



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006039A3

NUMERO DE DEPOT : 09200930

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 26 Avril 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 28 Octobre 1992 à 14H50 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ENICHEM SYNTHESIS S.p.A.
Via Ruggero Settimo 55, PALERMO(ITALIE)

représenté(e)(s) par : ADYNS Gilbert, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 - B 1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : DECARBOXYLATION DES CARBONATES D'ALCOYLE EN ETHERS ALCOYLIQUES.

PRIORITE(S) 29.10.91 IT ITA91MI2865

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

Bruxelles, le 26 Avril 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

Décarboxylation des carbonates d'alcoyle en éthers
alcoyliques.

La présente invention concerne un nouveau procédé pour la production d'éthers, qui consiste en la décarboxylation, dans des conditions appropriées et sur un catalyseur hétérogène formé d'un métal noble sur support, de carbonates d'alcoyle obtenus par la transestérification
5 d'alcools ou de glycols par des carbonates de dialcoyle.

Le procédé le plus largement connu pour obtenir sélectivement les éthers dialcoyliques ou les polyéthers à terminaison dialcoyle consiste à faire réagir les alcools
10 ou les glycols ou polyalcoylèneglycols correspondants avec des agents d'alcoylation sélectifs tels que le chlorure et le sulfate de méthyle, les phosphates d'alcoyle, etc.

Ceci nécessite cependant d'utiliser des réactifs qui sont potentiellement dangereux pour l'environnement et ces réactions donnent naissance à des sous-produits qui
15 doivent être évacués (CaCl_2 , sulfates, etc.).

Il n'existe pas d'autres procédés dans l'état connu de la technique pour produire des (poly)éthers à terminaison dialcoyle issus d'alcools, de glycols et/ou
20 monoalcoylpolyéthéralcools, tandis qu'on connaît des procédés pour produire des éthers aryl-alcoyliques, comme décrit, par exemple, dans les brevets FR n° 1 576 096 et WO n° 86/03485. Suivant des brevets, les éthers aryl-alcoyliques sont obtenus par expulsion de dioxyde de carbone
25 (décarboxylation) d'un carbonate d'aryle et d'alcoyle obtenu de l'une ou l'autre façon. La réaction de décarboxylation a lieu en présence de catalyseurs de différentes espèces et est facilitée par la présence du radical phényle.

Par exemple, suivant le document WO n° 86/03485,
30 le carbonate de méthyle et de phényle (obtenu à partir de carbonate de diméthyle et de phénol) peut être converti avec un rendement et une sélectivité élevés en anisole à l'aide de catalyseurs acides inorganiques (zéolites acides,

alumine, silice-alumine) à une température d'environ 250 à 280°C.

Les mémoires de ces brevets concernent cependant des substrats spéciaux et la conversion des carbonates en éthers vise particulièrement la conversion des carbonates d'aryle en éthers aryliques.

Conformément à ce qui est décrit ci-dessus, les éthers diaryliques sont obtenus par décarboxylation des carbonates de diaryle correspondants (JP n° 70 019 508, JP n° 69 011 377).

Les réactions de décarboxylation appartenant à l'état connu de la technique ne peuvent donc être appliquées avec succès qu'à des substrats spéciaux.

Le but de la présente invention est de montrer comment à l'aide de catalyseurs appropriés (par exemple Ru/Al₂O₃), la réaction de décarboxylation peut également être appliquée à des substrats plus difficiles, comme les alcoylcarbonates des polyéthers, de même qu'à ceux mentionnés dans l'état connu de la technique.

Avec les procédés connus, il n'est en fait pas possible d'obtenir les éthers dialcoyliques ou les polyéthers à terminaison dialcoyle, parce que la réaction de décarboxylation des carbonates correspondants n'est pas suffisamment sélective à cause de l'importance considérable des réactions secondaires.

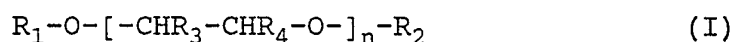
La Demanderesse a, en fait, observé que lorsque les procédés précités de l'état connu de la technique sont appliqués à la synthèse des (poly)éthers à terminaison dialcoyle, des réactions extrêmement destructives pour la structure du polymère ont lieu avec certains catalyseurs (catalyseurs de type acide, comme les acides de Lewis et Brønsted), tandis que d'autres catalyseurs (bases organiques et inorganiques) favorisent les réactions de dismutation plutôt que de décarboxylation.

