

Paris 9 juillet 1974
P.I.B.D.1974.III.

D
O
S
S
I
E
R

1975 - I - n° 6

GUIDE DE LECTURE

I - FAITS

- : Le portefeuille de brevets de la Société Arizona Chemical Company est géré par la société-mère, la Société American Cyanamid.
- 21. 3. 1972 : Arizona Chemical dépose la demande de brevet n° 72. 09904 par l'entremise du Cabinet Beau de Loménie.
- 2. 4. 1973 : Echéance de la 2ème annuité non réglée.
- 22. 5. 1973 : Avertissement de l'article D 60.
- 2. X. 1973 : Déchéance du brevet.
- 28. XI. 1973 : Notification de l'article 61.
- : Recours en restauration de Arizona Chemical.
- 9. 7. 1974 : Paris rejette le recours.

II - LE DROIT

La Cour fait état de plusieurs éléments pour rejeter le recours en restauration et notamment du désintéressement du breveté à l'égard de son brevet :

"La société requérante n'établit ni son intention de maintenir en vigueur sa demande de brevet... ; il apparait que le seul fait qui soit certain est son total désintéressement à l'égard de cette demande de brevet".

Nous nous attacherons au problème original - rapidement - traité par la Cour et provenant de l'appartenance à un groupe de sociétés en tant que filiale de la société brevetée.

A) PROBLEME

1°) Prétentions des Parties

a) Auteur du recours

Arizona Chemical prétend que la société mère, American Cyanamid est un mandataire dont la défaillance peut lui tenir lieu d'excuse légitime.

b) I.N.P.I.

La société mère n'est pas un mandataire dont les manquements aux ordres de Arizona Chemical pourraient tenir lieu d'excuse légitime pour cette dernière.

2°) Enoncé du problème

Le comportement de la société mère d'un groupe auquel appartient un breveté peut-il être tenu pour le comportement du mandataire de sa filiale ?

B) SOLUTION

1°) Enoncé de la solution

"Il ressort des deux affidavits produits que la Société American Cyanamid jouissait d'une liberté totale en matière de brevets à l'égard de sa filiale, ne recevant aucune directive de sa part et ne lui adressant aucun compte rendu, et qu'elle était en réalité maîtresse des destinées du brevet ; que son comportement loin d'être celui d'un mandataire était en réalité celui d'un véritable propriétaire".

2°) Commentaire

L'arrêt aborde la situation fréquente d'un brevet appartenant à une filiale dont le portefeuille est géré par la société mère. L'arrêt se garde bien de qualifier la relation pouvant s'établir entre plusieurs sociétés d'un même groupe, à propos notamment de problèmes de propriété industrielle. Ils sont nombreux en matière d'invention d'employés (appartenance de l'invention du domaine des activités de l'"entreprise"), de possession personnelle antérieure (la "possession" d'une filiale justifie-t-elle l'exploitation d'une autre ?), de copropriété (l'autorisation d'exploitation donnée à une filiale relève-t-elle de l'article 42 -1-1° ou 2°)

L'arrêt, conscient de ce que le comportement (fautif) du mandataire est souvent invoqué et retenu comme excuse légitime d'un non-règlement d'annuités s'interroge sur la possibilité d'agir de même façon à l'égard des attitudes d'une société mère gérant, en maître, les brevets de ses filiales. Est-il possible à la filiale de se prévaloir du comportement de cette société mère au même titre que du comportement d'un mandataire ordinaire ?

La réponse négative de la Cour ne surprendra point. Etait-il encore bon de la connaître alors que sa faveur pour les recours en restauration est patente.

Demeure le cas intéressant mais intermédiaire, où les brevets sont gérés par une autre filiale notamment spécialisée dans la gestion des portefeuilles de propriété industrielle.

EXTRAIT DES MINUTES SECRETARIAT DU GREFFE
DE LA COUR D'APPEL DE PARIS

RECOURS B

COUR D'APPEL DE PARIS

Quatrième Chambre

Arrêt du 9 juillet 1974,

Contradictoire
l'avocat

Arrêt au fond

A l'audience du onze juin mil neuf cent soixante quatorze de la Cour d'Appel de Paris, Quatrième chambre, composée de Monsieur Y. BERNARD Président et de Messieurs BONNEROUS et DUFOUR Conseillers, assistés de Maître P. DUPONT Secrétaire-Greffier, en présence de Monsieur LEVY Avocat Général, a été appelé le recours en restauration numéro... - 2855 formé par :

La société ARIZONA CHEMICAL COMPANY, société constituée sous les lois de l'Etat du DELAWARE dont le siège social est à (U.S.A.), agissant poursuites et diligences de son représentant légal, le sieur Edwards Jr. DUNCAN.

