



(51) Classification internationale des brevets :
C01G 25/00 (2006.01) *C01G 27/04* (2006.01)
C01G 25/04 (2006.01) *C22B 34/14* (2006.01)
C01G 27/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2011/051863

(22) Date de dépôt international :
2 août 2011 (02.08.2011)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
10/03230 2 août 2010 (02.08.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794
Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SANTINI-
SCAMPUCCI, Catherine** [FR/FR]; 3bis, ruelle aux
Loups, F-69660 Collonges au Mont d'Or (FR).
CHAUVIN, Yves [FR/FR]; 10, Place A. Sicard, F-37000
Tours (FR). **CAMPBELL, Paul** [GB/DE]; Apartment
113, Haus der Nationen - Spechtsweg 20, 44801 Bochum
(DE).

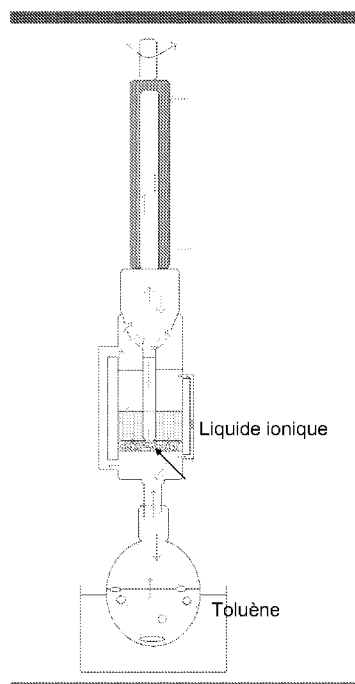
(74) Mandataires : **GROSSET-FOURNIER, Chantal** et al.;
GROSSET-FOURNIER & DEMACHY, 54, rue Saint-
Lazare, F-75009 Paris (FR).

(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,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR SEPARATING ZIRCONIUM AND HAFNIUM TETRACHLORIDES FROM MIXTURES THEREOF

(54) Titre : PROCEDE DE SEPARATION DES TETRACHLORURES DE ZIRCONIUM ET D'HAFNIUM DE LEURS MELANGES



AA Ionic liquid
BB Toluene

FIGURE 1

(57) Abstract : One of the aspects of the invention is to propose an industrial separation process that is simple, inexpensive and non-corrosive which makes it possible to separate zirconium and hafnium tetrachlorides from mixtures thereof. Another aspect of the invention is to propose a simple industrial process that enables the zirconium/hafnium separation. Another aspect of the invention is to propose a process that makes it possible to produce fractions that are enriched in zirconium and that contain hafnium in trace amounts.

(57) Abrégé : Un des aspects de l'invention est de proposer un procédé de séparation industriel simple, peu coûteux et non corrosif permettant de séparer des tétrachlorures de zirconium et d'hafnium de leurs mélanges. Un autre aspect de l'invention est de proposer un procédé industriel simple permettant la séparation zirconium/hafnium. Un autre aspect de l'invention est de proposer un procédé permettant de produire des fractions enrichies en zirconium et contenant de l'hafnium à l'état de trace.



SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

PROCEDE DE SEPARATION DES TETRACHLORURES DE ZIRCONIUM ET D'HAFNIUM DE LEURS MELANGES

La présente invention concerne un procédé de séparation des tétrachlorures de zirconium et d'hafnium de leurs mélanges tels qu'ils sont obtenus par chloration directe de leurs minerais.

Les minerais de zirconium tel la zircone contiennent de l'hafnium dans des proportions qui se situent entre 1 et 3% mais qui peuvent atteindre 20%. Or les aiguilles de zirconium ou de ses alliages qui contiennent, par exemple, des oxydes d'uranium et/ou de plutonium dans les réacteurs nucléaires nécessitent l'élimination aussi complète que possible de l'hafnium qui a la propriété d'absorber fortement les neutrons. Le plus souvent, la teneur en hafnium doit être inférieure à 200 ppm, voire 100 ppm. Et réciproquement, dans certaines parties de réacteurs (ralentisseurs) la teneur du zirconium en hafnium doit être inférieure à 4,5 %.