Le but de la présente invention est dès lors de procurer un procédé catalytique de préparation des éthers

alcoyliques et, en particulier, des éthers méthyliques des alcools, des glycols, des monoalcoylpolyéthéralcools, etc., qui, en évitant l'utilisation des agents d'alcoylation de l'état connu de la technique tels que les halogénures et sulfates d'alcoyle déjà mentionnés, permet d'obtenir les produits en question par décarboxylation directe des alcoylcarbonates correspondant aux alcools et glycols précités.

En particulier, il s'est révélé possible de préparer les éthers dialcoyliques et/ou polyéthers à terminaison dialcoyle par décarboxylation des carbonates respectifs dans des conditions de réaction particulières et en présence d'un catalyseur approprié.

En conformité avec cette découverte, le premier aspect de la présente invention est un procédé pour la préparation de (poly)éthers à terminaison dialcoyle répondant à la formule générale (I) :



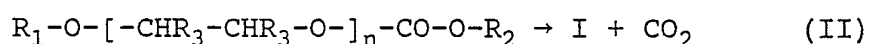
où

R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un radical alcoyle linéaire comptant 1 à 6 atomes de carbone,

R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, et

n est un entier de 0 à 20,

caractérisé en ce qu'un carbonate organique (II) est décarboxylé par chauffage en présence d'un catalyseur formé de ruthénium et/ou de rhodium et/ou de palladium et/ou de platine déposé sur alumine, silice, silice-alumine ou magnésie (MgO) et en conformité avec la réaction suivante :



La température de réaction s'échelonne de 100 à

350°C, de préférence de 170 à 280°C.

Le catalyseur est formé d'un ou plusieurs métaux parmi ceux précités, présents sur le support en quantités de 0,1 à 20% en poids.

5 Le catalyseur est de préférence déposé sur alumine ou sur silice-alumine en une quantité de 1 à 10% en poids.

La préparation d'un catalyseur sur support du type mentionné ci-dessus est décrite dans la littérature et
10 d'autres sources qui peuvent être consultées sont, par exemple, Koori Fujimoto et al.; Journal of Catalysis 61, 7-14, 1980.

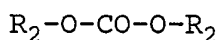
Ces catalyseurs peuvent également être trouvés sur le marché. Par exemple, la Demanderesse a utilisé du
15 ruthénium déposé sur alumine de la Société Engelhard (ESCAT 44) pour certaines des expériences décrites dans les exemples ci-après.

Bien que le procédé puisse être exécuté en phase gazeuse, cette pratique est possible uniquement avec les
20 carbonates inférieurs de structure II (faible valeur de n), et il est préférable dans la plupart des cas d'opérer en phase liquide, en maintenant le catalyseur en suspension ou à l'état tassé dans un lit fixe. Du fait que les temps de réaction dans l'intervalle de température préféré varient
25 de quelques minutes à plusieurs heures suivant la structure du composé II, les temps de contact sont calculés de manière à porter au maximum la conversion et la sélectivité. Avec les composés de structure II ($n \geq 1$), la vitesse de réaction maximum est observée lorsque $R_2 = CH_3$.

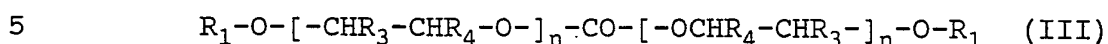
30 Le choix exact du temps de réaction permet de réduire au minimum la formation des sous-produits due aux réactions secondaires.

L'une de ces réactions secondaires qui concerne les carbonates d'alcoyle asymétriques consiste dans la
35 dismutation de deux molécules de II donnant naissance à un carbonate de dialcoyle et à III conformément au schéma

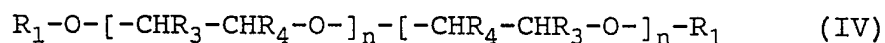
suivant :



+



A son tour, III est transformé en le polyéther IV avec dégagement de CO₂. En règle générale, ce processus est cinétiquement plus lent que celui convertissant II en I.



10 Lorsque dans l'un des produits, R₂ est méthyle, l'un des produits de la dismutation est le carbonate de diméthyle qui peut être recueilli par distillation même aux températures de réaction et dès lors utilisé à nouveau pour la préparation de II.

