

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 février 2017 (02.02.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/016925 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 307/48 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/067127

(22) Date de dépôt international :
19 juillet 2016 (19.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1557058 24 juillet 2015 (24.07.2015) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison (FR).

(72) Inventeurs : SOULEYMANOU, Myriam; 6 rue Alain
Peyrefitte, Les Berges de Marne, 93360 Neuilly Plaisance
(FR). DELCROIX, Damien; 13 rue des Sources, 38550 St
Maurice l'Exil (FR).

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,
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.

(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,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

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

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING 5-(HYDROXYMETHYL)FURFURAL IN THE PRESENCE OF ORGANIC CATALYSTS OF THE SULFONAMIDE FAMILY

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DE 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL EN PRESENCE DE CATALYSEURS ORGANIQUES DE LA FAMILLE DES SULFONAMIDES

(57) Abstract : The invention relates to a new method for transforming feedstock comprising at least one sugar into 5-(hydroxymethyl)furfural, in which method the feedstock is brought into contact with one or more organic catalysts in the presence of at least one solvent, which is water or an organic solvent, either alone or in combination, at a temperature ranging from 30°C to 200°C, and under a pressure ranging from 0.1 MPa to 10 MPa, the organic catalysts being selected from compounds of the sulfonamide family selected from monosulfonamides and bisulfonamides.

(57) Abrégé : L'invention concerne un nouveau procédé de transformation d'une charge comprenant au moins un sucre en 5-hydroxyméthylfurfural, dans lequel ladite charge est mise en contact avec un ou plusieurs catalyseurs organiques en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant l'eau ou un solvant organique seuls ou en mélange, à une température comprise entre 30°C et 200°C, et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa dans lequel lesdits catalyseurs organiques sont choisis parmi les composés de la famille des sulfonamides choisis parmi les monosulfonamides et les bisulfonamides.



WO 2017/016925 A1

PROCEDE DE PRODUCTION DE 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL EN PRESENCE DE CATALYSEURS ORGANIQUES DE LA FAMILLE DES SULFONAMIDES

Domaine technique de l'invention

L'invention concerne un procédé de transformation de sucres et en particulier les hexoses en 5-hydroxyméthylfurfural en présence de nouveaux catalyseurs organiques de la famille des sulfonamides de faible acidité et non corrosifs.

Art antérieur

Le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) est un composé dérivé de la biomasse qui peut être valorisé dans de nombreux domaines comme précurseurs de principes actifs en pharmacie, en agrochimie ou en chimie de spécialité. Son intérêt réside ces dernières années dans son utilisation comme précurseur de l'acide furanedicarboxylique (FDCA) qui est utilisé comme substitut à l'acide téréphthalique en tant que monomère pour la production de fibres polyesters ou de plastiques de commodité.

La production de 5-HMF par déshydratation d'hexoses est connue depuis de nombreuses années et a fait l'objet d'un nombre important de travaux de recherches. La déshydratation du glucose ou du fructose en 5-HMF est très majoritairement décrite avec des catalyseurs acides forts de Brønsted ou de Lewis. L'article de Horvath *et al.* (ACS Catal. 2014, 4, 1470–1477) décrit par exemple la transformation de sucres en présence d'acide sulfurique dans la γ -valérolactone. Des acides sulfoniques hétérogènes comme les résines Amberlyst sont également largement utilisées pour la transformation de fructose en 5-HMF comme détaillé dans l'article de Schüth *et al.* (ACS Catal. 2013, 3, 123–127).

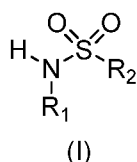
Tous ces composés sont des acides forts et corrosifs ainsi que toxiques pour la plupart, dont l'élimination et le recyclage sont difficiles et peuvent engendrer des problèmes environnementaux.

La forte acidité de chacun de ces catalyseurs peut être caractérisée par la valeur numérique de son pKa dans un solvant. Par exemple, dans le DMSO, les pKa des acides sulfuriques et sulfoniques sont compris entre 0 et 3. Par exemple, dans l'eau, les pKa des acides sulfuriques et sulfoniques sont compris entre -14 et -2. Ces données de classement d'acidité sont issues de la littérature et bien connues de l'homme de l'art, par exemple on peut se référer à l'article de F. G. Bordwell *et al.* (J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8398-8401).

Il existe donc un besoin de développement de nouveaux procédés utilisant des systèmes catalytiques moins acides et moins corrosifs. L'invention concerne donc un procédé de production de 5-hydroxyméthylfurfural à partir de sucres utilisant des catalyseurs organiques à base de composés de la famille des sulfonamides, peu acides et non corrosifs.