Les composés du zirconium et de l'hafnium ont des propriétés physiques et chimiques très voisines ; les méthodes de séparation proposées sont nombreuses. Parmi celles qui sont utilisées industriellement on trouve l'extraction liquide-liquide ou aqueuse (N. Ozanne, M. L. Lemaire, A. Guy, J. Foos, S. Pellet-Rostaing, F. Chitry, *WO, Compagnie Européenne du Zirconium Cezus, Fr., 20010910*. 2002, 23 pp. ; Oriel, L.; Favre-Reguillon, A.; Pellet-Rostaing, S.; Lemaire, M. Zirconium and hafnium separation, part 1. Liquid/liquid extraction in hydrochloric acid aqueous solution with Aliquat 336. *Separation Science and Technology* (2006), 41(9), 1927-1940.), la cristallisation fractionnée de solutions aqueuses de fluorozirconate (A highly efficient method for separation of zirconium and hafnium. Ogarev, Vadim; Skotnicki, Antek; Ninham, Barry. (Australia). *Aust. Pat. Appl.* (2009), 12pp. CODEN: AUXXCM AU 2008202451 A1 20090108) et de fluorohafnate alcalins ou la distillation extractive des chlorures au moyen d'un chloroaluminate alcalin aux alentours de 360°C (L. Delons, G. Picard, D. Tigreat, *Compagnie Européenne Du Zirconium Cezus, WO 20020412*. 2002, 20 pp. ; [L. Delons, S. Lagarde, A. Favre Reguillon, S. Pellet Rostaing, M. Lemaire, L. Poriel, *Compagnie Européenne du Zirconium-Cezus, Fr.) Fr 2004-7721 2006*, 40.). Bien que sélectifs ces procédés souffrent de différents inconvénients. Ainsi l'extraction efficace d'une phase aqueuse par la méthyléthyl cétone conduit à l'hydrolyse les chlorures en

oxychlorures qu'il faut alors re-chlorer pour permettre leur réduction par le magnésium, par exemple. La seconde est coûteuse en main-d'œuvre, en investissement, en réactifs et en énergie. Enfin la troisième, bien que plus simple opère à des températures si élevées qu'elle conduit à une corrosion considérable contraignant à de fréquents changements des plateaux et des internes de la colonne de distillation.

Il est bien connu que les hydrocarbures aromatiques forment avec les acides de Lewis, le plus étudié d'entre eux étant sans doute le chlorure d'aluminium, des complexes arénium dont la stabilité est d'autant plus grande que l'aromatique est plus basique, par exemple quand il contient un nombre plus élevé de groupements méthyles. C'est aussi le cas des tétrachlorures de zirconium et d'hafnium. Mais dans ces derniers cas, l'hexaméthylbenzène pris pour exemple, réagit avec le tétrachlorure de zirconium pour conduire à un complexe *moléculaire* binucléaire de formule $\text{Zr}(\eta^6\text{-Me}_6\text{C}_6)\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{ZrCl}_3$ (F. Musso, E. Solari, C. Floriani, K. Schenk, *Organometallics* 1997, 16, 4889) alors que le tétrachlorure d'hafnium conduit à un complexe *ionique* binucléaire de formule $[\text{Hf}(\eta^6\text{-Me}_6\text{C}_6)\text{Cl}_3]^+[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]^-$ (F. Calderazzo, I. Ferri, G. Pampaloni, S. Troyanov, *J. Organomet. Chem.* 1996, 518, 189 ; F. Calderazzo, P. Pallavicini, G. Pampaloni, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990, 2743).

A ce jour il n'existe aucun procédé efficace, peu coûteux et opérant à des températures suffisamment basses pour ne pas entraîner de corrosion.

Un des aspects de l'invention est de proposer un procédé de séparation industriel simple, peu coûteux et non corrosif permettant de séparer des tétrachlorures de zirconium et d'hafnium de leurs mélanges.

Un autre aspect de l'invention est de proposer un procédé industriel simple permettant la séparation zirconium/hafnium.

Un autre aspect de l'invention est de proposer un procédé permettant de produire des fractions enrichies en zirconium et contenant de l'hafnium à l'état de trace.

Ces différents aspects ont pu être obtenus par la mise en œuvre d'une extraction liquide-liquide en absence rigoureuse d'eau à une température inférieure à 100°C en utilisant des liquides ioniques, ce qui évite d'une part les problèmes de corrosion et d'autre part permet de récupérer directement sous forme de chlorures, le zirconium et l'hafnium, au degré de pureté voulu.

L'invention a donc plus précisément pour objet l'utilisation d'un liquide ionique, dont le point de fusion est inférieur à 100°C, et à anion non nucléophile, dans des conditions anhydres, pour la mise en œuvre d'un procédé de séparation entre du tétrachlorure d'hafnium et du tétrachlorure de zirconium, à partir d'un mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/composé aromatique, par extraction liquide-liquide, avec un enrichissement Zr/Hf d'au moins 100/1 (exprimé en masse par rapport aux susdits complexes).

Les Inventeurs ont constaté de façon surprenante, que l'extraction liquide-liquide à l'aide d'un liquide ionique permettait de séparer totalement les deux complexes respectifs de tétrachlorure de Zr/composé aromatique et de tétrachlorure d'Hf/composé aromatique, rendant ainsi possible une séparation à l'échelle industrielle en une seule étape.

En effet, en dépit de la connaissance de la nature moléculaire du complexe tétrachlorure de Zr/composé aromatique et de la nature ionique du complexe de tétrachlorure d'Hf/composé aromatique, la mise en présence de ces deux complexes dans un liquide ionique n'avait jamais été effectuée et *a fortiori* le comportement de ce mélange dans un tel milieu n'était pas prévisible.

