

(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
26 novembre 2020 (26.11.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/234519 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 67/54 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)

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).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2020/050691

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))

(22) Date de dépôt international :
23 avril 2020 (23.04.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR1905414 23 mai 2019 (23.05.2019) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue
d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeurs : **TRETJAK, Serge** ; CARLING (ARKEMA)
- CRDE, BP 61005, 57501 SAINT AVOLD cedex (FR).
HILPERT, Camille ; CARLING (ARKEMA) - CRDE, BP
61005, 57501 SAINT AVOLD cedex (FR).

(74) Mandataire : **ALBANI, Dalila** ; ARKEMA FRANCE,
420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), eurasién (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,

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR MANUFACTURING HIGH-PURITY ALKYL ACRYLATES

(54) Titre : PROCEDE PERFECTIONNE DE FABRICATION D'ACRYLATES D'ALKYLE DE PURETE ELEVEE

(57) Abstract: The invention relates to the manufacture of alkyl acrylates by direct esterification of acrylic acid with the corresponding alcohol. In particular, the invention relates to the use of a topping column equipped with a sidestream for drawing off a stream rich in acid impurities such as β -hydroxypropionic acid and β -acryloxypropionic acid during the distillation of the crude reaction mixture, in order to produce an acrylic ester corresponding to purity standards that are compatible with the use thereof for preparing acrylic polymers.

(57) Abrégé : L'invention concerne la fabrication d'acrylates d'alkyle par estérification directe de l'acide acrylique par l'alcool correspondant. En particulier, l'invention a trait à l'utilisation d'une colonne d'ététagage équipée d'un soutirage latéral permettant de soutirer un flux riche en impuretés acides telles que l'acide β -hydroxypropionique et l'acide β -acryloxypropionique lors de la distillation du mélange réactionnel brut, afin de produire un ester acrylique répondant à des normes de pureté compatibles avec son utilisation pour préparer des polymères acryliques.



WO 2020/234519 A1

PROCEDE PERFECTIONNE DE FABRICATION D'ACRYLATES D'ALKYLE DE PURETE ELEVEE

5

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne la fabrication de (méth)acrylates d'alkyle par estérification directe de l'acide (méth)acrylique par l'alcool correspondant.

Elle a pour objet un procédé de purification d'acrylate d'alkyle en C₄-C₁₀, en particulier
10 d'acrylate de 2-éthylhexyle, conduisant à une productivité élevée d'un produit répondant aux normes en matière de pureté et d'acidité, dans des conditions énergétiques optimisées.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE ET PROBLEME TECHNIQUE

L'estérification de l'acide (méth)acrylique est une réaction équilibrée avec génération
15 d'eau qu'il est nécessaire d'éliminer au cours de la réaction pour déplacer l'équilibre dans le sens de la production de l'ester (méth)acrylique.

Les problèmes qui se posent lors de la fabrication des (méth)acrylates d'alkyle en C₄-C₁₀ par estérification directe de l'acide (méth)acrylique, généralement en présence d'une résine cationique comme catalyseur, sont le plus souvent liés à la complexité des étapes
20 de purification nécessaires après l'étape réactionnelle pour obtenir un produit de haute pureté, au détriment en général de la productivité du procédé.

En effet, le problème qui se pose avec la mise en œuvre de l'acide acrylique est celui de la formation d'acide β -hydroxypropionique (dénommé dans la suite « AHP »), et d'acide β -acryloxypropionique (dénommé dans la suite « dimère d'AA » ou « di-AA »).

25 L'AHP se forme vraisemblablement à partir du dimère d'AA en présence d'eau et au contact du catalyseur d'estérification. Sa formation dépend des conditions opératoires de réaction, de la nature du catalyseur utilisé, et de la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel.

En ce qui concerne les dimères d'AA, leur formation est pénalisante sur la quantité de
30 sous-produits lourds à séparer et à incinérer, et en conséquence pénalisante pour la productivité.

Les mêmes types d'impuretés peuvent également se former dans le cas de l'acide méthacrylique, en particulier l'acide β -hydroxyméthylpropionique et l'acide β -méthacryloxypropionique.

Ces sous-produits posent un problème de pertes de matières premières et un problème de
5 séparation pour être facilement éliminés, d'autant plus qu'ils peuvent former des azéotropes avec l'ester recherché. Il est donc difficile d'atteindre un ester (méth)acrylique de haute pureté.

En outre, la plupart des domaines d'application, notamment celui des adhésifs sensibles à la pression (PSA), requièrent la préparation de polymères (méth)acryliques à partir de
10 monomères répondant à des normes strictes de pureté (> 99,7%) et exempts d'acidité, en particulier comportant une teneur en impuretés liées à l'acide (AHP+ di-AA ou AA) inférieures à 90 ppm.

Pour résoudre ces problèmes, le document WO 2016/016528 décrit des conditions opératoires permettant d'optimiser le rendement de la réaction et d'éliminer efficacement
15 l'eau produite par la réaction, minimisant ainsi les réactions secondaires responsables de la formation d'impuretés acides et de sous-produits lourds. Ces conditions opératoires sont basées sur un excès d'alcool pour la réaction d'estérification et la mise en circulation d'une boucle réactionnelle ne comprenant que le réacteur d'estérification et une colonne de distillation éliminant l'eau produite sous forme d'un azéotrope avec l'alcool estérifiant.
20 Ce procédé conduit à un ester purifié contenant de faibles traces d'impuretés liées à l'acide. Cependant, les solutions pour réduire l'AHP en cas de dérives de la réaction (augmentation de la teneur AHP en sortie de la boucle réactionnelle suite par exemple au vieillissement de la résine, à un changement de conditions opératoires ou à une moindre efficacité de la colonne de distillation) ne sont pas envisagées. En particulier, ces dérives
25 de la réaction peuvent entraîner au niveau du train de purification, un surcoût énergétique important, et/ou l'ajout d'un décanteur et d'un évaporateur devant traiter l'ensemble du flux d'alimentation de la colonne de purification finale.

Avec le développement des colonnes de distillation à partition (connues sous la dénomination DWC- Divided wall column), des procédés de purification simplifiés sont
30 également proposés pour produire des esters (méth)acryliques de haute pureté.