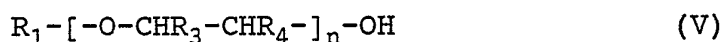
15 Les réactions secondaires telles que décrites ci-dessus sont considérablement limitées (les quantités de IV sont presque nulles) par diminution du temps de réaction au point que la conversion de II en I n'excède pas 70%. La quantité de II qui n'a pas réagi est séparée et recyclée,
20 ce qui est facilité par l'hétérogénéité du catalyseur.

Lorsque le procédé est exécuté en phase liquide, le catalyseur est mis en suspension dans le carbonate de formule II et le rapport entre le poids du catalyseur et celui du carbonate liquide est généralement de 0,1 à 30%.
25 Pendant la réaction, les produits les plus volatils peuvent être laissés dans le milieu de réaction ou être séparés des autres par distillation. Au taux de conversion requis, le catalyseur peut être séparé des liquides de réaction par filtration (par exemple par filtration sur un verre fritté)
30 et utilisé une nouvelle fois pour les cycles catalytiques suivants. Du liquide de réaction collecté est fractionné,

ce qui permet de recueillir les produits souhaités et de recycler les produits de dismutation (carbonate de dialcoyle).

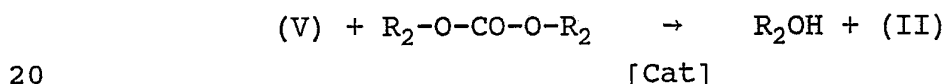
En ce qui concerne des carbonates organiques de formule II, ceux-ci peuvent être préparés aisément suivant l'un quelconque des procédés de l'état connu de la technique.

Un procédé fort simple consiste dans la réaction des alcools, des glycols, des monoalcoylpolyéthéralcools, etc., de structure V :



avec un chloroformiate d'alcoyle (de préférence le chloroformiate de méthyle) $Cl-COO-R_2$ en présence d'une base.

Un autre procédé consiste dans la transestérification catalytique des composés ci-dessus (température de $+60^\circ C$ à $+200^\circ C$) avec les carbonates de dialcoyle (carbonates de diméthyle, etc.) en excès considérable (2 à 10 fois) conformément à la réaction :



II peut être purifié, de préférence après séparation du catalyseur, par distillation.

Les exemples expérimentaux ci-après offrent une meilleure illustration de l'invention.

A la lecture des exemples, il convient d'observer que la conversion (C%) est donnée par la relation :

$$C\% = 100 - [n.M_{c.r.}/n.M_{c.i.} \times 100]$$

où $n.M_{c.r.}$ est le nombre de moles de carbonate II à la fin de la réaction dans le liquide recueilli, $n.M_{c.i.}$ est le nombre de moles de carbonate II initialement amené à

réagir :

$$n.M_{c.r.} = \left[\frac{P_{l.r.} \times P_c (\%)}{100 PM_c} \right]$$

où $P_{l.r.}$ est le poids de liquide recueilli à la fin de la réaction (distillat + produit dans la chaudière); $P_c (\%)$ est le pourcentage de carbonate dans le liquide recueilli
 5 conformément aux données analytiques de la chromatographie gazeuse et PM_c est le poids moléculaire du carbonate.

La sélectivité (%), $S\%$, est exprimée par :

$$S\% = \left[\frac{nM_{et} \times 100}{nM_{c.r.}} \right] \quad \begin{matrix} \{ \\ \} \end{matrix}$$

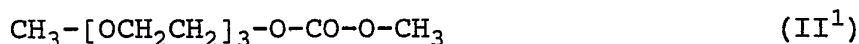
où $n.M_{et}$ est le nombre de moles de l'éther de structure I à la fin de la réaction et $n.M_{c.r.}$ est, comme déjà indiqué, le
 10 nombre de moles de carbonate converti et, par conséquent, avec la signification déjà exprimée pour $C\%$, tandis que :

$$nM_{et} = \left[\frac{P_{e.r.} \times P_{et} (\%)}{100 \times PM_{et}} \right]$$

où $P_{e.r.}$ a la signification définie ci-dessus et $P_{et} (\%)$ est le pourcentage en poids d'éther de structure I déduit des données analytiques de la chromatographie gazeuse.

EXEMPLE 1.-

Préparation du monométhylcarbonate de l'éther monométhylique de triéthylèneglycol.



5 On introduit dans un ballon à trois cols muni d'un thermomètre et d'un agitateur magnétique, de même que d'une colonne de fractionnement à dix plateaux équipée d'une tête de distillation à refroidissement par eau adaptée au sommet du ballon, du carbonate de diméthyle (CDM) (1802 g, 10 20 moles), de l'éther monométhylique de triéthylèneglycol (328,4 g, 2,0 moles) et du $\text{Ti}[\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7)]_4$ (2,0 ml, 0,97%).