Représentée par Maître Paul MATHELY Avocat,

contre une décision de constatation de déchéance du Directeur de l'Institut National de la Propriété Industrielle en date du 28 novembre 1973.

A cette audience, tenue publiquement, ont été entendus l'avocat du requérant en ses conclusions et plaidoiries, puis le Ministère Public en ses observations, l'affaire a été ensuite mise en délibéré et renvoyée pour arrêt. -----

Après délibération par les mêmes magistrats, l'arrêt suivant a été rendu : -----

Recours en restauration des droits attachés à la demande de brevet d'invention

n° 72.09904

LA COUR

Statuant sur le recours de la société ARIZONA CHEMICAL COMPANY en restauration de droits attachés à sa demande de brevet d'invention n° 72.09904 ; -----

première page

Sur la recevabilité : -----

Considérant que toutes les formalités prescrites par les textes en vigueur ont été accomplies dans les délais impartis ; que le recours est donc recevable ; -----

Sur le fond : -----

Considérant que la Société américaine ARIZONA CHEMICAL COMPANY est titulaire de la demande de brevet d'invention français n° 72.09904 déposée le vingt et un mars mil neuf cent soixante douze ; que la deuxième annuité de cette demande arrivait normalement à échéance le deux avril mil neuf cent soixante treize et que cette annuité n'ayant pas été payée, la déchéance des droits attachés à cette demande de brevet a été constatée par décision du Directeur de l'Institut National de la Propriété Industrielle en date du vingt huit novembre mil neuf cent soixante treize ; -----

Considérant qu'en une note en forme de conclusions déposée à l'audience, ainsi qu'à cette audience, la Société ARIZONA CHEMICAL COMPANY a exposé qu'elle a confié à sa société mère, la Société AMERICAN CYANAMID, le dépôt et le maintien en vigueur de ses brevets et que c'est donc la Société AMERICAN CYANAMID qui assure le paiement des annuités ; qu'elle a déclaré "qu'à la suite d'une erreur purement matérielle" le service des annuités de la Société AMERICAN CYANAMID n'avait pas été averti du dépôt de la demande de brevet en cause, dépôt dont avait été chargé le cabinet français d'ingénieur conseil en brevets Beau de Loménie ; que produisant deux affidavits, l'un délivré par WHITTENBURG employé de la Société AMERICAN CYANAMID l'autre par EDWARDS employé des deux sociétés elle estime qu'elle a établi son intention de maintenir en vigueur son brevet et que s'étant adressée à un mandataire qualifié en qui elle pouvait légitimement faire confiance elle justifie de l'excuse légitime prévue par la loi ; -----

Mais considérant que la Société ARIZONA CHEMICAL COMPANY ne prétend point que le cabinet Beau de Loménie a commis une faute quelconque ; qu'il résulte de ses explications que le "mandataire qualifié" dont elle fait mention est sa société mère, la société AMERICAN CYANAMID et que "l'erreur matérielle" qu'elle invoque aurait été commise dans les services de cette société AMERICAN CYANAMID ; -----

Or considérant qu'il ressort des deux affidavits produits que la Société AMERICAN CYANAMID jouissait d'une liberté totale en matière de brevets à l'égard de sa filiale, ne recevant aucune directive de sa part et ne lui adressant aucun compte rendu, et qu'elle était en réalité maîtresse des destinées du brevet ; que son comportement loin d'être celui d'un mandataire était en réalité celui d'un véritable propriétaire ; -----

Considérant encore que si la requérante fait état d'une erreur matérielle qui aurait empêché le service des annuités de la Société AMERICAN CYANAMID d'entrer en possession de l'avis de dépôt du brevet et donc d'établir la fiche d'annuités permettant l'envoi ultérieur des instructions pour le paiement ; elle n'a pu préciser en revanche la nature de cette erreur et ne s'est livrée à ce sujet qu'à diverses suppositions ;

Considérant enfin que la Société ARIZONA CHEMICAL COMPANY a omis de fournir des explications sur la destination donnée à "l'avertissement" adressé le vingt deux mai mil neuf cent soixante treize, conformément aux dispositions de l'article soixante du décret du cinq décembre mil neuf cent soixante huit, par l'Institut National de la Propriété Industrielle au cabinet Beau de Loménie, mais n'a point prétendu que ce cabinet n'avait pas transmis ce document ; -----

Considérant qu'ainsi la société requérante n'établit ni son intention de maintenir en vigueur sa demande de brevet ni l'existence d'un fait pouvant constituer une excuse légitime au sens de la loi ; qu'il apparaît que le seul fait qui soit certain est son total désintéressement à l'égard de cette demande de brevet ; qu'elle doit en conséquence être déboutée de son recours ;