L'anion du liquide ionique utilisé est non nucléophile pour ne pas modifier la structure des complexes formés.

Selon un aspect de l'invention, le susdit mélange de complexes provient de la réaction d'un composé aromatique sur un mélange de départ de $ZrCl_4$ et de $HfCl_4$.

Selon un autre aspect, ce mélange de départ peut être issu de la carbochloration du minerai zircon, lequel contient habituellement un rapport : pourcentage en poids Hf/Zr de 1/99 à 3/97. Ce mélange de départ de $ZrCl_4$ et de $HfCl_4$ peut avoir subi un ou plusieurs traitements destinés à éliminer certains métaux ou impuretés.

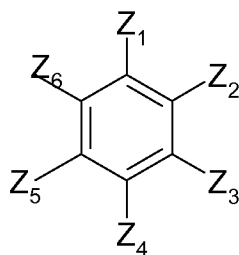
Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'extraction liquide-liquide est effectuée avec un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures.

En d'autres termes, l'extraction liquide-liquide implique d'une part les « liquides ioniques » c'est-à-dire des paires d'ions dont le point de fusion est inférieur à 100°C et d'autre part des hydrocarbures ou des mélanges d'hydrocarbures, ces deux types de liquides étant choisis comme peu miscibles entre eux et de préférence non miscibles entre eux, pour permettre la formation de deux phases : une phase de liquide ionique et une phase d'hydrocarbures.

Selon au autre mode de réalisation avantageux de l'invention, la température à laquelle est effectué le procédé de séparation est inférieure à environ 100°C, et est notamment d'environ 15 à environ 35°C.

La possibilité de travailler à une température dans une gamme de valeurs correspondant à la température ambiante, évite les problèmes de corrosion.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le composé aromatique impliqué respectivement dans les deux complexes respectifs de tétrachlorure de Zr/composé aromatique et de tétrachlorure d'Hf/composé aromatique répond à la formule suivante :



dans laquelle Z₁, Z₂, Z₃, Z₄, Z₅ et Z₆ représentent indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène,
- un alkyl linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 notamment de 1 à 12 atomes de carbones, ou
- un aryle.

Le composé aromatique avantageusement utilisé dans l'invention est l'hexaméthylbenzène qui peut être remplacé par tout autre aromatique comme le toluène, les xylènes, les tétraméthyl benzènes le pentaméthylbenzène.

Le composé aromatique est tel qu'il est apte à donner un complexe d'hafnium ionique binucléaire de formule $[\text{Hf}(\eta^6\text{-Me}_6\text{C}_6)\text{Cl}_3]^+[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]^-$ est un composé moléculaire binucléaire de formule $\text{Zr}(\eta^6\text{-Me}_6\text{C}_6)\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{ZrCl}_3$ à partir d'un mélange de tétrachlorure d'hafnium et de zirconium.

Le mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/ composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique peut être soit en solution dans un solvant, tel que le toluène soit sous forme de composition solide.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le liquide ionique est un mélange notamment stœchiométrique d'un ou plusieurs chlorures d'ammonium et d'un ou plusieurs chlorures métalliques.

Le mélange défini précédemment est avantageusement un mélange stœchiométrique.

Il n'y a pas d'intérêt à mettre en œuvre un excès d'acide de Lewis qui entrerait en compétition avec l'hydrocarbure ni un excès de base qui entrerait en compétition avec l'acide de Lewis d'où l'emploi de composés stœchiométriques « neutres ». En d'autres termes, l'utilisation d'un liquide ionique à anion non nucléophile est nécessaire conformément à ce qui a été dit précédemment.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, dans les liquides ioniques utilisés le ou les chlorures métalliques sont choisis parmi le trichlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le tétrachlorure de zirconium, le tétrachlorure d'hafnium, le chlorure ferreux, le chlorure ferrique, le trichlorure de bore, le trichlorure de gallium, le chlorure cuivrique, le chlorure cuivreux, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de cadmium, le dichlorure de cobalt, le dichlorure d'étain, le tétrachlorure d'étain, le trichlorure d'antimoine ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, dans les liquides ioniques utilisés, le ou les chlorures d'ammonium sont choisis parmi :

- les composés répondant à la formule générale $NR_1R_2R_3^+Cl^-$, R_1 , R_2 , et R_3 étant des groupements aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de C1 à C20
- les cycloalcanes de C5 à C12 ou aromatiques,
- les chlorures hétérocycles tels la pyridine et les pyridines substituées,
- les dipyridyles,
- les chlorures imidazolium mono, di ou trisubstitués,
- les benzimidazoliums et substitués,
- les triazoliums et substitués,
- les piperadiziniums et substitués,
- les pyrrolidiniums et substitués,
- les oxazolidiniums et substitués,
- les morpholiniums et substitués,
- guanidiniums et substitués,
- les thiazoliums et substitués,
- les chlorures de phosphonium et substitués,
- tout autre hétérocycle azoté ou phosphoré contenant éventuellement en outre des atomes d'oxygène ou de soufre, et
- leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le liquide ionique est un mélange stœchiométrique de chlorure de méthylbutylimidazolium et de chlorure d'aluminium.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'extraction liquide-liquide est effectuée avec un hydrocarbure choisi parmi :