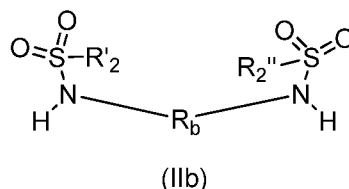
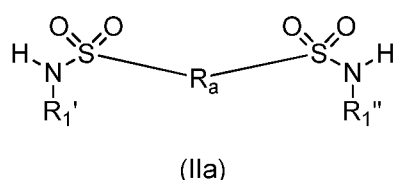
Objet de l'invention

Un objet de la présente invention est donc de fournir un nouveau procédé de transformation d'une charge comprenant au moins un sucre en 5-hydroxyméthylfurfural, dans lequel ladite charge est mise en contact avec un ou plusieurs catalyseurs organiques en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant l'eau ou un solvant organique seuls ou en mélange, à une température comprise entre 30°C et 200°C, et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa dans lequel le ou lesdits catalyseurs organiques sont choisis parmi les composés sulfonamides choisis parmi les monosulfonamides de formule générale (I) :



- 10 dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupements hydrogène, alkyle, haloalkyle et aryle mono ou polycycliques, lesdits groupements R_1 et R_2 pouvant être aromatiques, substitués ou non,

et les composés sulfonamides choisis parmi les bisulfonamides de formule générale (IIa) ou (IIb) :



- 15 dans lesquelles R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' identiques ou différents, sont choisis parmi les groupements hydrogène, alkyle, haloalkyle et aryle, lesdits groupements R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' pouvant être substitués ou non, et dans lesquelles R_a et R_b sont choisis parmi les groupements arylène, alkylène et cycloalkylène lesdits groupements R_a et R_b pouvant être substitués ou non.

On entend par catalyseur organique, une molécule jouant le rôle de catalyseur et contenant exclusivement des atomes non-métalliques choisis par exemple parmi le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le phosphore, le soufre, le silicium, le fluor, le brome, le chlore et l'iode.

Selon l'invention, le terme sulfonamide représente une molécule comportant au moins une fonction $-\text{SO}_2-\text{NH}-$. Le terme monosulfonamide représente une molécule comportant une fonction $-\text{SO}_2-\text{NH}-$, et le terme bisulfonamide représente une molécule comportant deux fonctions $-\text{SO}_2-\text{NH}-$.

Un avantage de la présente invention est de fournir un procédé de transformation de sucres en 5-hydroxyméthylfurfural utilisant un ou plusieurs catalyseurs organiques de la famille des sulfonamides, lesdits catalyseurs présentant une faible acidité, étant non-corrosifs et étant facilement recyclables.

Description détaillée de l'invention

5 La charge

Conformément à l'invention, la charge traitée dans le procédé selon l'invention est une charge comprenant au moins un sucre, de préférence choisis parmi les oligosaccharides et les monosaccharides, seuls ou en mélange.

10 Par sucre, on entend tout oligosaccharide ou monosaccharide soluble dans les conditions réactionnelles envisagées par l'invention.

Par monosaccharide, on désigne plus particulièrement les hydrates de carbone de formule générale $C_6(H_2O)_6$ ou $C_6H_{12}O_6$. Les monosaccharides préférés utilisés comme charge dans la présente invention sont choisis parmi le glucose, le mannose, le fructose, pris seuls ou en mélange.

15 Par oligosaccharide, on désigne plus particulièrement un hydrate de carbone ayant pour formule brute $C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1}$ où n est un entier supérieur à 1, les unités monosaccharidiques composant ledit oligosaccharide étant identiques ou non, et/ou un hydrate de carbone ayant pour formule brute $(C_{6m}H_{10m+2}O_{5m+1})(C_{5n}H_{8n+2}O_{4n+1})$ où m et n sont des entiers supérieurs ou égaux à 1, les unités monosaccharidiques composant ledit oligosaccharide étant identiques ou non.

20 Les oligosaccharides sont de préférence choisis parmi les oligomères d'hexoses ou de pentoses et d'hexoses, de préférence parmi les oligomères d'hexoses, de préférence avec un degré de polymérisation leur permettant d'être soluble dans les conditions réactionnelles envisagées par l'invention. Ils peuvent être obtenus par hydrolyse partielle de polysaccharides issus de ressources renouvelables tels que l'amidon, l'inuline, la cellulose ou l'hémicellulose, éventuellement issus de la biomasse lignocellulosique. Par exemple, l'explosion à la vapeur de la biomasse lignocellulosique est
25 un procédé d'hydrolyse partielle de la cellulose et de l'hémicellulose contenues dans la biomasse lignocellulosique produisant un flux d'oligo- et monosaccharides.

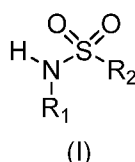
Les oligosaccharides préférés utilisés comme charge dans la présente invention sont de préférence choisis parmi le saccharose, le lactose, le maltose, l'isomaltose, l'inulobiose, le mélibiose, le gentiobiose, le tréhalose, le cellobiose, le cellotriose, le cellotetraose et les oligosaccharides issus de
30 l'hydrolyse desdits polysaccharides issus de l'hydrolyse de l'amidon, de l'inuline, de la cellulose ou de l'hémicellulose, pris seuls ou en mélange.

De préférence, la charge comprenant au moins un sucre utilisée dans le procédé selon l'invention est choisie parmi le cellobiose, le fructose et le glucose, pris seuls ou en mélange.

De manière très préférée, ladite charge est choisie parmi le fructose et le glucose, pris seuls ou en mélange.