PAR CES MOTIFS

En la forme, reçoit la Société ARIZONA CHEMICAL COMPANY en sa demande ; -----

Au fond, dit que l'intéressée ne justifie pas d'une excuse légitime et la déboute de cette demande ; -----

Confirme en conséquence la décision du Directeur de l'Institut National de la Propriété Industrielle en date du vingt huit novembre mil neuf cent soixante treize ayant constaté la déchéance des droits attachés à la demande de brevet d'invention n° 72.09904 ;

Dit que le Secrétaire-Greffier de cette Cour devra dans les huit jours notifier par lettre recommandée avec accusé de réception, le présent arrêt tant à la Société ARIZONA CHEMICAL COMPANY qu'à l'Institut National de la Propriété Industrielle ; -----

Condamne la Société ARIZONA CHEMICAL COMPANY aux dépens ;

Prononcé à l'audience publique du mardi neuf juillet mil neuf cent soixante quatorze, la Cour étant composée de Monsieur Y. BERNARD Président et de Messieurs BONNEFOUS et DUFOUR Conseillers, assistés de Maître P. DUPONT Secrétaire-Greffier ; -----

Monsieur Y. BERNARD Président et Maître P. DUPONT Secrétaire-Greffier ont signé la minute du présent arrêt ; -----

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- ⑫ Date de dépôt 21 mars 1972, à 16 h 35 mn.
⑬ Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. - «Listes» n. 44 du 2-11-1973.
- ⑭ Classification internationale (Int. Cl.) C 07 c 5/00//B 01 j 11/00; C 07 c 13/00.
- ⑮ Déposant : Société dite : ARIZONA CHEMICAL COMPANY, résidant aux États-Unis d'Amérique.
- ⑯ Titulaire : *Idem* ⑮
- ⑰ Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, Ingénieurs-Conseils, 55, rue d'Amsterdam, Paris (8).
- ⑱ Procédé d'isomérisation de l' α -pinène.
- ⑲ Invention de :
- ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ Priorité conventionnelle :

La présente invention concerne un procédé amélioré pour l'isomérisation des terpènes, et en particulier de la térébenthine, de l' α -pinène et du β -pinène. Plus particulièrement, elle concerne la préparation de dipentène et de terpinolène par isomérisation de la térébenthine, de l' α -pinène, du β -pinène ou de leurs mélanges. On obtient également le terpinolène à partir du dipentène.

Le dipentène est un produit industriel important très utilisé pour préparer des résines de terpènes utilisées dans les revêtements fondus à chaud, adhésifs, et similaires. De nombreux exemples de la polymérisation de l' α -pinène sont connus dans l'art antérieur. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.382.641 décrit la conversion de l' α -pinène optiquement actif en limonène qui est la forme optiquement active du dipentène. Selon ce brevet, on opère en chauffant avec des acides organiques tels que les acides benzoyl-benzoïques ou salicyliques en présence d'amides organiques tels que le formamide ou l'acétamide à 140-200°C, pendant 15 à 50 h. Le procédé de l'invention présente l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation de quantités importantes d'acides ou d'amides organiques coûteux et de réaliser l'isomérisation en quelques heures avec d'excellents rendements.

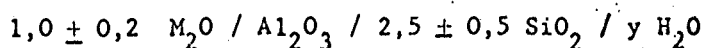
Le terpinolène est un produit industriel très important servant à la préparation d'arômes et de parfums et à la modification de polymères et copolymères synthétiques. Le terpinolène est présent en petite quantité dans certaines huiles naturelles ainsi que dans certaines fractions de la térébenthine, et on l'isole normalement comme sous-produit à partir de ces sources.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.140.322 décrit l'utilisation d'une zéolite 10X activée pour diminuer la formation de polymères lors de l'isomérisation de l' α -pinène ce qui forme du camphène comme produit principal. Dans une étude de l'activité des tamis moléculaires 13X, dans le Journal of Physical Chemistry, volume 64, page 382, Weisz et Frilette indiquent que l' α -pinène ne réagit pas lorsqu'on le chauffe à reflux avec la forme Na^+ d'une zéolite 13X, mais est transformé fortement en camphène par le sel de Ca^{++} d'une zéolite 10X.

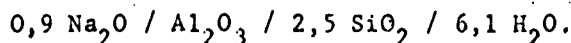
Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.270.075 décrit l'isomérisation de l' α -pinène en un produit d'isomérisation riche en dipentène avec une zéolite 10X ou 13X à une température comprise dans la gamme d'environ 65°C à 110°C. Ce brevet indique cependant que l'utilisation de températures plus élevées est nuisible.

