

(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
10 juin 2010 (10.06.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/063655 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 51/27 (2006.01) B01J 14/00 (2006.01)
C07C 55/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2009/065995

(22) Date de dépôt international :
27 novembre 2009 (27.11.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
08/06728 1 décembre 2008 (01.12.2008) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
RHODIA OPERATIONS [—/FR]; 40 rue de la Haie-
Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CARVIN,
Philippe [FR/FR]; 32, rue des soeurs Bouvier, F-69005
Lyon (FR). BELLENGER, Fabien [FR/CN]; Room
2204, Block 4, 168 Hongqiao road, Shanghai, Shanghai
200031 (CN). CROTTIER-COMBE, Serge [FR/FR];
Lotissement de Vernay, F-38790 Diemoz (FR).

(74) Mandataire : CHATELAN, Florence; Direction de la
Propriété Industrielle, 85 avenue des Frères Perret,
F-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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (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, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : METHOD FOR THE PRODUCTION OF ADIPIC ACID

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ADIPIQUE

(57) Abstract : The invention relates to a method for the production of adipic acid, carried out in devices made from a material resistant to corrosion from the synthesis medium. More specifically, the invention relates to a method for the production of adipic acid, carried out in devices, some of which are made from a material resistant to nitric corrosion. The corrosion-resistant material is a duplex ferritic-austenitic stainless steel of type X2 CrNiN23-4 (1.4362) according to European nomenclature.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acide adipique mis en œuvre dans des dispositifs réalisés en matériau résistant à la corrosion du milieu de synthèse. Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de fabrication d'acide adipique mis en œuvre dans des dispositifs dont certains sont réalisés dans un matériau résistant à la corrosion nitrique. Le matériau résistant à la corrosion est un acier inoxydable austénoferritique dit duplex de type X2 CrNiN23-4 (1.4362) selon la nomenclature européenne.



WO 2010/063655 A1

Procédé de fabrication d'acide adipique

5

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acide adipique mis en œuvre dans des dispositifs réalisés en matériau résistant à la corrosion du milieu de synthèse.

10 L'acide adipique est un composé chimique important utilisé comme matière première dans la fabrication de nombreux produits et dans de nombreuses applications. Ainsi, l'acide adipique est utilisé comme composé intermédiaire pour la synthèse de composés macromoléculaires tels que les polyamides, plus particulièrement le PA6-6, les polyesters, polyuréthannes, par exemple. Cet article est également utilisé pour la fabrication de
15 plastifiant ou comme additifs.

Plusieurs procédés de fabrication de l'acide adipique sont connus et exploités industriellement. Actuellement, le procédé principal exploité industriellement consiste à oxyder par l'oxygène le cyclohexane pour obtenir des composés intermédiaires
20 cyclohexanol et cyclohexanone, généralement un mélange de ces deux composés. Dans une étape ultérieure, les composés intermédiaires, cyclohexanol/cyclohexanone, sont oxydés en acide adipique par de l'acide nitrique, en présence d'un catalyseur

L'acide adipique est récupéré et purifié par les techniques habituelles et
25 préférentiellement, par cristallisation.

La réaction d'oxydation nitrique des composés intermédiaires est mise en œuvre dans des dispositifs et réacteurs devant résister à la corrosion nitrique. Généralement, ces dispositifs et réacteurs sont construits en aciers spéciaux commercialisés pour leur
30 résistance à la corrosion nitrique.

Toutefois, il est observé dans les conditions de température et selon la nature des composés présents dans le milieu d'oxydation du procédé de fabrication de l'acide adipique, un phénomène non négligeable de corrosion de ces aciers spéciaux.

Ce phénomène de corrosion présente des inconvénients pour la fiabilité du matériel mais surtout introduit des impuretés métalliques dans l'acide adipique produit. De ce fait, le procédé de purification de l'acide adipique doit être adapté pour éliminer ces impuretés.

5

Par ailleurs, après l'étape d'oxydation par l'acide nitrique de composés cyclohexanol/cyclohexanone, l'acide adipique est purifié notamment lors d'une étape de cristallisation afin d'obtenir des cristaux d'acide adipique. La cristallisation de l'acide adipique est réalisée à partir des solutions obtenues lors de l'oxydation nitrique des mélanges cyclohexanone/cyclohexanol. Ces solutions sont acides et contiennent une quantité importante d'acide nitrique et/ou d'ions nitrates.

10

Il a été observé avec les matériels en aciers inoxydables de l'art antérieur, des phénomènes d'encrassement des dispositifs de cristallisation par dépôt d'acide adipique cristallisé sur les parois de l'appareillage. Ce phénomène appelé « blindage » dépend de la nature du matériau et de l'état de surface des parois.