La demande de brevet EP 2 659 943 décrit une configuration d'une colonne à partition et son fonctionnement pour produire un acrylate de 2-éthylhexyle de haute pureté. Bien que

cette colonne soit complexe à fabriquer et à opérer, elle présente l'avantage de réduire le coût d'équipement et la consommation d'énergie du processus de purification, comparativement à une installation conventionnelle comprenant deux colonnes de distillation. La question de la stabilisation nécessaire au bon fonctionnement de la colonne à partition et les problèmes liés à la séparation de l'AHP formant un azéotrope avec l'acrylate de 2-éthylhexyle ne sont cependant pas résolus.

Dans le document WO 2018/114429, une colonne à partition comportant une partie inférieure commune reliée à un rebouilleur unique est utilisée pour purifier l'acrylate de 2-éthylhexyle ou l'acrylate de 2-propylheptyle. Cependant la problématique de la formation d'AHP n'est pas abordée.

Il subsiste donc un besoin d'améliorer l'élimination des impuretés acides, en particulier l'élimination de l'acide β -hydroxypropionique (AHP) dans les procédés de synthèse/purification des esters acryliques décrits dans l'art antérieur.

Il a maintenant été découvert que la mise en œuvre d'une colonne de distillation équipée d'un soutirage latéral et placée en sortie de la section réactionnelle permet de purger en continu de façon latérale une solution concentrée en AHP et dimères d'acide acrylique, et ainsi réduit la quantité d'impuretés acides résiduelles dans le produit purifié. De plus, en associant le soutirage latéral à un lavage de la solution soutirée par de l'eau, il est possible de recycler l'ester acrylique présent dans la phase soutirée, de façon à minimiser les pertes en produit.

La présente invention a donc pour objet un procédé de récupération/purification d'acrylate d'alkyle, simple à mettre en œuvre, conduisant à un produit répondant aux normes en matière de pureté avec une productivité optimisée, tout en limitant la taille des équipements à mettre en œuvre et le coût énergétique.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé de récupération/purification d'un ester acrylique en C₄-C₁₀, à partir d'un mélange réactionnel brut obtenu par estérification directe de l'acide acrylique par l'alcool correspondant, caractérisé en ce qu'un flux riche en impuretés acides telles que l'acide β -hydroxypropionique et l'acide β -acryloxypropionique est soutiré par une sortie latérale lors de la distillation du mélange réactionnel brut.

Par « flux riche en impuretés acides », on entend que l'essentiel de ces impuretés acides générées lors de la réaction d'estérification est présent dans le flux qui est soutiré de façon latérale de la colonne de distillation alimentée par le mélange réactionnel brut. Ce flux comprend en outre de l'ester acrylique, des traces de réactifs non réagis et des sous-
5 produits lourds de point d'ébullition supérieur à celui de l'ester acrylique, ainsi que des traces d'eau.

La Demanderesse a trouvé de façon surprenante que le profil de la colonne de distillation utilisée pour effectuer l'élimination des composés légers présents dans le mélange réactionnel brut (étêtage) présente un maximum de concentration (« ventre de
10 concentration ») pour les impuretés acides, ce qui rend possible l'élimination desdites impuretés par soutirage latéral, à l'aide d'une colonne de distillation équipée d'un soutirage latéral.

Le flux riche en impuretés acides soutiré peut être sous forme gazeuse ou sous forme liquide, de préférence sous forme liquide.

15 Le soutirage latéral est de préférence effectué à un niveau plus bas que le niveau d'alimentation de la colonne de distillation, ce qui permet de minimiser la présence des réactifs valorisables tels que l'acide acrylique et l'alcool estérifiant, dans le flux soutiré.

Selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention, le flux riche en impuretés acides, soutiré latéralement, est soumis à un traitement avec de l'eau, afin de séparer
20 lesdites impuretés acides et recycler le flux traité dans la colonne de distillation.

Selon un mode de réalisation, le flux traité exempt de l'essentiel des impuretés acides est recyclé dans la colonne de distillation.

Le flux traité exempt de l'essentiel des impuretés acides peut être recyclé dans la colonne de distillation à un niveau plus bas ou à un niveau plus haut que le soutirage latéral, de
25 préférence il est recyclé à un niveau plus haut que le soutirage latéral.

De préférence, le flux traité exempt de l'essentiel des impuretés acides est recyclé dans la colonne de distillation à un niveau plus bas que le niveau d'alimentation de la colonne de distillation.

Le procédé selon l'invention est mis en œuvre à l'aide d'un système de purification
30 comprenant au moins une colonne de distillation équipée d'un soutirage latéral permettant la séparation de l'essentiel des impuretés acides présentes dans le mélange réactionnel

brut. De préférence, ladite colonne de distillation est une colonne d'étêtage séparant en tête les composés légers tels que les réactifs non réagis présents dans le milieu réactionnel. L'invention a également pour objet un procédé de récupération/purification d'un ester acrylique en C₄-C₁₀, à partir d'un mélange réactionnel brut obtenu par estérification
5 directe de l'acide acrylique par l'alcool correspondant, comprenant au moins les étapes suivantes :

i) on soumet le mélange réactionnel à un étêtage dans une colonne de distillation équipée d'un soutirage latéral permettant d'obtenir :

- en tête un flux composé essentiellement des réactifs non réagis ;
- 10 - en pied un flux comprenant l'ester recherché et des sous-produits lourds;
- par soutirage latéral, un flux riche en impuretés acides ;
- ii) on soumet le flux de pied de la colonne d'étêtage à une colonne de rectification permettant de séparer :
 - en tête l'ester recherché purifié ;
 - 15 - en pied un flux contenant des sous-produits lourds, qui est concentré sur un évaporateur à film ou distillé dans une colonne d'équeutage afin de recycler à la colonne d'étêtage les composés légers présents, et d'éliminer un résidu final de sous-produits lourds.

Le procédé selon l'invention peut comprendre en outre une étape iii) de traitement du flux soutiré latéralement :

- 20 iii) on soumet le flux riche en impuretés acides à une étape de lavage avec un flux aqueux permettant d'obtenir après décantation,
 - une phase aqueuse comprenant la totalité des impuretés acides qui peut être envoyée à une station de traitement biologique ou en partie utilisée comme flux aqueux de lavage, et
 - 25 - une phase organique, comprenant l'ester recherché, des sous-produits lourds et des traces d'eau et de réactifs, qui est recyclée au moins en partie dans la colonne d'étêtage.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un ester acrylique en C₄-C₁₀ de pureté supérieure ou égale à 99,7%, voire supérieure à 99,8%, et comportant une teneur en impuretés acides (AHP, dimère AA, AA) inférieure à 90 ppm, voire inférieure à 60 ppm.