Selon l'invention, on isomérisé un terpène ou une matière première contenant du pinène qui peut être constituée d' α -pinène, de β -pinène, de limonène, de dipentène ou de térébenthine en présence de moins d'environ 10% de catalyseur zéolitique de type 13 X.

5 La formule d'une zéolite X exprimée en rapport molaire des oxydes peut être représentée par :



10 où M représente un métal alcalin et y est une valeur de 0 à 8 dépendant de la nature du métal alcalin et du degré d'hydratation du cristal. On peut représenter par exemple la forme sodique par :



De façon caractéristique, les zéolites sodiques synthétiques anhydres de type X ont pour composition $Na_{86} (AlO_2)_{86} (SiO_2)_{106}$ et un diamètre efficace des pores d'environ 13 Å. Leur structure cristalline est telle qu'elles ont un grand nombre de pores caractérisés par une taille exceptionnellement uniforme. On trouve dans le commerce ces catalyseurs sous forme d'une suspension aqueuse ou sous forme pratiquement déshydratée ayant normalement une teneur en eau d'environ 1%. Les tamis métalliques alcalins, y compris les tamis de lithium et de potassium, sont semblables au tamis de sodium qui est décrit dans l'invention à titre illustratif. Les aluminosilicates de métal alcalin utilisés dans l'invention sont décrits dans de nombreux brevets des Etats-Unis d'Amérique y compris les brevets n° 2.882.244 et n° 3.140.249.

25 Les tamis moléculaires catalytiques utilisés dans l'invention sont efficaces dans une gamme étendue de teneurs en eau et également sous forme anhydre. On peut sécher le catalyseur humide à une température d'environ 100°C à environ 450°C, de préférence au voisinage de 300°C, pour obtenir un catalyseur ayant une teneur en eau d'environ 2 à environ 6% et de 30 préférence de 4%. La demanderesse a également découvert qu'on peut augmenter l'activité d'un catalyseur humide ou anhydre en le lavant puis en le séchant.

La demanderesse a découvert de façon inattendue qu'on peut soumettre l'aluminosilicate catalytique contenant du sodium à un prétraitement efficace par l'eau pour améliorer son activité. On entend par traitement à 35 l'eau le fait de mélanger le catalyseur avec un volume important d'eau et de le laver. En mélangeant le catalyseur avec un volume relativement important d'eau par rapport aux quantités d'eau réduites qu'on utilise pour le mettre

en suspension, c'est-à-dire avec un volume d'eau supérieur à environ une fois et pouvant atteindre 15 fois le volume de catalyseur qui est mélangé, et de préférence compris entre environ 2 et environ 10 fois ce volume, on active fortement ce catalyseur. De façon caractéristique, on lave ou on
5 mélange au moins une fois et jusqu'à environ 10 fois les tamis moléculaires catalytiques utilisés dans l'invention avec des volumes importants d'eau qui sont généralement supérieurs au volume de catalyseur à activer, et généralement compris entre environ 2 fois et environ 10 fois ce volume.

Dans un mode de réalisation de l'invention, on isomérisé
10 une matière première contenant du pinène en utilisant moins d'environ 10% d'un tamis moléculaire zéolitique catalytique 13X par rapport au poids de matière première. Il se forme immédiatement du terpinolène et on peut arrêter la réaction lorsqu'on le désire et séparer le terpinolène par fractionnement ou selon une autre technique de séparation. De façon surprenante,
15 lorsque le pinène est pratiquement consommé, c'est-à-dire lorsque la réaction est achevée à 90% ou plus, la quantité de terpinolène produite augmente considérablement.

De préférence, les températures réactionnelles sont comprises dans la gamme d'environ 120°C à environ 200°C, et mieux, d'environ
20 150°C à environ 190°C.

En général, les durées réactionnelles n'ont pas de limite stricte, et peuvent être comprises entre 1 et 15 h. En pratique, des durées de 2 à 5 h conviennent. La concentration du catalyseur peut être comprise entre environ 0,1% et environ 10%. Cependant, dans le fonctionnement normal,
25 on préfère une concentration d'environ 0,25 % à environ 5%. Une gamme particulièrement désirable va de 0,25% à 2%. On peut opérer de façon discontinue ou continue, mais on préfère opérer de façon discontinue. De plus, le procédé peut être conduit sous pression autogène, pression élevée ou pression réduite.