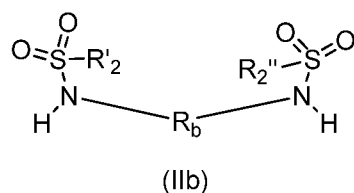
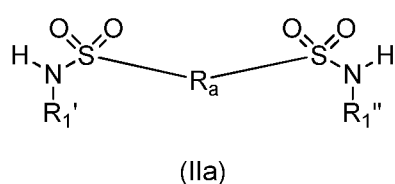
5 Les catalyseurs

Conformément à l'invention, ladite charge est mise en contact dans le procédé selon l'invention, avec au moins un catalyseur organique en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant l'eau ou un solvant organique, seuls ou un mélange, à une température comprise entre 30°C et 200°C, et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa, dans lequel le ou lesdits catalyseurs organiques sont choisis parmi les composés sulfonamides choisis parmi les monosulfonamides de formule générale (I) :



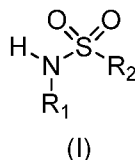
dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les groupements hydrogène, alkyle, haloalkyle et aryle mono ou polycycliques, lesdits groupements R_1 et R_2 pouvant être, substitués ou non,

et les composés sulfonamides choisis parmi les bisulfonamides de formule générale (IIa) ou (IIb) :



dans lesquelles R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' identiques ou différents, sont choisis parmi les groupements hydrogène, alkyle, haloalkyle et aryle, lesdits groupements R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' pouvant être substitués ou non, et dans lesquelles R_a et R_b sont choisis parmi les groupements arylène, alkylène et cycloalkylène lesdits groupements R_a et R_b pouvant être substitués ou non.

Selon une alternative de l'invention, le sulfonamide utilisé est un monosulfonamide répondant à la formule générale (I)



dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupements hydrogène, alkyle, haloalkyle et aryle mono ou polycycliques, lesdits groupements R_1 et R_2 pouvant être, substitués ou non.

- 5 Dans le cas où R_1 et R_2 sont choisis parmi les groupements alkyles, les groupements alkyles sont de préférence choisis parmi les groupements ayant 1 à 8 carbones, linéaires ou ramifiés, de préférence 1 à 6 et de manière préférée de 1 à 4 atomes de carbone.

De préférence, lesdits groupements alkyles sont choisis parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, secbutyle et tertbutyle, heptyle et octyle.

- 10 Dans le cas où R_1 et R_2 sont choisis parmi les groupements haloalkyle, les groupements haloalkyles sont choisis parmi les groupements alkyles tels que défini ci-dessus substitué par un ou plusieurs groupements halogène identiques ou différents choisis parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Les groupements haloalkyles préférés sont par exemple le trifluorométhyle et le 1,2-dichloroéthyle.

- 15 Dans le cas où R_1 et R_2 sont choisis parmi les groupements aryles monocycliques lesdits groupements aryles monocycliques sont de préférence choisis parmi les groupements phényle, tolyle, xylle, mésityle et cuményle.

Dans le cas où R_1 et R_2 sont choisis parmi les groupements aryles polycycliques, lesdits groupements aryles polycycliques sont avantageusement choisis parmi les groupements naphthyle, anthryle, phénantryle et fluoroényle.

- 20 De préférence lesdits groupements R_1 et R_2 sont substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkyle, haloalkyle, alkoxy, alkoxy-carbonyl, alkylcarbonyloxy, halogène, cyano, nitro, aryle, aryloxy, aryloxy-carbonyl et arylcarbonyloxy.

- 25 Le terme aryloxy désigne les groupements dans lesquels le groupement aryle est tel que défini ci-dessus et de préférence les groupements phényloxy, tolyloxy, naphtyloxy, anthryloxy et phénantryloxy.

Le terme aryloxy-carbonyl désigne les groupements dans lesquels le groupement aryloxy est tel que défini ci-dessus et de préférence les groupements phényloxy-carbonyl, tolyloxy-carbonyl.

Le terme arylcarbonyloxy désigne les groupements dans lesquels le groupement arylcarbonyloxy est tel que défini ci-dessus et de préférence les groupements phénylcarbonyloxy, tolylcarbonyloxy ou naphtylcarbonyloxy.

5 Le terme alkoxy désigne les groupements dans lesquels le groupement alkyle a de 1 à 8 carbones tel que défini ci-dessus et de préférence les groupements méthoxy, éthoxy, propyloxy ou isopropyloxy, butoxy linéaire, secondaire, tertiaire, et pentyloxy.

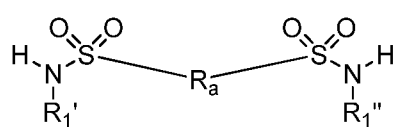
Le terme alkoxycarbonyl désigne les groupements de type alkyl-O-C(O)- dans lesquels le groupement alkyle est tel que défini ci-dessus et de préférence les groupements méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl.

10 Le terme alkylecarbonyloxy désigne les groupements de type alkyl-C(O)-O- dans lesquels le groupement alkyle est tel que défini ci-dessus et de préférence les groupements méthylcarbonyloxy, éthylcarbonyloxy.

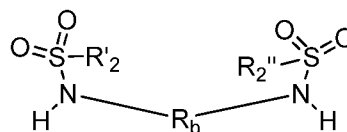
De manière très préférée, R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupements phényle, alkyle et haloalkyle.

15 Dans le DMSO, les pKa des catalyseurs organiques de la famille des sulfonamides sont compris entre 9 et 20. Ils sont donc beaucoup moins acides que les acides forts classiquement utilisés pour la déshydratation de sucres, comme l'acide sulfurique ou les acides sulfoniques dont les pKa dans le DMSO sont compris entre 0 et 3. Ces données de classement d'acidité sont issues de la littérature et bien connues de l'homme de l'art, par exemple on peut se référer à l'article de F. G. Bordwell et al. (J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8398-8401).