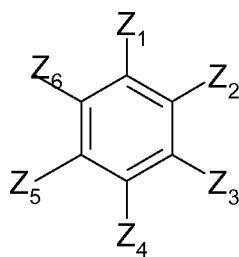
- des alcanes linéaires ou ramifiés, de 4 à 12 atomes de carbone,
- des cycloalcanes et leurs substitués, de 5 à 12 atomes de carbone,
- des aromatiques substitués par des chaînes alkyle et/ou cycloalkyle, les radicaux alkyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone et
- leurs mélanges.

L'extraction liquide-liquide impliquée dans l'invention se fait par addition au mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/ composé aromatique et de tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique, d'un liquide ionique. Lorsque le susdit mélange de complexe est sous forme de composition solide, l'addition à celui-ci du liquide ionique conduit à l'obtention d'une solution anhydre.

A ce titre, l'invention concerne également une solution anhydre comprenant :

- un liquide ionique, dont le point de fusion est inférieur à 100°C, et
- un mélange de complexes tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique, en solution dans ledit liquide ionique.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, dans les complexes définis ci-dessus qui font partie de la solution anhydre, le composé aromatique répond à la formule suivante :



dans laquelle Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 , Z_5 et Z_6 représentent indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène,
- un alkyl contenant de 1 à 20, notamment de 1 à 12 atomes de carbones, ou
- un aryle.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, dans la solution anhydre, le liquide ionique, est un mélange notamment stœchiométrique d'un ou plusieurs chlorures d'ammonium et d'un ou plusieurs chlorures métalliques.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, dans la solution anhydre le ou les chlorures métalliques du liquide ionique sont choisis parmi le trichlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le tétrachlorure de zirconium, le tétrachlorure d'hafnium, le chlorure ferreux, le chlorure ferrique, le trichlorure de bore, le trichlorure de gallium, le chlorure cuivrique, le chlorure cuivreux, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de cadmium, le dichlorure de cobalt, le dichlorure d'étain, le tétrachlorure d'étain, le trichlorure d'antimoine ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, dans la solution anhydre le ou les chlorures d'ammonium du liquide ionique sont choisis parmi :

- les composés répondant à la formule générale $NR_1R_2R_3^+Cl^-$, R_1 , R_2 , et R_3 étant des groupements aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de 1 à 20 atomes de carbone
- les cycloalcanes de C5 à C12 ou aromatiques,
- les chlorures hétérocycles tels la pyridine et les pyridines substituées,
- les dipyridyles,
- les chlorures imidazolium mono, di ou trisubstitués,
- les benzimidazoliums et substitués,
- les triazoliums et substitués,
- les piperadiziniums et substitués,
- les pyrrolidiniums et substitués,
- les oxazolidiniums et substitués,
- les morpholiniums et substitués,
- guanidiniums et substitués,
- les thiazoliums et substitués,
- les chlorures de phosphonium et substitués,
- tout autre hétérocycle azoté ou phosphorés contenant éventuellement en outre des atomes d'oxygène ou de soufre, et
- leurs mélanges.

Ces composés peuvent être éventuellement porteurs de fonctions diverses, alcools, acides, amines etc.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, dans la solution anhydre, le liquide ionique est un mélange stœchiométrique de chlorure de méthylbutylimidazolium et de chlorure d'aluminium.

Lorsque le liquide ionique a été ajouté au mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique, et que ce dernier se

présente sous forme de composition solide, on ajoute l'hydrocarbure pour faire l'extraction liquide-liquide. Cet hydrocarbure peut également être ajouté simultanément à l'addition du liquide ionique.

Lorsque le mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique est en solution dans un solvant, celui-ci peut être soit évaporé, ce qui revient au cas précédent ou la présence de celui-ci peut être maintenue. Dans ce dernier cas, le liquide ionique est ajouté à une solution pouvant déjà contenir un hydrocarbure.

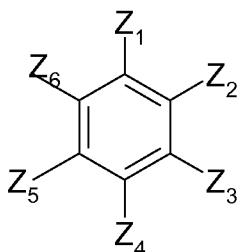
Dans tous ces cas on obtient un mélange réactionnel anhydre.