Le procédé de l'invention est remarquable en ce que bien que
30 les conditions d'isomérisation très variables conduisent à un rendement satisfaisant du terpinolène, on peut considérablement augmenter le rendement en produit désiré en laissant la réaction d'isomérisation du pinène se poursuivre pratiquement jusqu'à achèvement, c'est-à-dire en la laissant se
35 poursuivre jusqu'à 90% et plus. Pour obtenir un rendement maximal, on préfère que le degré d'achèvement de la réaction soit de 95% ou plus.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, on chauffe le pinène à reflux avec moins d'environ 10% de tamis moléculaire zéolitique

catalytique 13X par rapport au poids de la matière première. La durée réactionnelle n'est pas limitée, mais on préfère généralement qu'elle soit comprise entre environ 1 à 15 h. On filtre alors le produit d'isomérisation obtenu pour éliminer le tamis moléculaire qu'on recycle et on fractionne le produit d'isomérisation. Le produit principal est généralement le dipentène.

On conduit généralement le procédé d'isomérisation de l'invention à une température d'environ 140°C, à environ 200°C. Les températures réactionnelles préférées sont comprises dans la gamme de 150°C à environ 175°C, et micux, d'environ 154°C à environ 173°C. En général, on utilise des durées réactionnelles d'environ 1 à 15 h. De préférence, les durées réactionnelles sont d'environ 2 à environ 4 h. Le catalyseur peut être un tamis moléculaire du type X échangé par un métal alcalin tel que des tamis échangés par du sodium, du potassium et du lithium. La concentration du catalyseur utilisé peut être comprise entre environ 0,1% et environ 5% par rapport au poids de matière première dans les opérations normales. Cependant, on préfère une concentration d'environ 0,25% à environ 2%. On peut conduire le procédé de façon discontinue ou continue sous pression autogène, élevée ou réduite.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples de réalisation en se référant au dessin annexé dans lequel la figure unique représente un diagramme de fonctionnement du procédé.

Comme le montre la figure, on peut éventuellement prétraiter le catalyseur zéolitique 11 avec de l'eau 12 dans un mélangeur 1, filtrer dans le filtre-presse 2, sécher dans un séchoir 3 et conserver en 4. Cependant, le prétraitement du catalyseur n'est pas indispensable pour obtenir le rendement accru de l'invention.

On introduit le catalyseur provenant du dispositif de stockage 4 ou du catalyseur non traité 13 et du terpène 14 dans le réacteur 5 où la réaction se produit dans les conditions précédemment indiquées, après quoi on sépare le catalyseur et le mélange de produits dans le filtre-presse 6. Le catalyseur est conduit dans un épurateur sous vide 9 où le produit résiduel est éliminé, puis dans le dispositif de calcination 10 où il est chauffé et recyclé dans le procédé. Le produit isomérisé du filtre-presse 6, contenant essentiellement du dipentène et des quantités moindres de terpinolène et de camphène, est introduit dans une cuve de stockage 7 qui reçoit également l'effluent de l'épurateur 9. Le mélange de produits de la cuve 7 est alors distillé dans l'appareil de distillation 8 qui sépare les diverses fractions du produit.

Dans les exemples ci-après, sauf indication contraire, les parties et pourcentages sont exprimés en poids.

EXEMPLE 1

Partie 1 (activation du catalyseur).

5 On introduit 227 kg de tamis moléculaire 13 X (Linde Division de l'Union Carbide Corporation) dans le mélangeur 1, contenant 757 l d'eau désionisée. On forme alors une suspension en 30 mn et on filtre sur le filtre-presse 2, en rejetant l'effluent. On introduit le gâteau de filtre dans le séchoir 3 où on le sèche 16 h à 300°C avant de l'introduire dans
10 la cuve de stockage du catalyseur 4.

Partie 2 (mode opératoire).

On purge le réacteur 5 avec un gaz inerte, de préférence de l'azote, avant d'introduire 1.770 kg d' α -pinène. On ajoute alors en agitant à 250 tr/mn 18 kg du catalyseur de la partie 1 du présent exemple. On ferme
15 le réacteur et on élève rapidement la température. Le mélange commence à refluer à environ 160°C et atteint 172,5°C en 5 h. On ouvre alors à fond le dispositif de refroidissement par l'eau. On pompe le mélange refroidi dans le filtre-presse 6 d'où le produit d'isomérisation est conduit dans la cuve de stockage 7 et le gâteau de filtre dans l'épurateur sous vide 9. On
20 transfère le gâteau de filtre séché dans le dispositif de calcination 10 où on le calcine pendant 1 h à 600°C avant de le stocker à nouveau.

On fractionne le produit d'isomérisation dans l'appareil à distiller 8 en obtenant 1.022 kg de dipentène, 185 kg de terpinolène, 284 kg de camphène, 79,6 kg d' α -pinène n'ayant pas réagi et 156 kg d'autres terpènes.

25 EXEMPLE 2

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1 dans tous ses détails si ce n'est qu'on utilise le β -pinène comme matière première.