Selon une autre alternative de l'invention, le sulfonamide utilisé est un bisulfonamide, et de préférence un bisulfonamide de formule générale (IIa) ou (IIb),



(IIa)



(IIb)

25 dans lesquelles R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' identiques ou différents, sont choisis parmi les groupements alkyle, haloalkyle et aryle, lesdits groupements R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' pouvant être substitués ou non, et dans lesquelles R_a et R_b sont choisis parmi les groupements arylène, alkylène et cycloalkylène lesdits groupements R_a et R_b pouvant être substitués ou non.

Dans le cas où R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont choisis parmi les groupements alkyles, lesdits groupements alkyles sont de préférence choisis parmi les groupements ayant 1 à 8 carbones, linéaires et/ou ramifiés, de préférence 1 à 6 et de manière préférée de 1 à 4 atomes de carbone.

5 De préférence, lesdits groupements alkyles sont choisis parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, secbutyle et tertbutyle, heptyle et octyle.

Dans le cas où R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont choisis parmi les groupements haloalkyles, lesdits groupements haloalkyles sont choisis parmi les groupements alkyles tels que définis ci-dessus substitués par un ou plusieurs groupements halogènes identiques ou différents choisis parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Les groupements haloalkyles préférés sont par exemple le
10 trifluorométhyle et le 1,2-dichloroéthyle.

Dans le cas où R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont choisis parmi les groupements aryles, lesdits groupements aryles peuvent être monocycliques et de préférence choisis parmi les groupements phényle, tolyle, xylle, mésityle et cuményle ou polycycliques, et de préférence choisis parmi les groupements naphthyle, anthryle, phénantryle et fluoroényle.

15 De manière préférée, lesdits groupements R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont choisis parmi les groupements aryles monocycliques et de préférence parmi les groupements phényle, tolyle, xylle, mésityle et cuményle. De manière très préférée, lesdits groupements R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont des groupements phényles.

Dans le cas où R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont substitués, lesdits groupements R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkyle, haloalkyle, alkoxy, alkoxy-carbonyl, alkylcarbonyloxy, halogène, cyano, nitro, aryle, aryloxy, aryloxy-carbonyl et arylcarbonyloxy et de préférence parmi les groupements aryle, alkyle et haloalkyle et de manière très préférée parmi les groupements alkyle et haloalkyle.

25 Les groupements alkyle, haloalkyle, alkoxy, alkoxy-carbonyl, alkylcarbonyloxy, halogène, cyano, nitro, aryle, aryloxy, aryloxy-carbonyl et arylcarbonyloxy sont définis de la même manière que dans le cas de la formule (I).

Dans un mode de réalisation très préférée, R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont des groupements phényle éventuellement substitués par un groupement alkyle ou haloalkyle et de manière encore plus préférée par un méthyle ou un trifluorométhyle,

30 Selon l'invention, R_a et R_b sont choisis parmi les groupements arènediyl, alcanediyl et cyclo alcanediyl lesdits groupements R_a et R_b pouvant être substitués ou non.

Selon l'invention, le terme arènediyl représente un groupement aryle au moins doublement lié, le groupement aryle étant tel que défini précédemment, le terme alcanediyl représente un groupement alkyle au moins doublement lié, le groupement alkyle étant tel que défini précédemment et le terme cyclo alcanediyl représente un groupement cycloalkyle au moins doublement lié, le groupement cycloalkyle étant tel que défini ci-dessous.

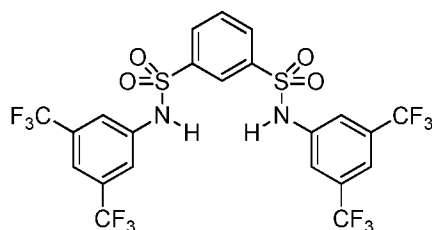
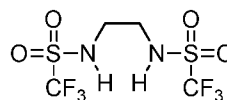
Les groupements cycloalkyles sont choisis parmi les cycloalkyles monocycliques saturés ou insaturés. Les groupements cycloalkyle monocycliques saturés peuvent être choisis parmi les groupements ayant de 3 à 7 atomes de carbone tels que les groupements cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle ou cycloheptyle. Les groupements cycloalkyles insaturés peuvent être choisis parmi les groupements cyclobutène, cyclopentène, cyclohexène, cyclopentadiène, cyclohexadiène. Un groupement cycloalkyles préféré est le cyclohexyle.

De préférence, R_a est un groupement arylène ou alkylène et R_b est un groupement cycloalkylène ou alkylène éventuellement substitué par un groupement phényle.

Dans le cas où R_a et R_b sont substitués, lesdits groupements R_a et R_b sont substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements alkyle, haloalkyle, alkoxy, alkoxy-carbonyl, alkylcarbonyloxy, halogène, cyano, nitro, aryle, aryloxy, aryloxy-carbonyl et arylcarbonyloxy et de préférence parmi les groupements aryle, alkyle et haloalkyle et de manière très préférée parmi les groupements alkyle et haloalkyle.

Les groupements alkyle, haloalkyle, alkoxy, alkoxy-carbonyl, alkylcarbonyloxy, halogène, cyano, nitro, aryle, aryloxy, aryloxy-carbonyl et arylcarbonyloxy sont définis de la même manière que dans le cas de la formule (I).