A ce titre, l'invention concerne un mélange réactionnel anhydre comprenant :

- un liquide ionique, dont le point de fusion est inférieur à 100°C,
- un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures, et
- un mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique,

le complexe de tétrachlorure de Zr/composé aromatique : $\text{Zr}(\text{Ar})\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{ZrCl}_3$, (Ar représentant un aromatique) se trouvant dans l'hydrocarbure ou le mélange d'hydrocarbures, et le complexe tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique : $[\text{Hf}(\text{Ar})\text{Cl}_3]^+[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]^-$ se trouvant dans le liquide ionique.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, dans les complexes définis ci-dessus qui sont contenus dans la solution anhydre, le composé aromatique répond à la formule suivante :



dans laquelle Z₁, Z₂, Z₃, Z₄, Z₅ et Z₆ représentent indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène,
- un alkyl contenant de 1 à 20, notamment de 1 à 12 atomes de carbones, ou
- un aryle.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, dans la solution anhydre, le liquide ionique est un mélange notamment stœchiométrique d'un ou plusieurs chlorures d'ammonium et d'un ou plusieurs chlorures métalliques

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, dans la solution anhydre, le ou les chlorures métalliques du liquide ionique sont choisis parmi le trichlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le tétrachlorure de zirconium, le tétrachlorure d'hafnium, le chlorure ferreux, le chlorure ferrique, le trichlorure de bore, le trichlorure de gallium, le chlorure cuivrique, le chlorure cuivreux, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de cadmium, le dichlorure de cobalt, le dichlorure d'étain, le tétrachlorure d'étain, le trichlorure d'antimoine ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, dans la solution anhydre le ou les chlorures d'ammonium du liquide ionique sont choisis parmi :

- les composés répondant à la formule générale $NR_1R_2R_3^+Cl^-$, R_1 , R_2 , et R_3 étant des groupements aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de 1 à 20 atomes de carbone,
- les cycloalcanes ou aromatiques, de 5 à 12 atomes de carbone,
- les chlorures hétérocycles tels la pyridine et les pyridines substituées, les dipyridyles,
- les chlorures imidazolium mono, di ou trisubstitués,
- les benzimidazoliums et substitués,
- les triazoliums et substitués,
- les piperadiziniums et substitués,
- les pyrrolidiniums et substitués,
- les oxazolidiniums et substitués,
- les morpholiniums et substitués,
- guanidiniums et substitués,
- les thiazoliums et substitués,
- les chlorures de phosphonium et substitués tout autre hétérocycle azoté ou phosphorés contenant éventuellement en outre des atomes d'oxygène ou de soufre, et
- leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, dans la solution anhydre, le liquide ionique est un mélange stœchiométrique de chlorure de méthylbutylimidazolium et de chlorure d'aluminium.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le solvant intervenant dans l'extraction liquide-liquide est un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures notamment choisis parmi:

- des alcanes linéaires ou ramifiés, de 1 à 20 atomes de carbone
- des cycloalcanes de 5 à 12 atomes de carbone et leurs substitués,
- des aromatiques substitués par des chaînes alkyle et/ou cycloalkyle, les groupes alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone
- leurs mélanges.

L'invention a pour objet un procédé de séparation entre du tétrachlorure d'hafnium et du tétrachlorure de zirconium, comportant les étapes suivantes :

- la mise en contact dans des conditions anhydres :
 - o -d' un mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique avec un liquide ionique, dont le point de fusion est inférieur à 100°C,le complexe de tétrachlorure de Zr/composé aromatique étant moléculaire, et le complexe tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique étant ionique,
- la récupération du complexe tétrachlorure de Zr/composé aromatique dans un solvant, ledit solvant étant tel que :
 - o Soit le susdit mélange de complexes est en solution dans ledit solvant,
 - o soit ledit solvant est ajouté au mélange de complexes simultanément à la mise en contact du liquide ionique avec le susdit mélange de complexes, soit il est ajouté au mélange de complexes postérieurement à la mise en contact du liquide ionique avec le susdit mélange de complexes.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique est contenu dans le solvant avant la mise en contact avec le liquide ionique.

On peut envisager de ne pas évaporer le solvant après la synthèse des composés organométalliques, puisque c'est ce solvant qui peut être utilisé par la suite dans l'extraction liquide-liquide

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le solvant est ajouté au mélange de complexes simultanément avec la mise en contact du liquide ionique avec le mélange de complexes.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le solvant est ajouté au mélange de complexes postérieurement à la mise en contact du liquide ionique avec le mélange de complexes.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, celui-ci comporte les étapes suivantes :

- la mise en contact dans des conditions anhydres :
 - o -d' un mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique avec un liquide ionique, le complexe de tétrachlorure de Zr/composé aromatique étant moléculaire, et le complexe tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique étant ionique,
 - ° si le mélange de complexes ne contient pas de solvant, l'addition d'un solvant à l'issue de l'étape précédente,

pour obtenir un mélange réactionnel anhydre tel que :

- si le liquide ionique n'est pas miscible avec le solvant, le sus dit mélange contient une phase comportant le solvant et une phase comportant le liquide ionique,
 - et si le liquide ionique est miscible avec le solvant, le susdit mélange contient un alcane ajouté permettant la formation d'une phase comportant le solvant et d'une phase comportant le liquide ionique,
 - et pour effectuer ainsi une extraction liquide-liquide,
- ° la récupération du complexe ionique : tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique solubilisé dans le liquide ionique, et celle du complexe moléculaire : tétrachlorure de Zr/composé aromatique dans le solvant.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, la récupération du complexe moléculaire : tétrachlorure de Zr/composé aromatique dans le solvant se fait par décantation entre la phase comportant le solvant et la phase comportant le liquide ionique, lorsque ces deux phases ne sont pas miscibles entre elles.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, la récupération du complexe moléculaire tétrachlorure de Zr/composé aromatique dans le solvant se fait par ajout d'un alcane, notamment butane, pentane, permettant l'obtention de la phase comportant le solvant et de la phase comportant le liquide ionique.