Par fractionnement du produit d'isomérisation, on obtient 955 kg de dipentène, 201 kg de terpinolène, 168 kg de β -pinène, 183 kg de camphène
30 et 109 kg d'autres terpènes.

EXEMPLE 3

On reprend dans tous ses détails le mode opératoire de l'exemple 1, si ce n'est qu'on utilise comme matière première du sulfate de térébenthine.

Par fractionnement du produit d'isomérisation, on obtient 938 kg de dipentène, 322 kg de camphène, 214 kg de terpinolène, 191 kg d' α -pinène,
35 14 kg de β -pinène et 64 kg d'autres terpènes.

EXEMPLE 4

Pour déterminer l'effet de la température à laquelle on sèche le catalyseur et indirectement de sa teneur en humidité sur le taux d'isomérisation, on conduit les séries d'expériences suivantes.

On sèche du catalyseur 13X hydraté à diverses températures comprises entre la température ordinaire et 600°C, et on détermine l'activité du catalyseur séché ainsi obtenu sur l' α -pinène, de la façon suivante.

On met 2,0 g de catalyseur au contact de 100 g d' α -pinène et on chauffe le mélange obtenu en conditions isothermes sous atmosphère d'azote à 160°C. On recueille périodiquement des échantillons de produit qu'on analyse par chromatographie gaz-liquide. Il ne se forme pratiquement pas de produits polymérisés. Les résultats figurent dans le tableau I ci-après.

EXEMPLE 5

Dans un ballon à fond rond de 250 ml muni d'un barreau magnétique d'agitation, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une tubulure d'admission de gaz, on introduit 100 g d' α -pinène fraîchement distillé (pur à 98,3%) et 5 g de poudre de tamis moléculaire catalytique 13X du type utilisé dans l'exemple 1. On purge à l'azote et on chauffe rapidement à reflux le contenu du ballon en 20 mn environ. On poursuit le chauffage jusqu'à ce que la température dans le ballon atteigne 173°C. On refroidit rapidement le ballon, on filtre pour éliminer le catalyseur et on analyse le produit.

L'analyse montre que le produit est constitué de 59,8 g de dipentène, 18,6 g de camphène, 10,3 g de terpinolène, 4,9 g d' α -pinène n'ayant pas réagi, et 6,4 g d'autres composés. Ces valeurs permettent de calculer que, si la réaction était achevée, c'est-à-dire si la conversion de l' α -pinène était de 100%, on obtiendrait 64 g de dipentène et 36 g seulement d'autres sous-produits.

EXEMPLE 6

Dans un ballon à fond rond de 250 ml équipé comme dans l'exemple 5, on introduit 100 g d' α -pinène fraîchement distillé (pur à 98,3%) et 1,0 g du même tamis moléculaire 13X, mais échangé avec du potassium fourni par Linde Division d'Union Carbide. On chauffe le mélange à reflux sous atmosphère d'azote pendant 47 h. La température dans le ballon s'élève de 154,5°C à 170°C et on refroidit rapidement le mélange réactionnel, on le filtre pour séparer le catalyseur et on analyse.

L'analyse montre que le produit est constitué de 61,5 g de dipentène, 13,5 g de camphène, 5,6 g de terpinolène, 14,8 g d' α -pinène et 4,9 g d'autres composés.

EXEMPLE 7

On reprend l'exemple 6, si ce n'est qu'on utilise 10 g de tamis moléculaire au potassium et qu'on conduit la réaction dans un récipient sous pression autogène pendant 3 h 30 mn. L'analyse montre la présence de 65,3 g

de dipentène, 18,1 g de camphène, 5,3 g de terpinolène, 9,9 g d' α -pinène et 1,4 g d'autres composés.

EXEMPLE 8

5 On ajoute 20 g de tamis moléculaire de type 13X à une solution de 68,9 g de nitrate de lithium dans 500 ml d'eau distillée, on met en suspension pendant 15 mn, puis on filtre. On sépare le gâteau de filtre et on répète deux fois le traitement ci-dessus. On lave le gâteau de filtre final avec de l'eau distillée pour éliminer le nitrate de lithium résiduel, puis on sèche pendant 16 h à 300°C.

10 On introduit dans un ballon à fond rond à trois cols de 250 ml, muni d'un barreau magnétique d'agitation, d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'un tube d'amenée de gaz, 100 g d' α -pinène à 98,3% et 1,0 g du catalyseur 13X échangé par le lithium.