Des catalyseurs organiques préférés sont avantageusement choisis parmi les catalyseurs organiques suivants : la *N,N'*-bis[3,5-bis(trifluorométhyl)phényl]-1,3-benzènedisulfonamide, correspondant à la formule générale nommée bisulfonamide 1 et ayant un $pK_a = 16$ dans le DMSO, et la *N,N'*-1,2-éthanediylbis[trifluorométhanesulfonamide], correspondant à la formule générale nommée bisulfonamide 2 et ayant un $pK_a = 10$ dans le DMSO. Les appellations bisulfonamide 1, et bisulfonamide 2, sont propres au texte et visent à simplifier l'écriture de ces catalyseurs organiques de la famille des thiourées dont les formules sont données ci-dessous :

**bisulfonamide 1****bisulfonamide 2**

Dans le DMSO, les pKa des catalyseurs organiques de la famille des (bi)sulfonamides sont compris entre 9 et 20. Ils sont donc beaucoup moins acides que les acides forts classiquement utilisés pour la déshydratation de sucres, comme l'acide sulfurique ou les acides sulfoniques dont les pKa dans le DMSO sont compris entre 0 et 3. Ces données de classement d'acidité sont issues de la littérature et bien connues de l'homme de l'art, par exemple on peut se référer à l'article de F. G. Bordwell et al. (J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8398-8401).

Procédé de transformation

Conformément à l'invention, le procédé de transformation de la charge comprenant au moins un sucre est mis en œuvre dans une enceinte réactionnelle en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant de l'eau ou un solvant organique, seuls ou en mélange, à une température comprise entre 30°C et 200°C, et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa.

Le procédé est donc mis en œuvre dans une enceinte réactionnelle comprenant au moins un solvant et dans laquelle ladite charge est mise en présence d'au moins un catalyseur organique de la famille des sulfonamides selon l'invention.

Conformément à l'invention, le procédé opère en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant l'eau ou un solvant organique, seuls ou en mélange.

Les solvants organiques sont avantageusement choisis parmi les alcools comme le méthanol, l'éthanol, les propanols, les butanols, les éthers comme le diéthyléther, le diméthoxyéthane, le tétrahydrofurane, le dioxane, les esters comme le formiate d'éthyle, l'acétate d'éthyle, les lactones comme la γ -valérolactone, la γ -butyrolactone, les carbonates cycliques comme l'éthylène carbonate, le propylène carbonate, les nitriles comme l'acétonitrile, le benzonitrile, les amides comme le diméthylformamide, le diéthylformamide, la *N*-méthylpyrrolidone, les sulfones comme la diméthylsulfone, le sulfolane, les sulfoxides comme le DMSO, les sels d'ammonium comme le chlorure de choline, seuls ou en mélange.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé selon l'invention opère uniquement en présence de solvant organique.

De préférence, ledit procédé selon l'invention opère à une température comprise entre 50°C et 200°C et de manière préférée entre 50°C et 175°C, et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 8 MPa et de manière préférée entre 0,1 et 5 MPa.

5 Généralement le procédé peut être opéré selon différents modes de réalisation. Ainsi, le procédé peut avantageusement être mis en œuvre en discontinu ou en continu. On peut opérer dans une enceinte réactionnelle fermée ou en réacteur semi-ouvert.

10 Le ou les catalyseurs organiques de la famille des sulfonamides sont introduits dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/catalyseur(s) organique(s) compris entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 500, de préférence entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50.

La charge est introduite dans le procédé à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique solvant/charge compris entre 0,1 et 200, de préférence entre 0,3 et 100 et encore préférentiellement entre 1 et 50.

15 Si l'on choisit un procédé en continu, la vitesse massique horaire (débit de charge massique/masse de catalyseur(s) organique(s)) est entre 0,01 h⁻¹ et 5 h⁻¹, de préférence entre 0,02 h⁻¹ et 2 h⁻¹.

A la fin de la réaction, le catalyseur peut être facilement récupéré par précipitation, distillation, extraction ou lavage. Il peut être également récupéré par passage sur une résine échangeuse d'ion comme l'Amberlyst 15 ou l'Amberlyst 31 et recyclé après lavage de cette résine.

Les produits obtenus et leur mode d'analyse

20 Le produit de la réaction du procédé de transformation selon l'invention est le 5-hydroxyméthylfurfural.

A l'issue de la réaction, le milieu réactionnel est analysé par chromatographie phase gaz (GC) pour déterminer la teneur en 5-HMF en présence d'un étalon interne et par chromatographie ionique pour déterminer la conversion de la charge en présence d'un étalon externe.

EXEMPLES

25 Dans les exemples ci-dessous, le glucose et le fructose utilisés comme charge sont commerciaux et utilisés sans purification supplémentaire.

La 3,5-bis(trifluorométhyl)aniline, le benzène-1,3-disulfonylchloride, l'éthylène diamine et l'anhydride trifluorométhanesulfonique utilisés comme précurseurs pour les catalyseurs selon l'invention sont commerciaux et utilisés sans purification supplémentaire.

30 L'Amberlyst 15 est commerciale et utilisée sans purification supplémentaire.

La *N*-méthylpyrrolidone, notée NMP dans les exemples, utilisée comme solvant est commerciale et utilisée sans purification supplémentaire.

