueuse, et au moins un catalyseur d'hydroxylation au niveau d'une colonne de distillation réactive qui comprend au moins :

a) une zone réactionnelle, avantageusement pourvue de plateaux de distillation ou de préférence d'un garnissage,

b) une zone supérieure disposée en sommet de ladite zone réactionnelle, équipée en sortie d'un condenseur et d'une conduite d'alimentation en reflux, et

c) une zone inférieure, disposée à la base de ladite zone réactionnelle, reliée à un bouilleur ;

- imposer à la colonne de distillation des conditions thermiques et de pression propices à la réalisation de ladite hydroxylation et l'accumulation en zone supérieure, d'une phase vapeur contenant au moins l'eau et le substrat phénolique ; et

- récupérer en sortie du condenseur un distillat formé par liquéfaction de la phase vapeur eau/substrat phénolique ;
caractérisé en ce que l'eau est éliminée dudit distillat et en ce que le distillat concentré en substrat phénolique ainsi obtenu est réalimenté à reflux dans ladite colonne.

5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le substrat phénolique et la solution de peroxyde d'hydrogène sont introduits sous la forme d'un mélange et de manière séparée au catalyseur.

10 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un procédé d'hydroxylation catalytique du phénol en hydroquinone et en pyrocatechol.

 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisée en ce que le rapport (pyrocatechol)/(hydroquinone) obtenu est inférieur ou égal à 1,3, de préférence inférieur ou égal à 1,0.

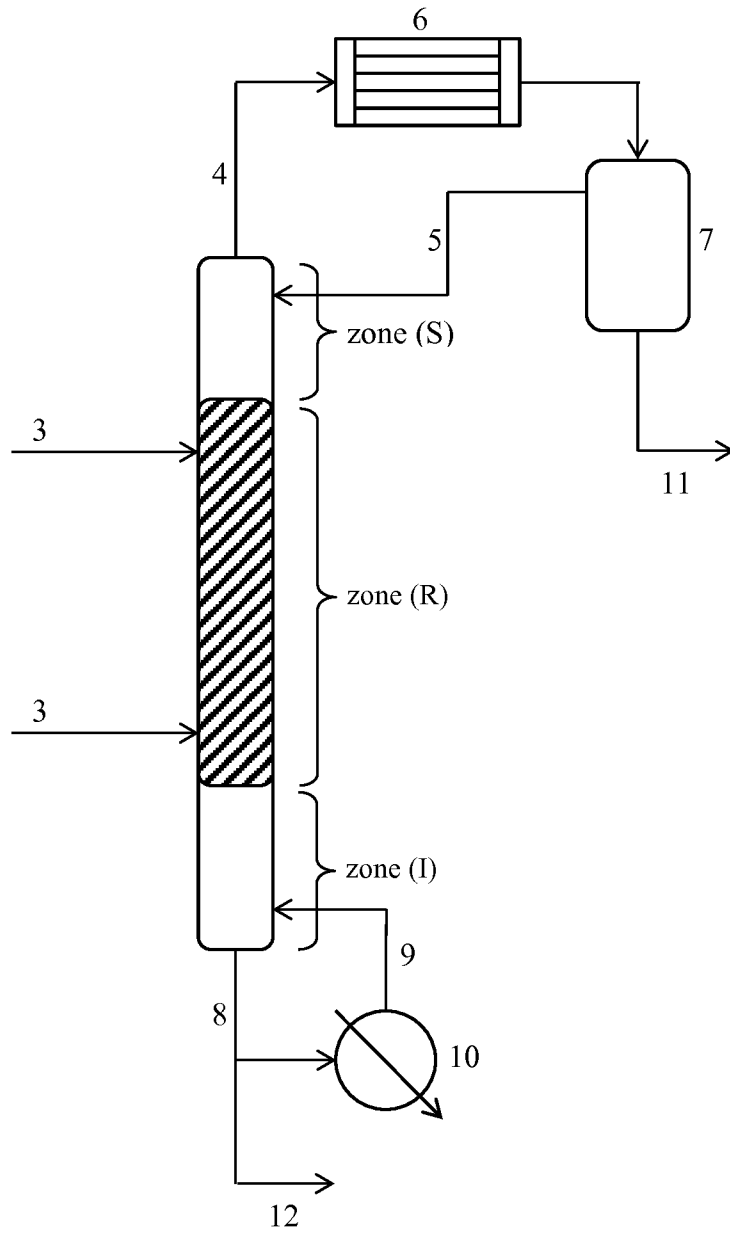


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C37/60 C07C39/08
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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 013 727 A (UEMURA SUMIO ET AL) 22 March 1977 (1977-03-22) column 6, line 5 - line 15 column 8; example 1 claim 1 example 2	1-15
X	US 4 078 006 A (UEMURA SUMIO ET AL) 7 March 1978 (1978-03-07) column 4, line 59 - line 62 claim 1 example 36	1-15
X	WO 2009/150125 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; GAREL LAURENT [FR]) 17 December 2009 (2009-12-17) page 5, line 26 - line 28 ----- -/--	1-15