L'extraction liquide-liquide selon l'invention peut se faire de façon discontinue ; ainsi on met en contact une portion de mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique avec un certain volume de liquide ionique et d'hydrocarbures. Après agitation on s'assure qu'il y bien formation de deux phases, condition essentielle à l'extraction. Si non il faut modifier la composition d'au moins un des liquides. C'est ainsi que les hydrocarbures aromatiques sont souvent miscibles avec les liquides ioniques ce qui oblige à avoir recours à l'adjonction d'alcane.

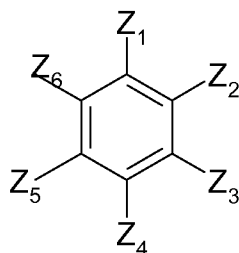
Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, l'étape de mise en contact du mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique avec le liquide ionique est précédée d'une étape de traitement du tétrachlorure d'hafnium et du tétrachlorure de zirconium par un composé aromatique afin d'obtenir le mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, celui-ci comporte une étape d'élimination du composé aromatique desdits complexes.

L'étape d'élimination du composé aromatique peut se faire par distillation sous vide.

L'étape d'élimination du composé aromatique peut se faire par distillation sous vide en présence d'un alcane.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, ledit aromatique a la formule suivante :



dans laquelle Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 , Z_5 et Z_6 représentent indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène, ou
- un alkyl contenant de 1 à 12 atomes de carbones, ou
- un aryle.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, ledit liquide ionique est un mélange notamment stœchiométrique d'un ou plusieurs chlorures d'ammonium et d'un ou plusieurs chlorures métalliques.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le ou les chlorures métalliques du liquide ionique sont choisis parmi le trichlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le tétrachlorure de zirconium, le tétrachlorure d'hafnium, le chlorure ferreux, le chlorure ferrique, le trichlorure de bore, le trichlorure de gallium, le chlorure cuivrique, le chlorure cuivreux, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de cadmium, le dichlorure de cobalt, le dichlorure d'étain, le tétrachlorure d'étain, le trichlorure d'antimoine ou leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le ou les chlorures d'ammoniums du liquide ionique sont choisis parmi :

- les composés répondant à la formule générale $NR_1R_2R_3+Cl^-$, R_1 , R_2 , et R_3 étant des groupements aliphatiques, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 20 atomes de carbone
- les cycloalcanes de 5 à 12 atomes de carbone ou aromatiques,
- les chlorures hétérocycles tels la pyridine et les pyridines substituées,
- les dipyridyles,
- les chlorures imidazolium mono, di ou trisubstitués,
- les benzimidazoliums et substitués,
- Les triazoliums et substitués,
- les piperadiziniums et substitués,
- les pyrrolidiniums et substitués,
- les oxazolidiniums et substitués,
- les morpholiniums et substitués,
- guanidiniums et substitués,
- les thiazoliums et substitués,
- les chlorures de phosphonium et substitués,
- tout autre hétérocycle azoté ou phosphorés contenant éventuellement en outre des atomes d'oxygène ou de soufre, et
- leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le liquide ionique est un mélange stœchiométrique de chlorure de méthylbutylimidazolium et de chlorure d'aluminium.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, le solvant est un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures notamment choisis parmi:

- des alcanes linéaires ou ramifiés de 1 à 20 atomes de carbone,
- des cycloalcanes de C5 à C12 et leurs substitués,
- des aromatiques substitués par des chaînes alkyle et/ou cycloalkyle, les groupes alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone et
- leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé de l'invention, l'extraction liquide-liquide se fait de façon discontinue.

On peut également envisager plusieurs lavage du liquide ionique par les hydrocarbures en mode discontinue, afin d'augmenter le rendement d'extraction liquide-liquide.

Ladite extraction liquide-liquide peut se faire de façon continue à contre-courant. Si la performance souhaitée pour l'extraction n'est pas suffisante on peut ajouter le nombre d'étages nécessaire à l'obtention du degré de séparation voulue.