On porte le contenu du ballon à la température de reflux et on recueille le mélange azéotropique CDM/méthanol (P.Eb. 64°C à 760 mm Hg) à la tête de la colonne, ce qui 15 nécessite environ 10 heures.

A ce stade, on ajoute de l'eau (10 ml) dans le ballon et après agitation pendant environ 10 minutes, on exécute la distillation en éliminant d'abord l'excès de DMC et en distillant ensuite II^1 (P.M. 222,2, P.Eb. +158°C à 20 1 mm Hg, $n_{\text{D},23^\circ\text{C}} = 1,4229$) (399,6 g, rendement 90%; pureté à la chromatographie gazeuse 98%).

EXEMPLE 2.-

Conversion du monométhylcarbonate d'éther monométhylique de triéthylèneglycol [II^1] en éther diméthylique de 25 triéthylèneglycol.



On introduit dans un ballon de Claisen de 100 ml, muni d'une tête de distillation précédée d'une colonne de Vigreux (longueur de 10 cm) et d'un agitateur magnétique, 30 [II^1] (70 g, 0,3153 mole) et le catalyseur formé de Ru métallique (5% en poids) déposé sur support d' Al_2O_3 (ESCAT 44 Engelhard) (4 g, 5,71% en poids).

On immerge le ballon de Claisen dans un bain d'huile de silicone à +229°C et on commence une vive agitation maintenant le catalyseur en suspension. Il se produit un rapide dégagement de dioxyde de carbone qui se maintient constant pendant environ 2 heures et qui diminue ensuite rapidement au cours de la troisième et de la quatrième heure, au terme desquelles on arrête l'expérience.

Au cours des 4 heures, on recueille dans le condenseur environ 30 ml de distillat qu'on ajoute ensuite au contenu du ballon et qu'on sépare ensuite du catalyseur par filtration sur un disque en verre fritté.

La production est de 53 g d'un liquide légèrement brun accusant à l'analyse par chromatographie gazeuse, la composition centésimale suivante :

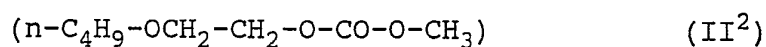
15	<u>Produit</u>	<u>% en poids</u>
	CDM	1,7
	[I ¹]	48,3
	[II ¹]	1,7
	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₆ CH ₃	10,2
20	C ₃ (OCH ₂ CH ₂) ₃ -O-CO-O-(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃	24,7
	Autres	13,4

La conversion de II¹ est C(%) = 98, tandis que la sélectivité pour II¹ est S% = 45,7.

EXEMPLES 3 A 7.-

25 On prépare les carbonates suivants en appliquant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 :

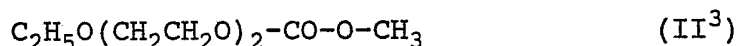
Monométhylcarbonate de n-butoxyéthanol.



à partir de 2-butoxyéthanol (236,4 g, 2,0 moles) et de CDM (1802 g, 20 moles), P.Eb. 125 à 127°C sous 50 mm Hg, $n_{D,+25^\circ C} = 1,4091$, pureté à la chromatographie gazeuse = 96%

(299 g, rendement 85%).

Monométhylcarbonate d'éther monoéthylique de diéthylène-glycol.



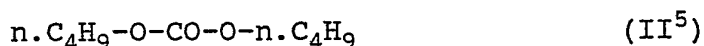
- 5 à partir d'éther monoéthylique de diéthylèneglycol (268 g, 2,0 moles) et de CDM (1802 g, 230 moles); P.Eb. 68°C sous 2 mm Hg, $n_{\text{D},+25^\circ\text{C}} = 1,4186$; pureté à la chromatographie gazeuse 99% (353 g, rendement 92%).

Bis-monométhylcarbonate de tétraéthylèneglycol

- 10 $\text{CH}_3\text{-O-CO-O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_4\text{-CO-O-CH}_3 \quad (\text{II}^4)$

à partir de tétraéthylèneglycol (194,2 g, 1,0 mole) et de CDM (1352 g, 15,0 moles), P.Eb. 173°C sous 0,2 mm Hg, $n_{\text{D},+25^\circ\text{C}} = 1,4406$, pureté à la chromatographie gazeuse = 96% (192 g, rendement 62%).