- 30 Dans son mode de réalisation préféré, comprenant en outre le recyclage après traitement du flux soutiré latéralement, l'invention conduit à une productivité optimisée tout en maintenant un bilan énergétique modéré.

L'invention s'applique avantageusement à la production d'acrylate de 2-éthylhexyle ou d'acrylate de 2-octyle, répondant aux normes de pureté exigées pour la production de polymères utilisables par exemple dans le domaine des adhésifs ou de revêtements.

Un autre objet de l'invention est un procédé de production d'un ester acrylique en C₄-C₁₀
5 exempt d'impuretés acides par estérification directe de l'acide acrylique par l'alcool correspondant comprenant le procédé de récupération/purification tel que défini ci-dessus.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée qui suit, en référence aux Figures 1, 2 et 3 annexées qui représentent :

10 [Fig. 1] : schéma de principe d'un premier procédé de purification selon l'art antérieur.

[Fig. 2] : schéma de principe d'un second procédé de purification selon l'art antérieur.

[Fig. 3] : schéma de principe du procédé selon l'invention.

15

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'invention est basée sur la mise en œuvre d'une purge d'un flux riche en impuretés acides à l'aide d'un soutirage latéral équipant de préférence une colonne d'étêtage dans un procédé de purification d'un mélange réactionnel brut obtenu par estérification directe
20 de l'acide acrylique par un alcool en C₄-C₁₀.

L'alcool estérifiant peut être un alcool aliphatique primaire ou secondaire, comportant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 4 à 10 atomes de carbone. Comme exemples d'alcools, on peut citer le butanol, le 2-éthyl hexanol, le n-octanol, le 2-octanol, le n-décanol et 2-propyl heptanol.

25 De préférence, l'alcool est le 2-éthyl hexanol ou le 2-octanol.

La réaction d'estérification est effectuée généralement dans un réacteur surmonté d'une colonne de distillation permettant d'extraire l'eau générée par la réaction. L'eau de réaction est éliminée au fur et à mesure de sa formation sous forme d'azéotrope avec l'alcool estérifiant afin de déplacer l'équilibre d'estérification.

30 Les conditions opératoires de la réaction d'estérification ne sont pas critiques, le procédé selon l'invention pouvant s'appliquer au mélange réactionnel quel que soit son procédé d'obtention. Ainsi la réaction peut être effectuée en excès d'acide ou en excès d'alcool, à

une température généralement comprise entre 70° et 100°C, de préférence entre 75°C et 95°C.

Le réacteur peut être un réacteur à lit fixe ou un réacteur à lit en suspension. La colonne de distillation, surmontant le réacteur est en général à garnissage et elle est équipée d'un condenseur de tête, un décanteur, permettant de décanter les vapeurs condensées en tête et de séparer une phase organique comprenant de l'alcool et des traces d'ester, qui est recyclée dans la colonne, et une phase aqueuse qui est éliminée. La colonne fonctionne généralement à une pression allant de 50 à 70 mm de Hg.

Comme catalyseur d'estérification, on utilise généralement une résine cationique, de préférence une résine cationique forte, par exemple une résine cationique forte sulfonée de type styrène/divinyl benzène à groupements sulfoniques. A titre d'exemple de résines, on peut citer celles commercialisées sous les dénominations DIAION® PK208 ou PK216 par la société Mitsubishi, ou celles commercialisées sous la dénomination LEWATIT® K2620 ou K2621 par la société Lanxess, ou celles commercialisées sous la dénomination AMBERLYST® A15, A16 ou A46 par la Société Rohm & Haas.

On conduit la réaction d'estérification généralement en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation choisi parmi la phénothiazine, l'hydroquinone (HQ), et ses dérivés tels que l'éther méthylique de l'hydroquinone (EMHQ), le 2,6-di-terbutyl-4-méthyl phénol (BHT), le 2,4-diméthyl-6-terbutyl phénol (Topanol A), les sels de l'acide thiocarbamique ou dithiocarbamique, les composés N-oxyds, comme le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl pipéridinoxyl (4-OH Tempo), les composés à groupements nitroso, tels que la N-nitroso phényl hydroxylamine et ses sels d'ammonium, les quinones telles que la benzoquinone, et les composés aminés comme les dérivés de paraphénylènediamine, à des teneurs dans le milieu de réaction pouvant être comprises entre 50 ppm et 5000 ppm, éventuellement en présence d'air appauvri, mais généralement à des teneurs comprises entre 150 ppm et 1000 ppm. L'ajout des inhibiteurs de polymérisation peut se faire à différents endroits, avec l'introduction des réactifs ou en tête de colonne de distillation.

En référence à la Figure 1 qui représente le schéma de principe d'un procédé de récupération/purification d'un ester acrylique selon l'art antérieur, le mélange brut réactionnel (2) sortant de la zone réactionnelle (1) est envoyé sur une colonne d'étage (3) qui sépare, en tête, un flux (4) comprenant essentiellement les réactifs non réagis, et en pied, un flux (5) comportant principalement l'ester recherché avec des impuretés liées

à l'acide et à l'alcool et des sous-produits lourds. La colonne (3) est par exemple une colonne à plateaux, type plateaux perforés, ou à garnissage. Le flux (5) est envoyé sur une colonne de rectification (6) conduisant en tête à un flux (7) d'ester purifié, et en pied à un flux (8) qui est concentré sur un évaporateur à film (9) ou distillé dans une colonne d'étêtage (non représentée) afin de recycler les composés légers (10) présents vers le début de la section de purification, tels que des traces de réactifs non réagis, et d'éliminer le résidu (11) final de produits lourds.

Le flux (4) comprend essentiellement les réactifs non réagis, acide acrylique et alcool estérifiant, qui sont séparés de l'ester recherché en raison de leur point d'ébullition plus faible. Ce flux (4), valorisable, est recyclé à la réaction.