15

Ce blindage nécessite l'arrêt périodique du procédé pour éliminer les dépôts d'acide adipique sur les parois d'échange de chaleur ou les parois du cristalliseur.

20

L'état de surface se mesure notamment par la rugosité de surface du matériau par exemple selon la méthode définie par les normes NF EN ISO 3274 et NF EN ISO 4288. Plus la valeur de la rugosité est importante et plus le phénomène de blindage est favorisé.

25

Un des buts de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant de réaliser l'étape de fabrication de l'acide adipique, à savoir l'oxydation nitrique des composés cyclohexanone et cyclohexanol dans des dispositifs et réacteurs construits en un matériau limitant le phénomène de corrosion et donc diminuant la présence d'impuretés dans l'acide adipique produit. Un autre but est de limiter le phénomène de blindage des parois des dispositifs de cristallisation par l'acide adipique.

30

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication d'acide adipique comprenant une étape d'oxydation par l'acide nitrique de composés cyclohexanol/cyclohexanone mise en œuvre dans une installation comprenant au moins un réacteur et des dispositifs ou

appareils, caractérisé en ce qu'au moins les parties du réacteur en contact avec le milieu réactionnel d'oxydation nitrique et, éventuellement, des parties des dispositifs et/ou appareils sont réalisés avec un matériau acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2 CrNiN23-4 (1.4362) selon la nomenclature européenne. Ces aciers peuvent être commercialisés sous les désignations commerciales URANUS 35N ou SAF 2304.

Par l'expression « au moins les parois en contact avec les milieux réactionnels », il faut comprendre que les dispositifs ou réacteurs peuvent être réalisés totalement avec de l'acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2 CrNiN23-4 ou seulement partiellement avec ce matériau. Dans ce dernier cas, les parties réalisées en acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2 CrNiN23-4 sont celles entrant en contact avec le milieu réactionnel ou les vapeurs et gaz provenant de ce milieu réactionnel.

Ainsi, il a été constaté que le phénomène de corrosion des parois ou parties réalisées en acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex type X2 CrNiN23-4 est absent ou très limité par rapport au phénomène observé avec d'autres aciers inoxydables commercialisés comme résistants à la corrosion nitrique, comme par exemple l'acier inoxydable austénitique de type AISI 304L.

L'acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2 CrNiN23-4 est un matériau dont la composition est définie dans les normes NF EN 10088-1 (anciennement NFA35-574) et NF EN 10028-7 applicables dans leur dernière révision.

Le milieu d'oxydation nitrique du cyclohexanol et/ou cyclohexanone comprend des composés métalliques.

Le milieu d'oxydation nitrique du cyclohexanol et/ou cyclohexanone comprend de l'acide nitrique à une concentration comprise avantageusement entre 20 et 35% en poids, des composés métalliques formant le catalyseur d'oxydation nitrique ainsi que des composés métalliques présents dans le cyclohexanol et/ou cyclohexanone et correspondant aux catalyseurs utilisés dans l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène ou la décomposition du peroxyde d'hydroxycyclohexyle.

La réaction d'oxydation nitrique est mise en œuvre à une température comprise entre 70 et 120°C, et avantageusement entre 70 et 100°C, généralement sous une pression absolue comprise entre 1 bar et 5 bars.

- 5 Selon l'invention, les réacteurs utilisés pour la réalisation de l'oxydation nitrique sont construits en acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2 CrNiN23-4. Il est également avantageux de réaliser les autres appareils et dispositifs de l'installation avec ce matériau acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2 CrNiN23-4.
- 10 De façon avantageuse, le procédé de l'invention comprend une étape de cristallisation de l'acide adipique, les dispositifs ou appareils comprennent une cuve de cristallisation équipée avec des moyens d'agitation, des moyens de refroidissement et/ou concentration de la solution d'acide adipique et au moins une partie des parois de la cuve de cristallisation et/ou des moyens de refroidissement et/ou concentration en contact avec la
- 15 solution d'acide adipique est réalisée en matériau acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2CrNiN23-4 (1.4362) selon la nomenclature européenne.

On peut aussi citer, à titre d'exemple, comme autres dispositifs et appareils réalisés avantageusement en acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2CrNiN23-4,

20 tout ou parties des réacteurs, des finisseurs, des colonnes de concentration nitrique, ou analogue. Cette liste n'a pas de caractère limitatif et est donnée uniquement à titre indicatif. En effet, tous les dispositifs de l'installation de fabrication de l'acide adipique en contact avec un milieu contenant de l'acide nitrique peuvent être réalisés en acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2CrNiN23-4.