- 15 Carbonate de di-n-butyle.



à partir de butanol (128 g, 2,0 moles) et de CDM (117,6 g, 1,3 mole), (108,6 g, rendement de 85%).

Carbonate de di-n-butoxyéthyle.

- 20 $\text{n.C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-O-CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-n.C}_4\text{H}_9 \quad (\text{II}^6)$

à partir d'éther monobutylique d'éthylèneglycol (236 g, 2,0 moles) et de CDM (117,6 g, 1,3 mole); P.Eb. 150°C sous 7 mm Hg, $n_{\text{D},+22^\circ\text{C}} = 1,4290$ (217,5 g, rendement 83%).

EXEMPLE 8.-

- 25 Conversion du monométhylcarbonate de 2-butoxyéthanol [II²] en éther méthylique de butoxyéthyle [I²].

On introduit dans l'appareil décrit dans l'exemple 2, 70 g (0,397 mole) de [II²] et 4 g de Ru (5% en

poids) sur Al_2O_3 .

On immerge le ballon dans un bain à $+225^\circ\text{C}$ et on poursuit la réaction sous vive agitation pendant un total de 90 minutes au cours desquelles on recueille environ 57 ml de distillat.

On arrête la réaction, on refroidit le ballon jusqu'à la température ambiante et on ajoute un supplément de 70 g de $[\text{II}^2]$. On immerge le ballon à nouveau dans le bain à $+225^\circ\text{C}$ et on poursuit la réaction pendant encore 2 heures au cours desquelles on distille environ 45 ml de liquide.

On ajoute ce dernier à la quantité initiale qu'on ajoute alors au liquide restant dans le ballon pour obtenir 106 g de produit dont l'analyse par chromatographie gazeuse indique la composition suivante :

	CDM	9,1%
	(II^2)	9,9%
	(I^2)	45,5%
	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2]_2\text{O}$	14,4%
20	$[\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{C}=\text{O}$	15,6%
	Autres	5,5%
	$\text{C}\% = 92,5$	
	$\text{S}\% = 49,6$	

Le présent exemple montre que plus d'un cycle catalytique peut être effectué sur le même catalyseur.

EXEMPLE 9.-

Conversion du monoéthylcarbonate d'éther monométhylrique de diéthylèneglycol $[\text{II}^3]$ en éther monométhylrique d'éther monoéthylrique de diéthylèneglycol $[\text{I}^3]$.

On fait réagir du monométhylcarbonate d'éther monoéthylrique de diéthylèneglycol $[\text{II}^3]$ (35 g, 0,182 mole) à $+225^\circ\text{C}$ avec 3,5 g (10% en poids) de Ru (5%) sur Al_2O_3 pendant 2 heures dans un ballon de Claisen. Après mélange

du liquide dans le ballon avec le distillat, l'analyse chromatographique gazeuse indique la composition suivante pour les 25,4 g qui sont collectés.

	CDM	3%
5	[I ³] C ₂ H ₅ O[CH ₂ CH ₂ O] ₂ CH ₃	42,15%
	[II ³] CH ₃ -O-CO-O-[CH ₂ CH ₂ O] ₂ C ₂ H ₅	5,42%
	[III ³] [C ₂ H ₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂] ₂ C=O	27,7%
	[IV ³] C ₂ H ₅ [OCH ₂ CH ₂] ₄ OC ₂ H ₅	7,2%
	Autres	14,5%

10 Dès lors, conformément à l'analyse :

$$C\% = 83,5$$

$$S\% = 44,0$$

EXEMPLE 10.-

On répète la même expérience que dans l'exemple 9 en partant de 4 g du même catalyseur et de 35 g de [II³]. On arrête la réaction après 45 minutes pour obtenir 29,4 g de liquide ayant la composition suivante (chromatographie gazeuse) :

	CDM	1,7%
20	[II ³]	43,8%
	[I ³],	21,9%
	[IV ³]	3,4%
	[III ³]	24,4%
	Autres	4,8%

25 Suivant l'analyse :

$$C\% = 63,2$$

$$C\% = 37,8$$

Le présent exemple montre comment, aux faibles

conversions, il est possible de réduire au minimum la quantité de [IV³] et donc d'augmenter la sélectivité en faveur de [I³] en recyclant [III³] et en le faisant réagir avec le CDM pour obtenir [II³].

5 EXEMPLE 11.-

Conversion du bis-monométhylcarbonate de tétraéthylèneglycol [II⁴] en éther diméthylrique de tétraéthylèneglycol (I⁴).