Selon ce procédé de l'art antérieur représenté à la Figure 1, il est possible d'adapter les conditions de fonctionnement de la colonne d'étêtage (3) de façon à entraîner l'AHP formé dans le flux de tête recyclé à la réaction. Toutefois, même si ce mode de réalisation permet de limiter la quantité d'impuretés acide dans l'ester purifié, il entraîne, soit un accroissement énergétique au bouilleur de la colonne d'étêtage si on souhaite maintenir constant le débit de pied vers la colonne (6) de purification de l'ester, soit une baisse de production en diminuant le débit de pied de cette colonne d'étêtage (3) vers la colonne de purification (6) pour un coût énergétique constant.

En référence à la Figure 2 qui représente le schéma de principe d'un second procédé de récupération/purification d'un ester acrylique selon l'art antérieur, un lavage à l'eau du mélange réactionnel (2) après étêtage dans la colonne (3) est effectué avant de séparer les impuretés et les sous-produits lourds dans la colonne de rectification (6). Selon ce mode de réalisation, le flux de pied (5) de la colonne d'étêtage est soumis à un lavage avec un flux aqueux (20) conduisant, après décantation dans un décanteur (12), à une phase aqueuse (22) comprenant la totalité des impuretés acides ainsi qu'à une phase organique (13) comprenant l'ester recherché, des sous-produits lourds et des traces d'eau et d'acide acrylique.

La phase organique (13) obtenue après lavage à l'eau est soumise à une étape d'élimination d'eau, par distillation à l'aide d'une colonne à distiller ou à l'aide d'un évaporateur à film mince (15), l'eau récupérée (21) pouvant être recyclée à l'étape de lavage.

Le flux exempt d'eau (14) est ensuite envoyé vers la dernière colonne de rectification (6) de l'ester pur, avec élimination en pied d'un flux (16) de sous-produits lourds.

Dans ces conditions, le produit distillé (7) en tête de colonne (6) est un ester purifié ne contenant sensiblement plus d'impuretés acides. Cependant, outre le fait qu'il faille un
5 décanteur de grand volume pour traiter l'ensemble du flux (5), il est nécessaire de traiter par passage sur un évaporateur (15) une partie du flux lavé. Ce mode de réalisation accroît très fortement la consommation énergétique et est difficilement compatible avec un procédé à l'échelle industrielle.

L'invention remédie aux inconvénients desdits procédés de l'art antérieur, par
10 l'utilisation d'une colonne de distillation équipée d'un soutirage latéral comme colonne d'étêtage (3).

Selon le schéma de principe du procédé selon l'invention, représenté à la Figure 3, le mélange réactionnel (2) alimente une colonne d'étêtage à soutirage latéral (3).

Les internes utilisés pour la colonne (3) peuvent être des plateaux à clapets ou des
15 plateaux perforés à déversoir, ou des plateaux à courants croisés comme les Dual Flow, les Ripple Trays, les Turbo Grid Shell, ou du garnissage ordonné comme du garnissage structuré tel le Mellapack 250X de Sulzer.

La colonne d'étêtage (3) comporte avantageusement un équivalent de 10 à 30 plateaux théoriques de préférence de 15 à 20 étages théoriques.

20 L'alimentation de la colonne d'étêtage (3) par le flux (2) est réalisée généralement au tiers supérieur de cette colonne, de préférence entre les plateaux théoriques 3 à 10 comptés à partir de la tête de la colonne.

La colonne fonctionne avec un taux de reflux (débit de liquide condensé retourné à la colonne/ débit (4) extrait en tête) avantageusement compris entre 1/5 et 1/1, de préférence
25 de l'ordre de 1/3.

La colonne (3) peut opérer sous vide, afin de minimiser l'exposition thermique des composés thermosensibles au sein de la colonne. Avantageusement, la colonne (3) fonctionne sous un vide allant de 1,333 à 13,332 kPa (10 à 100 mm de Hg).

Le flux (4) de tête de la colonne (3) comprend essentiellement les réactifs non réagis. Ce
30 flux (4) valorisable, est avantageusement recyclé à la réaction.

Selon l'invention, un flux (31) est soutiré latéralement de la colonne (3). Ce flux (31) peut être sous forme gazeuse ou sous forme liquide, de préférence sous forme liquide. Le

soutirage est placé à un niveau plus bas que le niveau d'alimentation de la colonne, avantageusement entre les plateaux théoriques 5 à 15, de préférence entre 8 et 12 comptés à partir de la tête de colonne. L'emplacement de ce soutirage latéral est judicieusement choisi de façon à maximiser la concentration d'AHP et celle de di-AA tout en minimisant la présence de réactifs valorisables (Acide acrylique et alcool estérifiant). Ce soutirage latéral comprend généralement la quantité de stabilisants nécessaires à son fonctionnement sans encrassement. On peut si besoin en cas de soutirage en phase gazeuse ajouter également un autre stabilisant. Avantageusement, on introduit de 100 à 5000 ppm d'inhibiteur de polymérisation dans le système de purification selon le procédé de l'invention. Les inhibiteurs de polymérisation employés peuvent être identiques à ceux utilisés pour stabiliser la réaction d'estérification.

Selon un mode de réalisation, la stabilisation de la colonne d'ététagage (3) est réalisée à l'aide d'un premier inhibiteur de polymérisation, de préférence injecté au niveau du condenseur de tête. L'ester acrylique ainsi que l'AHP soutiré latéralement de la colonne sous forme d'un flux gazeux ou en flux liquide peut être stabilisé avec un inhibiteur de polymérisation différent du premier inhibiteur. Le flux organique (33) pourra être également stabilisé avec le premier inhibiteur avant d'être ré-introduit dans la colonne d'ététagage.

Pour rendre les inhibiteurs plus efficaces, on peut injecter en pied de la colonne (3) de l'oxygène, de l'air ou de l'air dit appauvri à 7% O₂. De façon préférée la quantité d'oxygène injectée correspond à une teneur de 0,2% à 0,5% rapportée à la quantité de vapeur organique dans la colonne.

Le flux soutiré (31) est envoyé dans un décanteur (30) dans lequel on additionne de l'eau (32). Après refroidissement à une température de préférence allant de 20°C à 70°C, de l'eau (32) est additionnée dans une proportion généralement comprise entre 5 et 50% par rapport au flux (31) provenant du soutirage latéral.