L'invention a en particulier pour objet un procédé tel que décrit ci-dessus comportant les étapes suivantes :

- traitement d'un mélange de tétrachlorure d'hafnium et de tétrachlorure de zirconium par de l'hexaméthylbenzène en solution dans le toluène pendant 48h à température ambiante avec agitation pour obtenir un mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique en solution dans le toluène,
- refroidissement de la solution obtenue à l'étape précédente à 4°C,
- récupération du solide formé à l'étape précédente,
- évaporation du toluène afin d'obtenir un mélange de complexes,
- dissolution du mélange de complexes dans un mélange stœchiométrique de chlorure de méthylbutylimidazolium et de chlorure d'aluminium, et ajout de toluène pour obtenir un mélange réactionnel,
- ajout de pentane au mélange réactionnel pour former deux phases,
- séparation des deux phases par décantation et récupération du complexe ionique tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique et du complexe moléculaire: tétrachlorure de Zr/composé aromatique.

Une fois que la séparation entre les complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique a été faite, il est nécessaire de désengager les tétrachlorures de zirconium et d'hafnium par élimination du composé aromatique. Pour cela on chauffe sous vide les composés jusqu'à distillation dudit arène ce qu'on peut faciliter aussi par entraînement par un alcane, par exemple du dodécane dans le cas de l'hexaméthylbenzène ou d'heptane dans le cas des xylènes.

On appréciera que l'invention illustrée par les exemples utilise un mélange préparé à partir d'une part de $ZrCl_4$ et d'autre part de $HfCl_4$, ce qui est équivalent à l'utilisation d'un mélange préexistant, tels que ceux que l'on obtient à partir du traitement de minerai de zircon.

La figure 1 représente un montage destiné à l'extraction du liquide ionique contenant le mélange de complexes tétrachlorure de Zr / composé aromatique - tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique par le toluène.

Exemples

Exemple 1 : Préparation *in situ* du mélange de complexes: tétrachlorure de Zr / hexaméthylbenzène - tétrachlorure d'Hf/ hexaméthylbenzène

On dissout 0,818 g (4,04 mmol) d'hexaméthylbenzène dans 100 mL de toluène. A cette solution on ajoute 1,38 g (5,92 mmol) de tétrachlorure de zirconium et 1,78 g (5,56 mmol) de tétrachlorure d'hafnium. Après 48h d'agitation, on refroidit la solution à 4°C. On récupère le solide formé et on évapore le toluène.

Exemple 2 : Préparation d'un complexe : tétrachlorure d'hafnium/ tétraméthylbenzène

0.33g (2.46 mmol) de tétraméthylbenzène est dissout dans 50mL de toluène. 1.76g (5.50 mmol) de tétrachlorure d'hafnium est ajouté à l'aide d'un tube de Bush.

La solution prend très rapidement une coloration jaune canari. La solution est placée sous forte agitation et à température ambiante durant 48h.

Après 48h, un solide jaune est déposé sur les parois du tube de Schlenk et le toluène est légèrement jaune. Le mélange est placé à 4°C durant 24h. Le solvant est canulé, puis le solide séché durant 48h sous 10^{-2} mmHg.

Exemple 3 : Préparation d'un complexe : tétrachlorure de zirconium/ tétraméthylbenzène

0.71g (5.29 mmol) de tétraméthylbenzène est dissout dans 80 mL de toluène. 2.49g (10.69 mmol) de tétrachlorure de zirconium est ajouté à l'aide d'un tube de bush.

La solution, qui se colore peu à peu en jaune, est laissée sous agitation et à température ambiante durant 48h.

Après 48h, une solution jaune citron est obtenue, ainsi qu'un solide blanc, extrêmement fin. La solution est refroidit à 4°C durant 24h. Le solvant est canulé, puis le solide séché durant 48h sous 10^{-2} mmHg.

Exemple 4 : Préparation *in situ* d'un mélange de complexes : 0.7 mole tétrachlorure de Zr/ - 0.3 mole de tétrachlorure de Hf/ 1 mole de tétraméthylbenzène

5.010g (37,25 mmol) de tétraméthylbenzène est dissout dans 50 mL de toluène. 6,080g (26.08 mmol) de tétrachlorure de zirconium et 3.580g (11.18 mmol) de tétrachlorure d'hafnium sont ajoutés à l'aide d'un tube de Bush. La solution, qui prend rapidement une couleur jaune laiteuse, est laissé sous forte agitation et à température ambiante durant 48h.

Après 48h d'agitation, la solution, jaune, est filtrée à l'aide d'un tube muni d'un fritté (pores: taille 3). La solution de toluène, jaune et trouble, et le solide, blanc jaunâtre, sont conservés puis analysés par ICP et Fluorescence X.

Exemple 5 : Préparation *in situ* d'un mélange de complexes : 0.9 mole tétrachlorure de Zr/ 0.1 mole de tétrachlorure de Hf/ 1 mole de tétraméthylbenzène

5.008 (37,25 mmol) de tétraméthylbenzène est dissout dans 50 mL de toluène. 7.810g (33.53 mmol) de tétrachlorure de zirconium et 1.190g (3.725 mmol) de tétrachlorure d'hafnium sont ajoutés à l'aide d'un tube de bush.

La solution, qui prend rapidement une couleur jaune laiteuse, est laissé sous forte agitation et à température ambiante durant 48h.