15 On purge le ballon à l'azote, on commence à agiter, et on porte rapidement le contenu à reflux. Après 3 h, la température dans le ballon a atteint 171°C. On refroidit alors rapidement le mélange réactionnel, on filtre pour éliminer le catalyseur et on analyse le filtrat. L'analyse montre la présence de 47,1% de dipentène, 18,4% de camphène, 18,0 % de terpinolène, 8,2% d' α -pinène, et 7,6% d'autres composés.

20 Les exemples ci-dessus montrent nettement qu'en utilisant de petites quantités de catalyseur à des températures relativement élevées, on peut obtenir des quantités prédominantes de dipentène. Ceci est très inattendu et particulièrement surprenant lorsqu'on considère l'art antérieur.

Exemple de l'art antérieur.

25 On agite un mélange de 66 g d' α -pinène et de 15 g de tamis moléculaire zéolitique catalytique 13X à environ 149°C pendant 70 h. On sépare le liquide du catalyseur et on analyse la portion volatile. L'analyse figure dans le tableau II.

EXEMPLE 9

30 On reprend le procédé de l'exemple de l'art antérieur en utilisant moins de catalyseur. On mélange 1.000 g d' α -pinène et 1 g de catalyseur comme dans l'exemple ci-dessus et on agite à des températures comprises entre 157 et 170°C. Après 8 h, on sépare le liquide du catalyseur et on l'analyse. L'analyse du produit figure dans le tableau II ci-après.

35

TABLEAU II

Analyse	Exemple de l'art antérieur	Exemple 9
α -Pinène n'ayant pas réagi	4,0%	17,5%
Dipentène	1 %	48,3%
Camphène	16,4%	15,1%
Autres hydrocarbures terpéniques	78,6%	19,1%
Non volatils	50 %	<1 %

Le tableau ci-dessus montre nettement qu'en utilisant de très petites quantités de catalyseur dans la réaction d'isomérisation, on ne peut obtenir du dipentène en quantité importante et prédominante; en utilisant une proportion de catalyseur de l'ordre de 20% ou plus, on obtient des réactions d'isomérisation qui conduisent à des petites quantités de dipentène et à des quantités importantes d'autres hydrocarbures terpéniques et non volatils.

EXEMPLE 10

Dans un ballon à fond rond équipé comme dans l'exemple 8, on introduit 100 g de d-limonène qui est une forme optiquement active du dipentène (pur à 96,2%) et 1 g de tamis moléculaire catalytique 13X activé. On purge à l'azote, on commence l'agitation et on chauffe rapidement le mélange à reflux. Après 7 h 30 mn, pendant lesquelles la température du contenu du ballon chauffé à reflux s'élève de 172 à 180°C, on refroidit le mélange réactionnel, on le filtre et on l'analyse. Les résultats obtenus figurent dans le tableau III ci-dessous.

TABLEAU III

<u>Produit</u>	<u>Pourcentage absolu trouvé</u>
(1) Dipentène	36,0%
(2) Terpinolène	32,0%
(3) Autres hydrocarbures terpéniques	32,0%
(4) Non volatils	< 0,5%

On prépare le catalyseur utilisé dans les exemples ci-dessus selon l'exemple suivant.

EXEMPLE 11

On met en suspension 10 g de poudre de tamis moléculaire catalytique 13X calciné (Union Carbide Corp.) pendant environ 10 mn dans 100 ml d'eau distillée. On recueille le tamis moléculaire catalytique sur un entonnoir de Büchner, puis on le sèche à 325°C pendant 17 h. On prépare également des échantillons du catalyseur en répétant le stade d'extraction 3 et 6 fois avant de sécher à 325°C. On prépare un catalyseur témoin en humectant le tamis moléculaire calciné avant de le sécher.

On détermine les propriétés des quatre échantillons de catalyseur dans des isomérisations discontinues d' α -pinène. On introduit 200 g d' α -pinène et 2 g de catalyseur dans un ballon à 3 cols de 500 ml, muni d'un tube d'amenée de gaz, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux. La concentration du catalyseur est de 1% en poids par rapport à

72 09904

2176513

9

l' α -pinène. On purge le ballon à l'azote et on chauffe à reflux l' α -pinène. On prélève des échantillons pendant la réaction et on les analyse par chromatographie gazeuse. Les résultats figurent dans le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

Expérience	Nombre d'extractions	Durée de réaction ¹	Rendement maximal en dipentène
3	0	4,0 h	65% - 6,0 h
4	1	1,8 h	63% - 2,5 h
5	3	1,1 h	63% - 1,5 h
6	6	0,6 h	59% - 0,7 h

1) Durée nécessaire à l'obtention de 10% d' α -pinène dans le produit d'isomérisation.