Pour les exemples 1 et 2 de préparation des catalyseurs de la famille des sulfonamides, le rendement molaire en sulfonamide est calculé par le rapport entre le nombre de moles de sulfonamide obtenue et le nombre de moles de réactif engagé.

Pour les exemples 3 à 8 de transformation de sucres en 5-HMF, le rendement molaire en 5-HMF est calculé par le rapport entre le nombre de moles de 5-HMF obtenu et le nombre de moles de charge sucre engagé.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur organique sulfonamide 1

A une solution formée de 3,5-bis(trifluorométhyl)aniline (1,00 mL, 6,40 mmol), de pyridine (0,52 mL, 6,40 mmol) et de dichlorométhane anhydre (7 mL) est ajoutée le benzène-1,3-disulfonyl chloride (0,88 g, 3,20 mmol) dissous dans du dichlorométhane anhydre (7 mL). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante jusqu'à conversion totale du benzène-1,3-disulfonyl chloride suivie par spectroscopie RMN ¹H. Le milieu réactionnel est ensuite dilué dans de l'eau et extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 37%. La phase aqueuse est réextraite avec du dichlorométhane. Après lavage des phases organiques avec une solution aqueuse saturée de NaCl, ces dernières sont jointes, séchées sur sulfate de magnésium anhydre, filtrées et évaporées sous vide. Le brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice, la phase mobile étant un gradient CH₂Cl₂/MeOH. La masse de sulfonamide 1 obtenue est de 1,05 g. Le rendement molaire correspondant en sulfonamide 1 est de 50% après purification.

Formule brute : C₁₅H₁₆F₆N₂S Masse moléculaire : 660,0 g.mol⁻¹

RMN¹⁹F (δ (ppm), (CD₃OD, 282 MHz) -64,80 (s)

RMN¹H (δ (ppm), (CD₃OD, 300 MHz) 8,20 (t, *J*= 7,7 Hz, 1H), 8,04 (dd, *J*= 7,7 et 1,1 Hz, 2H), 7,75 (t, *J*= 1,7 Hz, 1H), 7,62 (s, 2H), 7,58 (s, 2H), 7,58 (s, 4H)

Exemple 2 : Préparation du catalyseur organique sulfonamide 2

A une solution formée d'éthylènediamine (0,40 mL, 5,66 mmol), de diméthylaminopyridine (1,45 g, 11,89 mmol) et de dichlorométhane anhydre (10 mL) maintenue à 0°C, est ajouté goutte à goutte l'anhydride trifluorométhanesulfonique (2,0 mL, 11,89 mmol) dissous dans du dichlorométhane anhydre (6 mL). Le milieu réactionnel est agité 1 h à 0°C puis, après remontée à température ambiante, le milieu réactionnel est dilué dans de l'eau et extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1N. La phase aqueuse est réextraite avec du dichlorométhane. Après lavage des phases organiques avec une solution aqueuse

saturée de NaCl, ces dernières sont jointes, séchées sur sulfate de magnésium anhydre, filtrées et évaporées sous vide. Le brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice, la phase mobile étant un gradient $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. La masse de sulfonamide 2 obtenue est de 0,70 g. Le rendement molaire correspondant en sulfonamide 2 est de 38% après purification.

5 Formule brute : $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ Masse moléculaire : $323,97 \text{ g.mol}^{-1}$

RMN^{19}F (δ (ppm), (C_6D_6 , 282 MHz) -77 (s)

RMN^1H (δ (ppm), (C_6D_6 , 300 MHz) 2,28 (s, 4H), 4,00 (br.s, 2H)

Exemple 3 : Transformation du fructose mettant en œuvre le catalyseur organique sulfonamide 1 (conforme)

10 Le catalyseur de l'exemple 1 (0,079 g, 0,12 mmol) est ajouté à une solution de fructose (2,0 g 11,10 mmol) dans la NMP (20 g). Le rapport massique charge/catalyseur est de 25. Le rapport massique solvant/charge est de 10. Le milieu réactionnel est ensuite agité à 120 °C pendant 6 h. La conversion du fructose en 5-HMF est suivi par des prélèvements réguliers d'un aliquot de solution qui est refroidi instantanément à 0°C, redissous dans l'eau et contrôlé par chromatographie ionique. Le
15 rendement en 5-HMF après 6h est de 45%.

Exemple 4 : Transformation du fructose mettant en œuvre le catalyseur organique sulfonamide 2 (conforme)

Le catalyseur de l'exemple 2 (0,055 g, 0,17 mmol) est ajouté à une solution de fructose (2,0 g, 11,10 mmol) dans la NMP (20 g). Le rapport massique charge/catalyseur est de 36. Le rapport
20 massique solvant/charge est de 10. Le milieu réactionnel est ensuite agité à 120 °C pendant 6 h. La conversion du fructose en 5-HMF est suivi par des prélèvements réguliers d'un aliquot de solution qui est refroidi instantanément à 0°C, redissous dans l'eau et contrôlé par chromatographie ionique. Le rendement molaire en 5-HMF après 6h est de 61%.