On fait réagir [II⁴] (70 g, 0,2258 mole) à +225°C pendant 4,5 heures avec 4,0 g de Ru (%) sur Al₂O₃.

10 Au terme de la réaction, on exécute une distillation fractionnée qui donne, en plus de 3,5 g de produits légers, l'éther diméthylrique de tétraéthylèneglycol [I⁴] (16 g, 0,072 mole, rendement 35%).

EXEMPLE 12.-

15 Conversion de carbonate de di-n-butyle [II⁵] en éther di-n-butylrique [I⁵].

On fait réagir du carbonate de di-n-butyle (145 g, 0,8333 mole) comme dans l'exemple 1 à +225°C en présence de Ru (5%) sur Al₂O₃. Après 11 heures, on recueille
20 123 g de liquide accusant à l'analyse par chromatographie gazeuse, la composition suivante :

	CDM	4,5%
[I ⁵]	O[C ₄ H ₉] ₂	46%
[III ⁵]	O=C[OC ₄ H ₉]	45%
25	Autres	4,5%

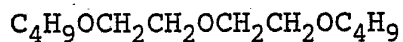
C% = 61,8

S% = 84,5

EXEMPLE 13.-

Conversion du carbonate de bis[étermonobutylique d'éthylèneglycol] [II⁶] en éther dibutylique de diéthylèneglycol [I⁶].

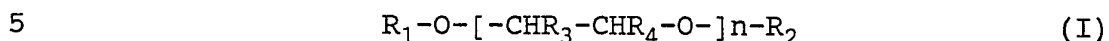
5



On fait réagir [II⁶] (50 g, 0,19 mole) et Ru (5%) sur Al₂O₃ (40 g) à plus de 230°C pendant environ 9 heures. Le liquide collecté au terme de l'expérience forme une quantité de 38,5 g. La distillation sous vide donne une fraction de 29 g
10 de I⁶ bouillant à 120°C sous 7 torrs (rendement 70%).

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé de préparation de (poly)éthers à terminaison dialcoyle de la formule générale (I) :



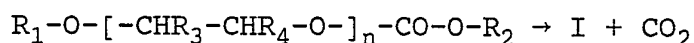
où

R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent un radical alcoyle linéaire comptant 1 à 6 atomes de carbone,

10 R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, et

n est un entier de 0 à 20,

caractérisé en ce qu'un carbonate organique (II) est décarboxylé par chauffage en présence d'un catalyseur
15 formé de ruthénium et/ou de rhodium et/ou de palladium et/ou de platine déposé sur alumine, silice, silice-alumine ou magnésie (MgO) en conformité avec la réaction suivante :



2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la température de réaction s'échelonne
20 de 100 à 350°C, de préférence de 170 à 280°C.

3.- Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur est formé d'un ou plusieurs métaux parmi ceux mentionnés, déposés sur le
25 support en une quantité s'échelonnant de 0,1 à 20% en poids, par rapport au support.

4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le métal est déposé sur le support en une quantité s'échelonnant de 1 à 10% en poids, par rapport
30 au support.

5.- Procédé suivant la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le métal est de préférence déposé sur

alumine ou sur silice-alumine.



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BE 9200930
BO 3898

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
P,A	EP-A-0 476 784 (UNION CARBIDE) * page 6, ligne 42 - page 7, ligne 34; exemples * ---	1-5	C07C41/01 C07C43/04 C07C43/11
A	TETRAHEDRON LETTERS no. 8, 1975, OXFORD,GB pages 593 - 596 R TAYLOR 'The thermal decomposition of carbonates to ethers' * page 594, ligne 13 - ligne 20 * ---	1-5	
A	TETRAHEDRON LETTERS vol. 32, no. 44, 28 Octobre 1991, OXFORD,GB pages 6315 - 6318 R C LAROCK ET AL 'Synthesis of allylic aryl ethers via palladium-catalyzed decarboxylation of allylic aryl carbonates' * le document en entier * -----	1-5	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C07C
		Date d'achèvement de la recherche 14 SEPTEMBRE 1993	Examineur HEYWOOD C.J.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

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

BE 9200930
BO 3898

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14/09/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0476784	25-03-92	US-A- 5210322	11-05-93
		AU-A- 8464191	26-03-92
		CA-A- 2051468	21-03-92
		CN-A- 1061953	17-06-92
		JP-A- 4257537	11-09-92