Après lavage et décantation des phases, la phase organique (33) est réintroduite dans la colonne (3), à un niveau qui peut être inférieur ou supérieur à celui du soutirage latéral, de préférence à un niveau supérieur à celui du soutirage latéral, et de préférence à un niveau plus bas que l'alimentation de la colonne, en particulier entre les plateaux théoriques 5 à 15, de préférence 7 à 12. La phase aqueuse (34) comprenant l'essentiel des

impuretés acides peut être à nouveau réutilisée pour laver le flux 31, ou envoyée pour traitement à une station biologique.

Le flux (5), séparé en pied de la colonne d'étêtage (3) est envoyé sur une colonne de rectification (6) conduisant en tête à un flux (7) d'ester purifié et en pied à un flux (8).

5 La colonne (6) est par exemple une colonne à plateaux perforés ou à garnissage. Les internes utilisés pour la colonne peuvent être des plateaux à clapets ou des plateaux perforés à déversoir, ou des plateaux à courants croisés comme les Dual Flow les Ripple Trays, les Turbo Grid Shell, ou du garnissage ordonné comme du garnissage structuré tel le Mellapack 250X de Sulzer.

10 La colonne de distillation (6) comporte avantageusement un équivalent de 2 à 15 plateaux théoriques, de préférence de 5 à 10 étages théoriques.

La colonne (6) fonctionne avec un taux de reflux (débit de liquide condensé retourné à la colonne/ débit du flux (7)) allant de 1/5 à 1/1, de préférence de l'ordre de 1/2.

15 La colonne (6) peut opérer sous vide, afin de minimiser l'exposition thermique des composés thermosensibles au sein de la colonne. Avantageusement, la colonne (6) fonctionne sous un vide allant de 1,333 à 13,332 kPa (10 à 100 mm de Hg).

Avantageusement, sa température de fonctionnement est comprise entre 50°C et 160 °C.

20 Le flux (8) séparé en pied est concentré sur un évaporateur à film raclé (9) afin de recycler les composés légers présents vers le début de la section de purification en amont de la colonne (3) ou de la colonne (6) et permet d'éliminer le résidu (11) comportant les produits lourds.

Selon l'invention, le flux (7) de tête de la colonne (6) est constitué de l'ester recherché ayant comme spécifications une pureté en ester supérieure à 99,7%, une teneur en impuretés acides (AHP+ diAA +AA) inférieure à 90 ppm. La teneur en eau est
25 généralement inférieure à 400 ppm.

Les exemples ci-après illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

PARTIE EXPERIMENTALE

30 Dans les exemples, les pourcentages sont indiqués en poids sauf indication contraire et les abréviations suivantes ont été utilisées :

AA : acide acrylique

A2EH : acrylate de 2-éthylhexyle

2EH : 2-éthyl hexanol

AHP : acide β -hydroxypropionique

Di-AA : dimères d'AA

PTZ : phénothiazine

- 5 Dans la partie expérimentale, en référence aux Figures 1 et 2 selon l'art antérieur et à la Figure 3 selon l'invention, les colonnes 3 et 6 ont une configuration fixée.

Les caractéristiques principales de ces deux colonnes sont les suivantes :

Colonne 3 : 45 plateaux de type Dual Flow (comptés à partir de la tête de colonne)

Pression tête de colonne : 25 mmHg

10 Alimentation : plateau 15

Air : plateau 45

Stabilisant PTZ : plateau 1

Colonne 6 : 25 plateaux de type Dual Flow (comptés à partir de la tête de colonne)

Pression tête de colonne : 20 mmHg

15 Alimentation : plateau 25

Air : plateau 25

Stabilisant PTZ : plateau 1

Exemple 1 (Référence)

- 20 Le flux 2 d'alimentation d'une colonne d'étêtage (3) d'un procédé de purification d'acrylate de 2-éthylhexyle représenté à la Figure 1, contient 75 ppm d'AHP dans un premier essai, et 140 ppm d'AHP dans un second essai.

Les conditions de mise en œuvre du procédé et la composition des différents flux sont résumées dans le tableau 1 ci-après.

- 25 Dans les conditions de l'essai 1 où la teneur en AHP dans le flux d'alimentation du train de purification est de 75 ppm, l'installation représentée à la figure 1 permet de fabriquer 4950 kg/h, soit environ 119 t/j de A2EH avec une pureté de 99,7% et comportant des composés acides (di-AA+ AA+ AHP) à une teneur de 84 ppm. Ce produit répond aux spécifications commerciales.

- 30 L'énergie engagée dans cet essai au niveau du bouilleur des colonnes 3 et 6 et de l'évaporateur 9 est de 2222618 kcal/h.

Dans les conditions de l'essai 2 où la teneur en AHP dans le flux d'alimentation du train de purification est de 140 ppm, pour une énergie engagée au niveau du bouilleur des

- colonnes 3 et 6 et de l'évaporateur 9 sensiblement équivalente (2222813 kcal/h) l'installation représentée à la figure 1 ne permet pas de fabriquer un A2EH répondant aux spécifications relatives à la teneur en composés acides (< 90 ppm), la teneur globale en Di-AA + AA + AHP dans le flux 7 étant de 156 ppm, et la pureté du A2EH de 99,6% est
- 5 hors spécification.

[Tableau 1]

	Flux	2	4	5	7	11
	Température, °C	115	29,7	143,1	23,8	138
	Débit massique, kg/hr	13600	7570,199	6300	4949,999	331,745
Essai 1	Fraction massique					
	AA	0,065	0,119	0	0	0
	2EH	0,231	0,423	0	0	0
	A2EH	0,649	0,405	0,941	0,997	0,326
	EAU	0,005	0,008	0	0	0
	Di-AA	0,001	10 ppm	0,002	29 ppm	0,007
	AHP, ppm	75	99	47	55	15
Essai 2	AA	0,065	0,119	0	0	0
	2EH	0,231	0,423	0	0	0
	A2EH	0,649	0,406	0,94	0,996	0,325
	EAU	0,005	0,008	0	0	0
	Di-AA	0,001	10	0,002	29	0,007
	AHP, ppm	142	170	108	127	35

Exemple 2 (comparatif)

- 10 L'essai 2 de l'exemple 1 est reproduit en changeant certaines conditions opératoires afin de retrouver un produit répondant aux spécifications.
- Ainsi, dans l'essai 3, le débit massique du flux 4 distillé en tête de la colonne d'étage 3 est augmenté, avec pour conséquence une baisse du débit de production en A2EH (flux 7 en tête de la colonne 6).