Exemple 5 : Transformation d'un mélange de glucose et fructose mettant en œuvre le catalyseur organique sulfonamide 1 (conforme)

25 Le catalyseur de l'exemple 1 (0,079 g, 0,12 mmol) est ajouté à un mélange de fructose et de glucose 50% poids/50% poids (2,0 g, 11,10 mmol) dans la NMP (20 g). Le rapport massique charge/catalyseur est de 25. Le rapport massique solvant/charge est de 10. Le milieu réactionnel est ensuite agité à 120 °C pendant 6 h. La conversion du fructose en 5-HMF est suivi par des
30 prélèvements réguliers d'un aliquot de solution qui est refroidi instantanément à 0°C, redissous dans l'eau et contrôlé par chromatographie ionique. Le rendement molaire en 5-HMF après 6h est de 43%.

Exemple 6 : Transformation d'un mélange de glucose et fructose mettant en œuvre le catalyseur organique sulfonamide 2 (conforme)

Le catalyseur de l'exemple 2 (0,055 g, 0,17 mmol) est ajouté à un mélange de fructose et de glucose 50% poids/50% poids (2,0 g, 11,10 mmol) dans la NMP (20 g). Le rapport massique charge/catalyseur est de 36. Le rapport massique solvant/charge est de 10. Le milieu réactionnel est ensuite agité à 120 °C pendant 6 h. La conversion du fructose en 5-HMF est suivi par des prélèvements réguliers d'un aliquot de solution qui est refroidi instantanément à 0°C, redissous dans l'eau et contrôlé par chromatographie ionique. Le rendement molaire en 5-HMF après 6h est de 60%.

Exemple 7 comparatif : Transformation de fructose sans catalyseur (non conforme)

Le fructose (2,0 g, 11,10 mmol) est dissous dans la NMP (20 g). Le rapport massique solvant/charge est de 10. Le milieu réactionnel est ensuite agité à 120 °C pendant 6 h. La conversion du fructose en 5-HMF est suivi par des prélèvements réguliers d'un aliquot de solution qui est refroidi instantanément à 0°C, redissous dans l'eau et contrôlé par chromatographie ionique. Le rendement molaire en 5-HMF après 6h est inférieur à 1%.

Exemple 8 comparatif : Transformation de fructose mettant en œuvre une résine acide fort et corrosive (Amberlyst 15), (non conforme)

L'Amberlyst 15 (0,040 g) est ajoutée à une solution de fructose (2,0 g, 11,10 mmol) dans la NMP (20 g). Le rapport massique charge/catalyseur est de 50,0. Le rapport massique solvant/charge est de 10. Le milieu réactionnel est ensuite agité à 120 °C pendant 6 h. La conversion du fructose en 5-HMF est suivi par des prélèvements réguliers d'un aliquot de solution qui est refroidi instantanément à 0°C, redissous dans l'eau et contrôlé par chromatographie ionique. Le rendement molaire en 5-HMF après 6h est de 45%.

Exemple	Charge	Catalyseur	Temps	Rendement (%)
3	Fructose	Sulfonamide 1	6h	45
4	Fructose	Sulfonamide 2	6h	61
5	Glucose+Fructose	Sulfonamide 1	6h	43
6	Glucose+Fructose	Sulfonamide 2	6h	60
7	Fructose	Sans catalyseur	6h	< 1
8	Fructose	Amberlyst	6h	45

Tableau 1

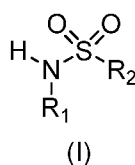
La cinétique de réaction est plus rapide et le rendement en 5-HMF est supérieur dans le cas de l'utilisation du catalyseur organique faiblement acide sulfonamide 2 selon l'invention comparativement à un acide sulfonique fort comme l'Amberlyst 15, à savoir environ 60% de rendement molaire en 5-HMF en présence de sulfonamides contre 45% pour la résine acide forte Amberlyst 15 après 6 heures de réaction.

La cinétique de réaction et le rendement en 5-HMF sont identiques dans le cas de l'utilisation du catalyseur organique faiblement acide sulfonamide 1 selon l'invention comparativement à un acide sulfonique fort comme l'Amberlyst 15, à savoir environ 45% de rendement molaire en 5-HMF après 6 heures de réaction.

Il paraît donc de manière inattendue par rapport au caractère peu acide, non corrosif et non toxique des (bi)sulfonamides qu'il est nettement avantageux d'utiliser les catalyseurs organiques selon l'invention comparativement à une résine acide forte classiquement utilisée pour la transformation de sucres en 5-HMF.

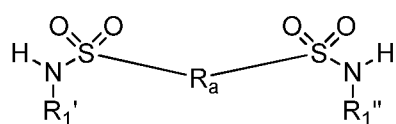
REVENDICATIONS

1. Procédé de transformation d'une charge comprenant au moins un sucre en 5-hydroxyméthylfurfural, dans lequel ladite charge est mise en contact avec un ou plusieurs catalyseurs organiques en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant l'eau ou un solvant organique seuls ou en mélange, à une température comprise entre 30°C et 200°C, et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 10 MPa dans lequel le ou lesdits catalyseurs organiques sont choisis parmi les composés sulfonamides choisis parmi les monosulfonamides de formule générale (I) :