En utilisant la température optimale de séchage du catalyseur, qui est de 300°C comme indiqué à l'exemple 4, on soumet le catalyseur à un nombre variable d'extractions avant séchage. Les extractions multiples du catalyseur augmentent la vitesse de conversion en diminuant seulement de façon négligeable le rendement en dipentène comme le montrent les résultats des essais 3 à 6 dans le tableau IV.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédé qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs, sans sortir du cadre de l'invention.

TABLEAU I

Effet de la concentration en eau sur la réactivité du tamis moléculaire 13X lors de l'isomérisation de l' α -pinène.

Nature du catalyseur	concentration du catalyseur	Teneur en eau du catalyseur (%)	Température réactionnelle (°C)	Durée (mn) nécessaire pour atteindre la température réactionnelle	Conversion de l' α -pinène (%)							
					1 h	1,5 h	2 h	2,5 h	3h	3,5 h	4 h	4,5 h
A	2%	28,0	160	120	30,0		38,7		45,6		49,3	51,4
B	2%	10,5	160	60	41,2		52,6		61,3		68,8	
C	2%	9,4	160	30	55,9		71,2		80,4		86,7	
D	2%	5,3	160	13	75,3		87,8	91,6	94,2			
E	2%	4,3	160	12	86,6	91,8	94,8					
F	2%	4,5	160	12	53,5		71,6		80,8		87,4	

72 09904

10

2176513

TABLEAU I (suite)

Effet de la concentration en eau sur la réactivité du tamis moléculaire 13X lors de l'isomérisation de l' α -pinène.

Nature du catalyseur	Concentration du catalyseur	Teneur en eau du catalyseur (%)	Température réactionnelle (°C)	Durée (mn) nécessaire pour atteindre la température réactionnelle	Conversion de l' α -pinène (%)			Rendement (%) des produits par rapport au pinène consommé pour la conversion maximale indiquée (a)
					5 h	5,5h	6 h	
A	2%	28,0	160	120				Dipentène, 67,8; camphène, 18,4; terpinolène, 8,9
B	2%	10,5	160	60	73,3			Dipentène, 66,6; camphène, 18,2; terpinolène, 9,4
C	2%	9,4	160	30	90,7		94,2	Dipentène, 63,2; camphène, 17,6; terpinolène, 11,0
D	2%	5,3	160	13				Dipentène, 62,2; camphène, 18,0; terpinolène, 11,4
E	2%	4,3	160	12				Dipentène, 63,8; camphène, 18,3; terpinolène, 11,1
F	2%	4,5	160	12	92,7		94,8	Dipentène, 64,0; camphène, 17,5; terpinolène, 10,8

A = suspension catalytique séchée à la température ordinaire

B = A ci-dessus séché à 150°C

C = A ci-dessus séché à 200°C

D = A ci-dessus séché à 250°C

E = A ci-dessus séché à 300°C

F = A ci-dessus séché à 600°C

(a) Le produit d'isomérisation contient moins de 0,5% de constituants non volatils.

72 09904

11

2176513

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

- 1 - Procédé pour préparer du terpinolène ou du dipentène, caractérisé en ce qu'il consiste à isomériser une matière première contenant un terpène en présence d'un tamis moléculaire zéolitique catalytique de type 13X contenant un cation de métal alcalin choisi parmi le sodium, le potassium et le lithium.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction dans une gamme de températures d'environ 120°C à environ 200°C.
- 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière première contenant le terpène est essentiellement constituée de dipentène.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière première contenant un terpène est essentiellement constituée d' α -pinène ou de térébenthine.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on prépare le terpinolène, en ce que le terpène est choisi parmi l' α -pinène, le β -pinène, la térébenthine et le dipentène, la réaction est conduite dans une gamme de températures d'environ 120°C à environ 200°C en présence d'environ 0,1% à environ 10% par rapport au poids de terpène d'un tamis moléculaire zéolitique catalytique de type 13X contenant un cation de métal alcalin choisi parmi le sodium, le potassium et le lithium.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 4, caractérisé en ce qu'on prépare du dipentène et en ce que la matière première est choisie parmi l' α -pinène et le β -pinène, et qu'on conduit la réaction dans une gamme de températures d'environ 150°C à environ 175°C en présence d'environ 0,1% à environ 5% par rapport au poids de matière première d'un tamis moléculaire zéolitique catalytique de type 13X contenant des cations sodium.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on prépare le catalyseur de type 13X en l'activant par extraction à l'eau par mélange et lavage une à dix fois avec une à environ quinze fois son volume d'eau, et en ce qu'on sèche à une température d'environ 150°C à environ 600°C jusqu'à ce que la teneur en humidité du catalyseur activé soit comprise entre environ 2% et environ 6%.

72 09904

Pl. Unique

2176513