25 L'invention sera mieux illustrée au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Les essais de corrosions donnés ci-dessous uniquement à titre d'illustration montrent

30 clairement les avantages apportés par l'utilisation de l'acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2CrNiN23-4 dans le procédé de fabrication de l'acide adipique par oxydation nitrique de cyclohexanol et/ou cyclohexanone.

Des essais pour déterminer la tenue à la corrosion et d'évolution de l'état de surface d'articles réalisés en différentes nuances d'aciers inoxydables ont été réalisés selon le mode opératoire ci-dessous :

- 5 Des éprouvettes de forme parallélépipédique de dimensions 50x30 mm dont la surface a été polie pour avoir une rugosité initiale R_a inférieure à 0,1 μm ont été immergées dans un milieu issu de l'oxydation nitrique d'un mélange cyclohexanone/cyclohexanol comprenant une concentration pondérale en acide adipique de 24% et une teneur en acide nitrique de l'ordre de 28%.

- 10 La solution est maintenue à une température de 90°C sous pression atmosphérique et est mise sous agitation pendant toute la durée d'immersion. Après 400 heures d'immersion, l'état de surface des éprouvettes et la perte d'épaisseur sont déterminées. Ces éprouvettes sont de nouveau immergées pour une nouvelle durée de 400 heures dans le même milieu. Toutefois, la solution est renouvelée avant chaque nouvelle immersion.
- 15

Les éprouvettes testées ont été réalisées en deux nuances d'acier inoxydable :

Eprouvette 1 : acier de type AISI 304L

Eprouvette 2 : acier de type X2CrNiN23-4 (équivalent Uranus 35N ou SAF2304)

- 20 La composition de ces nuances d'acier est donnée dans le tableau I ci-dessous :

métal composition	304L	X2CrNiN23-4
	% poids	
C	0,015	0,033
S	0,002	0,001
P	0,025	0,023
Si	0,248	0,505
Mn	1,69	1,37
Cr	18,41	23,68
Ni	10,48	4,16
Mo	0,125	0,264
Cu	0,069	0,175
N	-	0,12
Fe	bal.	bal,

(bal. Signifie complément à 100%)

Les résultats observés sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous :

Eprouvette		1	2
Initial	Rugosité Ra (μm)	<0,1	<0,1
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	0	0
400 heures	Rugosité Ra (μm)	0,5	1,3
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	90	160
800 heures	Rugosité Ra (μm)	1,9	1,7
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	130	90
1200 heures	Rugosité Ra (μm)	2,8	1,7
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	130	60
1600 heures	Rugosité Ra (μm)	4,1	1,8
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	230	70
2000 heures	Rugosité Ra (μm)	4,7	2,1
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	90	60
2400 heures	Rugosité Ra (μm)	4,7	2,1
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	140	80

Il ressort des résultats ci-dessus que l'éprouvette 2, qui correspond à l'invention, présente une rugosité qui varie très peu au cours du temps par rapport à celle mesurée pour un acier de type AISI 304L (éprouvette 1) et qui reste toujours inférieure à l'éprouvette 1.

- 5 Cette caractéristique illustre le fait que l'utilisation d'un acier du type X2CrNiN23-4 selon l'invention permet de conserver un bon état de surface au cours du temps pour la réaction concernée et donc de limiter au maximum le phénomène de blindage.

Par ailleurs, les résultats ci-dessus montrent que la résistance à la corrosion (perte d'épaisseur) pour un acier du type X2CrNiN23-4 dans le milieu issu de l'oxydation
10 nitrique d'un mélange cyclohexanone/ cyclohexanol (selon l'invention) est accrue.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'acide adipique par oxydation nitrique de cyclohexanol et/ou cyclohexanone le procédé étant mis en œuvre dans une installation comprenant au moins un réacteur et des dispositifs ou appareils, caractérisé en ce qu'au moins les parties du réacteur en contact avec le milieu réactionnel d'oxydation nitrique et, éventuellement, des parties des dispositifs et/ou appareils sont réalisés avec un matériau acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2CrNiN23-4 (1.4362) selon la nomenclature européenne.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le ou les réacteurs sont réalisés en acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2CrNiN23-4 (1.4362).
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le milieu réactionnel d'oxydation nitrique comprend des composés métalliques.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction d'oxydation nitrique est réalisée à une température comprise entre 70°C et 120°C.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les dispositifs de l'installation en contact avec le milieu réactionnel d'oxydation nitrique sont réalisés en acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2CrNiN23-4 (1.4362).
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé comprend une étape de cristallisation de l'acide adipique, en ce que les dispositifs ou appareils comprennent une cuve de cristallisation équipée avec des moyens d'agitation, des moyens de refroidissement et/ou concentration de la solution d'acide adipique et en ce qu'au moins une partie des parois de la cuve de cristallisation et/ou des moyens de refroidissement et/ou concentration en contact avec la solution d'acide adipique est réalisée en matériau acier inoxydable austéno-ferritique dit duplex de type X2CrNiN23-4 (1.4362) selon la nomenclature européenne.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/065995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C51/27 C07C55/14 B01J14/00
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 B01J C22C