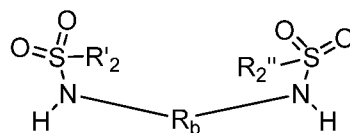


dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les groupements hydrogène, alkyle, haloalkyle et aryle mono ou polycycliques, lesdits groupements R_1 et R_2 pouvant être aromatiques, substitués ou non,

et les composés sulfonamides choisis parmi les bisulfonamides de formule générale (IIa) ou (IIb) :



(IIa)



(IIb)

dans laquelle R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les groupements hydrogène, alkyle, haloalkyle et aryle, lesdits groupements R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' pouvant être substitués ou non, et dans laquelle R_a et R_b sont choisis parmi les groupements arylène, alkylène et cycloalkylène lesdits groupements R_a et R_b pouvant être substitués ou non.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit sucre est choisi parmi les oligosaccharides et les monosaccharides, seuls ou en mélange.
3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel les monosaccharides sont choisis parmi le glucose, le mannose, le fructose, pris seuls ou en mélange.

4. Procédé selon la revendication 2 dans lequel les oligosaccharides sont choisis parmi le saccharose, le lactose, le maltose, l'isomaltose, l'inulobiose, le mélibiose, le gentiobiose, le tréhalose, le cellobiose, le cellotriose, le cellotetraose et les oligosaccharides issus de l'hydrolyse desdits polysaccharides issus de l'hydrolyse de l'amidon, de l'inuline, de la cellulose ou de l'hémicellulose, pris seuls ou en mélange.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel R_1 et R_2 sont choisis parmi les groupements alkyles ayant 1 à 8 carbones, linéaires ou ramifiés.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel lesdits groupements R_1 et R_2 sont choisis parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, secbutyle et tertbutyle, heptyle et octyle.
7. Procédé selon les revendications 1 à 4, dans lequel R_1 et R_2 sont choisis des groupements haloalkyle choisis parmi le trifluorométhyle et le 1,2-dichloroéthyle.
8. Procédé selon les revendications 1 à 4, dans lequel R_1 et R_2 sont choisis des groupements aryles monocycliques choisis parmi les groupements phényle, tolyle, xylyle, mésityle et cuményle.
9. Procédé selon les revendications 1 à 4, dans lequel R_1 et R_2 sont des groupements aryles polycycliques choisis parmi les groupements naphthyle, anthryle, phénantryle et fluroényle.
10. Procédé selon les revendications 1 à 4, dans lequel lesdits groupements R_1 et R_2 , identiques ou différents, sont choisis parmi les groupements phényle, alkyle et haloalkyle.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont des groupements alkyles choisis parmi les groupements ayant 1 à 8 carbones, linéaires ou ramifiés.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont choisis parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, secbutyle et tertbutyle, heptyle et octyle.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont des groupements haloalkyles, choisis parmi le trifluorométhyle et le 1,2-dichloroéthyle.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel R_1' , R_1'' , R_2' et R_2'' sont des groupements aryles choisis parmi les groupements phényle, tolyle, xylyle, mésityle et cuményle ou polycycliques.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel R_a est un groupement arylène ou alkylène et R_b est un groupement cycloalkylène ou alkylène éventuellement substitué par un groupement phényle.
- 5 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la température est comprise entre 50°C et 200°C, et dans lequel la pression est comprise entre 0,1 MPa et 8 MPa.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la charge est introduite à un rapport massique solvant/charge compris entre 0,1 et 200.
- 10 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les catalyseurs organiques de la famille des sulfonamides sont introduits à un rapport massique charge/catalyseur(s) organique(s) compris entre 1 et 1000.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/067127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07D307/48
 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)
 C07D

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/078982 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 30 May 2014 (2014-05-30) abstract pages 2-3 pages 6-8 examples 1, 2 claims 1-12	1-18
Y	----- CN 102 989 513 B (UNIV HUAZHONG AGRICULTURAL) 4 February 2015 (2015-02-04) abstract pages 2-4 examples 1-4 claims 1-5 figures 14-17 ----- -/-	1-18



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

19 September 2016

Date of mailing of the international search report

28/09/2016

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

Dunet, Guillaume

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/067127

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ROBERT-JAN VAN PUTTEN ET AL: "Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources", CHEMICAL REVIEWS, vol. 113, no. 3, 11 February 2013 (2013-02-11), pages 1499-1597, XP055178262, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/cr300182k page 1504 - page 1548; tables 8, 9, 11-13, 15-33 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/067127

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014078982	A1	30-05-2014	NONE

CN 102989513	B	04-02-2015	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/067127

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07D307/48 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) C07D		
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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2014/078982 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 30 mai 2014 (2014-05-30) abrégé pages 2-3 pages 6-8 exemples 1, 2 revendications 1-12 -----	1-18
Y	CN 102 989 513 B (UNIV HUAZHONG AGRICULTURAL) 4 février 2015 (2015-02-04) abrégé pages 2-4 exemples 1-4 revendications 1-5 figures 14-17 ----- -/-	1-18
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 19 septembre 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/09/2016
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 Dunet, Guillaume

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	ROBERT-JAN VAN PUTTEN ET AL: "Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources", CHEMICAL REVIEWS, vol. 113, no. 3, 11 février 2013 (2013-02-11), pages 1499-1597, XP055178262, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/cr300182k page 1504 - page 1548; tableaux 8, 9, 11-13, 15-33 -----	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/067127

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014078982	A1	30-05-2014	AUCUN
CN 102989513	B	04-02-2015	AUCUN