Dans l'essai 4, le débit de rebouillage de la colonne d'étage 3 est augmenté, avec pour conséquence une augmentation de la consommation énergétique du procédé de purification.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

- 5 Les conditions de l'essai 3 conduisent à un produit répondant aux spécifications, avec une consommation énergétique légèrement plus faible (2209593 kcal/h) que l'essai 1. Cependant, une perte en productivité est constatée (107 t/j au lieu de 119 t/j).

Les conditions de l'essai 4 génèrent un A2EH conforme aux spécifications et pour une productivité équivalente à celle de l'essai 1, mais avec une surconsommation énergétique

- 10 de l'ordre de 10%.

[Tableau 2]

	Flux	2	4	5	7	11	8
	Température, °C	115	29,7	143,1	23,8	138	144,3
Essai 3	Débit massique, kg/hr	13600	8070,384	5800	4449,998	331,723	
	Fraction massique						
	AA	0,065	0,111	0	0	0	
	2EH	0,231	0,396	0	0	0	
	A2EH	0,649	0,442	0,937	0,998	0,326	
	EAU	0,005	0,008	0	0	0	
	Di-AA	0,001	11	0,002	22 ppm	0,007	
	AHP, ppm	140	211	41	50	13	
Essai 4	Débit massique, kg/hr	13600	7570,203	6300	4949,999	331,963	1350
	Fraction massique						
	AA	0,065	0,119	0	0	0	0
	2EH	0,231	0,423	0	0	0	0
	A2EH	0,649	0,405	0,942	0,998	0,326	0,735
	EAU	0,005	0,008	0	0	0	0
	Di-AA	0,001	9	0,002	29	0,007	0,007
	AHP, ppm	140	220	44	52	14	15

Exemple 3 (comparatif)

En référence à la figure 2, le flux 5 de pied de la colonne d'étêtage 3 est envoyé dans un décanteur 12 et est lavé avec 20% d'eau à 70°C. Le flux organique 13 est repris par un évaporateur à film 15 avant d'être soumis à la distillation dans la colonne 6 : le flux

5 aqueux 22 est envoyé à un traitement biologique et le flux de tête 21 de l'évaporateur est renvoyé à l'alimentation du décanteur 12.

La composition des différents flux est résumée dans le tableau 3.

[Tableau 3]

Flux	2	4	5	20	22	14	21	16	7
Température, °C	115	29,7	143	20	20	110	110	138	23,8
Débit massique, kg/hr	13600	7570,284	6300	1260	1471,025	6317,276	432,724	17,03	4967,236
Débit vol cumulé/hr	16,88	8,627	7,991	1,262	1,499	7,777	2389,327	0,017	5,631
Fraction massique,									
AA	0,063	0,116	0	0	0	0	0	0	0
2EH	0,225	0,412	0	0	0	0	0	0	0
A2EH	0,658	0,42	0,943	0	0	0,976	0,963	0,316	0,996
EAU	0,005	0,008	0	1	0,856	0	0,031	0	0
Di-AA, ppm	181	3	395	0	10	0	0	0	0
AHP, ppm	136	186	75	0	315	0	0	0	0

Le traitement global du flux 5 permet de réduire à 0 ppm la teneur en composés acides dans le flux alimentant la colonne 6. Il en résulte en tête de colonne un flux 7 distillé exempt de composés acides. Cependant, la pureté 99,6% du A2EH distillé ne satisfait pas la spécification en terme de pureté.

- 5 Par ailleurs, le coût énergétique de cette opération est de 18% supérieure à celui nécessaire pour un procédé sans lavage intermédiaire.

Exemple 4 (selon l'invention)

- 10 On reproduit l'exemple 1 (essai 2), mais dans une configuration selon l'invention (représentée sur la Figure 3). Le flux d'alimentation (2) contient 140 ppm de AHP.

Le flux 31 est soutiré au plateau 26 de la colonne 3 et lavé dans un décanteur 30 avec de l'eau 32. La phase organique 33 est recyclée au plateau 22 de la colonne 3 et la phase aqueuse 34 est envoyée à un traitement biologique. La décantation dans le décanteur 30 est réalisée avec 20% d'eau par rapport au flux 31 à une température de 70°C.

- 15 On constate que le traitement du flux 31 soutiré latéralement permet de réduire la teneur en acides (AHP + Di-AA) à 58 ppm tout en respectant la spécification globale en A2EH à 99,7% pour le flux 7 extrait en tête de colonne 6 (voir tableau 4).

Par ailleurs le coût énergétique de cette opération n'est que de 1% supérieur au coût de la mise en œuvre de l'exemple 1 comparatif, pour une production accrue à 124T/j.

[Tableau 4]

Flux	2	4	5	7	8	11	31	33	34
Température °C	115	29,7	143,1	23,8	144,2	138	138,9	70	70
Débit massique, kg/hr	13600	7365,358	6500	5149,999	1350	319,548	1000	995,525	204,475
Fraction massique									
AA	0,065	0,122	0	0	0	0	0	0	0
2EH	0,23	0,434	0	0	0	0	0,002	0,002	0
A2EH	0,649	0,389	0,943	0,997	0,74	0,326	0,95	0,954	0,001
EAU	0,005	0,009	0	0	0	0	0	0,005	0,953
Di-AA	0,001	0	0,001	29	0,007	0,006	0	0	0,001
AHP, ppm	140	44	25	29	9	8	2000	62	0,007

Exemple 5 (selon l'invention)

L'exemple 4 est reproduit en changeant certaines conditions opératoires, avec une production en A2EH maintenue à 119T/j et la teneur en AHP dans le flux d'alimentation 2 fixée à 140 ppm.

5

- *Effet de la température de décantation du décanteur 30*

La température de décantation dans un domaine de 20°C à 70°C n'a pas d'influence sur les performances de ce traitement (tableau 5).

10 [Tableau 5]

T° de décantation (°C)	20	50	70
débit du flux 31 (kg/h)	300	300	300
débit du flux 32 (kg/h)	60	60	60
production du flux 7 (t/j)	119	119	119
Energie mise en œuvre (kcal/h)	2239082	2235646	2233537
flux 7 (fraction massique)			
AA, ppm	0	0	0
A2EH, %	99,7	99,7	99,7
di-AA, ppm	28	28	28
AHP, ppm	56	57	57

- *Effet du débit de soutirage latéral du flux 31*

L'augmentation du débit du soutirage latéral 31 permet d'améliorer la teneur en acidité dans le flux purifié 7, sans toutefois accroître le niveau de pureté maintenu à 99,7% (tableau 6).