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, 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	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1963, GOL'DMAN, A. M. ET AL: "Preparation of adipic acid by nitric acid oxidation of the products from the air oxidation of cyclohexane" XP002533601 retrieved from STN Database accession no. 1963:14523 abstract & KHIMICHESKAYA PROMYSHLENNOST (ST. PETERSBURG, RUSSIAN FEDERATION) 237-41 CODEN: KPRMAW; ISSN: 0023-110X, 1962, - 1962 ----- -/--	1-6

☒ 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 document 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

13 April 2010

Date of mailing of the international search report

22/04/2010

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/EP2009/065995

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1956, LINDSAY, A. F.: "Nitric acid oxidation design in the manufacture of adipic acid from cyclohexanol and cyclohexanone" XP002533602 retrieved from STN Database accession no. 1956:4471 abstract & CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE, 3(SPEC. SUPPL.), 78-93 CODEN: CESCAC; ISSN: 0009-2509, 1954, - 1954	1-6
Y	SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY: "Duplex Stainless Steel Sandvik SAF 2304" , [Online] May 2008 (2008-05), - May 2008 (2008-05) pages 1-7, XP002533598 Retrieved from the Internet: URL: http://www.smt.sandvik.com/sandvik/0140/internet/APPLICATIONS/SE03481.NSF/266bc9ad3a821442c1256e970030c378/4d661b80f714b340c12574800046815d/\$FILE/S-1871-ENG_SAF%202304.pdf [retrieved on 2009-06-23] *page 3: corrosion resistance* *Fig. 6 à la page 4*	1-6
Y	USINOR INDUSTEEL: "URANUS 35N A 23.04 Duplex stainless steel with PREN>=24" , [Online] 28 October 1997 (1997-10-28), - 28 October 1997 (1997-10-28) page 1-4, XP002533599 Retrieved from the Internet: URL: http://www.ferstahl.floatleft.ch/werks-toffe/download_datasheet_pdf/austenitic-ferritic_duplex/UR35N.pdf [retrieved on 2009-06-23] *page 2-page 3: corrosion resistance*	1-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/065995

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C07C51/27 C07C55/14 B01J14/00
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 B01J C22C

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, 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	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1963, GOL'DMAN, A. M. ET AL: "Preparation of adipic acid by nitric acid oxidation of the products from the air oxidation of cyclohexane" XP002533601 extrait de STN Database accession no. 1963:14523 abrégé & KHIMICHESKAYA PROMYSHLENNOST (ST. PETERSBURG, RUSSIAN FEDERATION) 237-41 CODEN: KPRMAW; ISSN: 0023-110X, 1962, - 1962 ----- -/--	1-6

☒ 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

13 avril 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/04/2010

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/065995

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	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1956, LINDSAY, A. F.: "Nitric acid oxidation design in the manufacture of adipic acid from cyclohexanol and cyclohexanone" XP002533602 extrait de STN Database accession no. 1956:4471 abrégé & CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE , 3(SPEC. SUPPL.), 78-93 CODEN: CESCAC; ISSN: 0009-2509, 1954, - 1954	1-6
Y	SANDVIK MATERIALS TECHNOLOGY: "Duplex Stainless Steel Sandvik SAF 2304" , [Online] mai 2008 (2008-05), - mai 2008 (2008-05) pages 1-7, XP002533598 Extrait de l'Internet: URL: http://www.smt.sandvik.com/sandvik/0140/internet/APPLICATIONS/SE03481.NSF/266bc9ad3a821442c1256e970030c378/4d661b80f714b340c12574800046815d/\$FILE/S-1871-ENG_SAF%202304.pdf [extrait le 2009-06-23] *page 3: corrosion resistance* *Fig. 6 à la page 4*	1-6
Y	USINOR INDUSTEEL: "URANUS 35N A 23.04 Duplex stainless steel with PREN>=24" , [Online] 28 octobre 1997 (1997-10-28), - 28 octobre 1997 (1997-10-28) page 1-4, XP002533599 Extrait de l'Internet: URL: http://www.ferstahl.floatleft.ch/werks-toffe/download_datasheet_pdf/austenitic-ferritic_duplex/UR35N.pdf [extrait le 2009-06-23] *page 2-page 3: corrosion resistance*	1-6