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 11 October 2016	Date of mailing of the international search report 19/10/2016
--	--

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 Panday, Narendra
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066644

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002 322108 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 8 November 2002 (2002-11-08) paragraph [0007] - paragraph [0008] paragraph [0022] - paragraph [0027] claims 1-7 exemples -----	1-15
Y	EP 1 481 730 A1 (UBE INDUSTRIES [JP]) 1 December 2004 (2004-12-01) paragraph [0172]; example 24 -----	1-15
X,P	US 9 133 088 B1 (HAN YUAN-ZHANG [US]) 15 September 2015 (2015-09-15) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/066644

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4013727	A	22-03-1977	DE 2548384 A1 26-05-1976
			FR 2290411 A1 04-06-1976
			GB 1464067 A 09-02-1977
			IT 1048833 B 20-12-1980
			US 4013727 A 22-03-1977
US 4078006	A	07-03-1978	NONE
WO 2009150125	A1	17-12-2009	BR PI0914910 A2 20-10-2015
			CN 102083778 A 01-06-2011
			EP 2300402 A1 30-03-2011
			FR 2932178 A1 11-12-2009
			JP 2011522858 A 04-08-2011
			KR 20110015690 A 16-02-2011
			US 2011152579 A1 23-06-2011
			WO 2009150125 A1 17-12-2009
JP 2002322108	A	08-11-2002	NONE
EP 1481730	A1	01-12-2004	CN 1572368 A 02-02-2005
			EP 1481730 A1 01-12-2004
			US 2004242938 A1 02-12-2004
US 9133088	B1	15-09-2015	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/066644

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C37/60 C07C39/08 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, 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
X	US 4 013 727 A (UMEMURA SUMIO ET AL) 22 mars 1977 (1977-03-22) colonne 6, ligne 5 - ligne 15 colonne 8; exemple 1 revendication 1 exemple 2	1-15
X	US 4 078 006 A (UMEMURA SUMIO ET AL) 7 mars 1978 (1978-03-07) colonne 4, ligne 59 - ligne 62 revendication 1 exemple 36	1-15
X	WO 2009/150125 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; GAREL LAURENT [FR]) 17 décembre 2009 (2009-12-17) page 5, ligne 26 - ligne 28	1-15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"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 11 octobre 2016	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/10/2016	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Panday, Narendra	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 2002 322108 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 8 novembre 2002 (2002-11-08) alinéa [0007] - alinéa [0008] alinéa [0022] - alinéa [0027] revendications 1-7 exemples -----	1-15
Y	EP 1 481 730 A1 (UBE INDUSTRIES [JP]) 1 décembre 2004 (2004-12-01) alinéa [0172]; exemple 24 -----	1-15
X,P	US 9 133 088 B1 (HAN YUAN-ZHANG [US]) 15 septembre 2015 (2015-09-15) le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/066644

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4013727	A	22-03-1977	DE 2548384 A1	26-05-1976
			FR 2290411 A1	04-06-1976
			GB 1464067 A	09-02-1977
			IT 1048833 B	20-12-1980
			US 4013727 A	22-03-1977

US 4078006	A	07-03-1978	AUCUN	

WO 2009150125	A1	17-12-2009	BR PI0914910 A2	20-10-2015
			CN 102083778 A	01-06-2011
			EP 2300402 A1	30-03-2011
			FR 2932178 A1	11-12-2009
			JP 2011522858 A	04-08-2011
			KR 20110015690 A	16-02-2011
			US 2011152579 A1	23-06-2011
			WO 2009150125 A1	17-12-2009

JP 2002322108	A	08-11-2002	AUCUN	

EP 1481730	A1	01-12-2004	CN 1572368 A	02-02-2005
			EP 1481730 A1	01-12-2004
			US 2004242938 A1	02-12-2004

US 9133088	B1	15-09-2015	AUCUN	