15

[Tableau 6]

T° de décantation (°C)	20	20	20
débit du flux 31 (kg/h)	300	1000	10000
Débit du flux 32 (kg/h)	60	200	60
production du flux 7 (t/j)	119	119	124
Energie mise en œuvre (kcal/h)	2239082	2258023	2263410
flux 7 (fraction massique)			
A2EH	99,7	99,7	99,7
AA, ppm	0	0	0
di-AA, ppm	28	29	29
AHP, ppm	56	25	26

- *Effet de la quantité d'eau de lavage 32 introduite dans le flux 31*

- 5 Le débit d'eau de lavage par rapport au débit du flux soutiré latéralement a peu d'influence sur le traitement de lavage (tableau 7).

[Tableau 7]

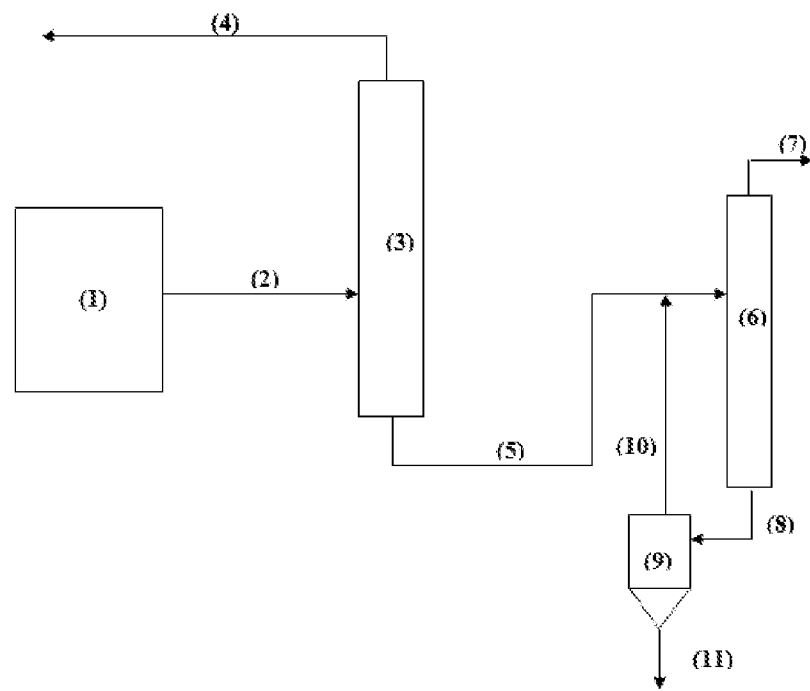
T° de décantation (°C)	70	70
débit du flux 31 (kg/h)	300	300
Débit du flux 32 (kg/h)	30	60
production du flux 7 (t/j)	119	119
Energie mise en œuvre (kcal/h)	2235646	2233537
flux 7 (fraction massique)		
A2EH	99,7	99,7
AA, ppm	0	0
di-AA, ppm	28	28
AHP, ppm	59	57

Revendications

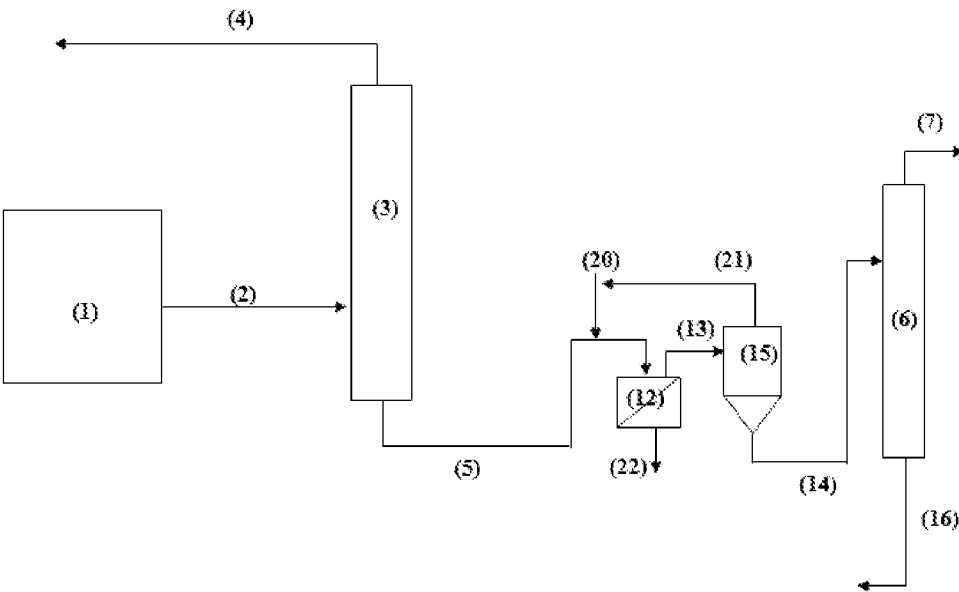
1. Procédé de récupération/purification d'un ester acrylique en C₄-C₁₀, à partir d'un mélange réactionnel brut obtenu par estérification directe de l'acide acrylique par l'alcool correspondant, caractérisé en ce qu'un flux riche en impuretés acides telles que l'acide β-hydroxypropionique et l'acide β-acryloxypropionique est soutiré par une sortie latérale lors de la distillation du mélange réactionnel brut.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le flux riche en impuretés acides est soutiré sous forme gazeuse ou sous forme liquide, de préférence sous forme liquide.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le soutirage latéral est effectué à un niveau plus bas que le niveau d'alimentation de la colonne de distillation par le mélange réactionnel brut.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le flux riche en impuretés acides, soutiré latéralement, est soumis à un traitement avec de l'eau, et le flux traité est recyclé dans la colonne de distillation.
5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que le flux traité est recyclé dans la colonne de distillation à un niveau plus haut que le soutirage latéral.
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que le flux traité est recyclé dans la colonne de distillation à un niveau plus bas que le niveau d'alimentation de la colonne de distillation.
7. Procédé de récupération/purification d'un ester acrylique en C₄-C₁₀, à partir d'un mélange réactionnel brut obtenu par estérification directe de l'acide acrylique par l'alcool correspondant, comprenant au moins les étapes suivantes :
 - i) on soumet le mélange réactionnel à un étêtage dans une colonne de distillation équipée d'un soutirage latéral permettant d'obtenir :
 - en tête un flux composé essentiellement des réactifs non réagis ;
 - en pied un flux comprenant l'ester recherché et des sous-produits lourds ;
 - par soutirage latéral, un flux riche en impuretés acides ;
 - ii) on soumet le flux de pied de la colonne d'étêtage à une colonne de rectification permettant de séparer :

- en tête l'ester recherché purifié ;
 - en pied un flux contenant des sous-produits lourds, qui est concentré sur un évaporateur à film ou distillé dans une colonne d'équeutage afin de recycler à la colonne d'étêtage les composés légers présents, et d'éliminer un résidu final de sous-produits lourds.
- 5
8. Procédé selon revendication 7 comprenant en outre une étape iii) de traitement du flux soutiré latéralement :
- 10
- iii) on soumet le flux riche en impuretés acides à une étape de lavage avec un flux aqueux permettant d'obtenir après décantation,
- une phase aqueuse comprenant la totalité des impuretés acides qui peut être envoyée à une station de traitement biologique ou en partie utilisée comme flux aqueux de lavage, et
 - une phase organique, comprenant l'ester recherché, des sous-
- 15
- produits lourds et des traces d'eau et de réactifs, qui est recyclée au moins en partie dans la colonne d'étêtage.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'ester acrylique est l'acrylate de 2-éthylhexyle.
10. Procédé de production d'un ester acrylique en C₄-C₁₀ exempt d'impuretés acides
- 20
- par estérification directe de l'acide acrylique par l'alcool correspondant comprenant le procédé de récupération/purification tel que défini selon l'une quelconque des revendications précédentes.

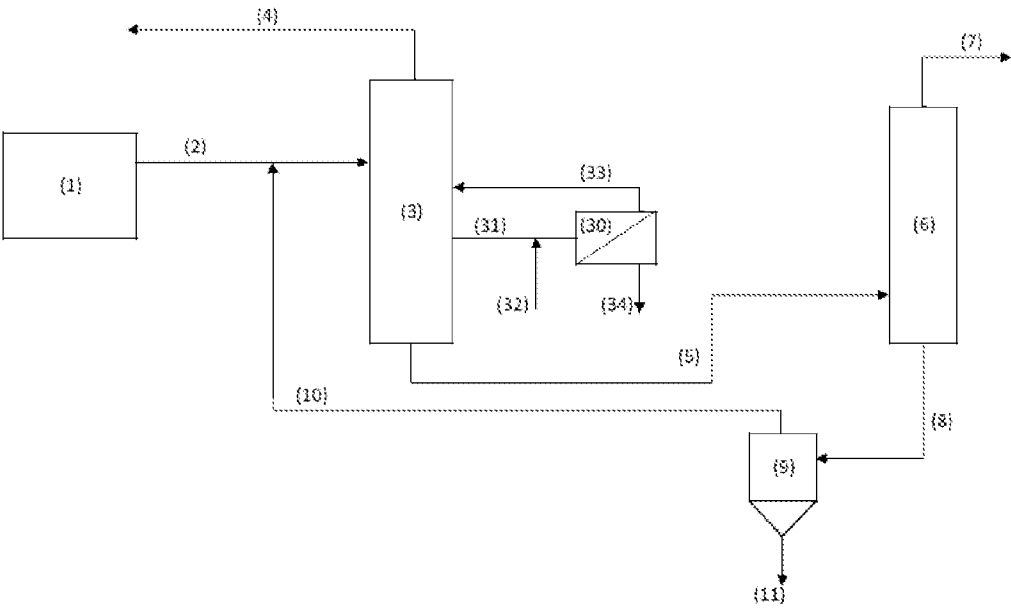
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2020/050691**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C07C 67/54**(2006.01)i; **C07C 67/08**(2006.01)i; **C07C 69/54**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016016528 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 04 February 2016 (2016-02-04) cited in the application claim 1; figure 3; example 5	1-10
A	EP 2659943 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 06 November 2013 (2013-11-06) cited in the application claims 1-2	1-10



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

15 October 2020

Date of mailing of the international search report

26 October 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Lacombe, Céline

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2020/050691

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2016016528	A1	04 February 2016	BR	112017001772	A2	21 November 2017
				CN	106536473	A	22 March 2017
				EP	3174844	A1	07 June 2017
				FR	3024143	A1	29 January 2016
				JP	6618524	B2	11 December 2019
				JP	2017522341	A	10 August 2017
				KR	20170037630	A	04 April 2017
				SG	11201700702S	A	30 March 2017
				US	2017267624	A1	21 September 2017
				WO	2016016528	A1	04 February 2016
EP	2659943	A2	06 November 2013	CN	103298531	A	11 September 2013
				EP	2659943	A2	06 November 2013
				JP	5696954	B2	08 April 2015
				JP	2014508736	A	10 April 2014
				KR	20120076193	A	09 July 2012
				US	2013284586	A1	31 October 2013
				WO	2012091397	A2	05 July 2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050691

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C67/54 C07C67/08 C07C69/54 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2016/016528 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 4 février 2016 (2016-02-04) cité dans la demande revendication 1; figure 3; exemple 5 -----	1-10
A	EP 2 659 943 A2 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 6 novembre 2013 (2013-11-06) cité dans la demande revendications 1-2 -----	1-10
☐ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
15 octobre 2020	26/10/2020	
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 Lacombe, Céline

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050691

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016016528 A1	04-02-2016	BR 112017001772 A2	21-11-2017
		CN 106536473 A	22-03-2017
		EP 3174844 A1	07-06-2017
		FR 3024143 A1	29-01-2016
		JP 6618524 B2	11-12-2019
		JP 2017522341 A	10-08-2017
		KR 20170037630 A	04-04-2017
		SG 11201700702S A	30-03-2017
		US 2017267624 A1	21-09-2017
		WO 2016016528 A1	04-02-2016
EP 2659943 A2	06-11-2013	CN 103298531 A	11-09-2013
		EP 2659943 A2	06-11-2013
		JP 5696954 B2	08-04-2015
		JP 2014508736 A	10-04-2014
		KR 20120076193 A	09-07-2012
		US 2013284586 A1	31-10-2013
		WO 2012091397 A2	05-07-2012