Après 48h d'agitation, la solution, jaune soutenu, est filtrée à l'aide d'un tube muni d'un fritté (pores : taille 3).

La solution de toluène, jaune et trouble, et le solide, blanc jaunâtre, sont conservés puis analysés par ICP et Fluorescence X.

Exemple 6 : Préparation du liquide ionique [1-butyl-3-méthylimidazolium]AlCl₄

On chauffe dans un ballon 16,61g (95,1 mmol) de chlorure de méthylbutylimidazolium à 65°C On y ajoute 12,68 g (95,1 mmol) de chlorure d'aluminium et on agite pendant une nuit. On obtient un liquide incolore, visqueux.

Exemple 7 : Préparation du liquide ionique [1-butyl-3-méthylimidazolium]AlCl₄

Dans un tube de Schlenk à fond rond, 20,00g (113,3 mmol) de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium est chauffé à 70°C, à cette température, le sel est liquide. A l'aide d'un

tube de Bush 15.28g (114,7 mmol) de trichlorure d'aluminium sont ajoutés sous balayage d'argon dans le sel liquide sous forte agitation. La solution, transparente et limpide, est laissée à 70°C et sous agitation durant 24h. Un liquide visqueux, limpide et légèrement jaune est obtenu.

Exemple 8 : Préparation du liquide ionique [1-butyl-3-méthylimidazolium] ZnCl₃

Dans un tube de Schlenk à fond rond, 2.00g de 1-butyl-3-méthylimidazolium (11.46 mmol) sont chauffés à 70°C sous flux d'argon. A ce mélange sont ajoutés 1,56g de dichlorure de Zinc (11.45mmol) anhydre très lentement et sous constante agitation, en environ 1h. Le chauffage a été poursuivi pendant 1h, avant d'obtenir des liquides blanchâtres et très visqueux.

RMN ¹H (CD₃CN, δ): 8.63 (s, H₂), 7.37 (d, H_{4,5}), 4.15 (t, H₇), 3.84 (s, H₆), 1.80 (m, H₈), 1.29 (m, H₉), 0.91 (t, H₁₀). RMN ¹³C (CD₃CN, δ): 136.1 (C₂), 123.6 (C₅), 122.2 (C₄), 49.3 (C₇), 36.0 (C₆), 31.6 (C₈), 19.0 (C₉), 12.7 (C₁₀). MS (m/z du pic le plus haut). ESI⁺: 139.1 ([BMIm]⁺, 24%), 312.9 ([2BMIm, Cl]⁺, 9%), 448.5 ([2 BMIm, ZnCl₃]⁺, 2%), 622.8 ([3 BMIm, ZnCl₄]⁺, 100%), 758.5 ([3 BMIm, 2 ZnCl₃]⁺, 26). ESI⁻: 170.9 ([ZnCl₃]⁻, 100%), 482.6 ([BMIm, 2 ZnCl₃]⁻, 24%).

Exemple 9 : Préparation du liquide ionique [1-butyl-3-méthylimidazolium] ₂ZrCl₆

Dans un tube de Schlenk à fond rond, 0.5g (2.86 mmol) de chlorure de 1-butyl-1-méthylimidazolium est chauffé à 70°C, à cette température, le sel est liquide. A l'aide d'un tube de Bush 0.667 g (2.86 mmol) de tétrachlorure de zirconium sont ajoutés sous balayage d'argon dans le sel liquide sous forte agitation. La solution, transparente et limpide, est laissée à 70°C et sous agitation durant 24h. Un liquide visqueux est obtenu.

¹H NMR (CD₃CN, δ) : 8.49 (1H, s, C₂H), 7.38 and 7.34 (2H, d, C_{4,5}H), 4.20 (2H, t, C₇H₂), 3.83 (3H, s, C₆H₃), 1.80 (2H, qn, C₈H₂), 1.31 (2H, sx, C₉H₂), 0.95 (3H, t, C₁₀H₃). ¹³C NMR (CD₃CN, δ) : 136.83 (s, C₂), 124.59 and 123.21 (d, C_{4,5}), 50.30 (s, C₇), 36.98 (s, C₆), 32.56 (s, C₈), 19.91 (s, C₉), 13.65 (s, C₁₀). ¹³C Solid-state NMR (δ) : 135.82 (C₂), 124.46 and 123.15 (C_{4,5}), 49.68 (C₇), 39.11 and 37.52 (C₆), 32.50 (C₈), 20.08 and 19.02 (C₉), 13.47 and 10.83 (C₁₀). ESI⁺: 139.1 [C₁C₄Im⁺], 312.8 [2(C₁C₄Im⁺) Cl⁻], 544.5 [2(C₁C₄Im⁺)ZrCl₅⁻], 721.0 [3(C₁C₄Im⁺) ZrCl₆²⁻], 1302.8 [5(C₁C₄Im⁺) 2ZrCl₆²⁻] ESI⁻: 266.9 [ZrCl₅⁻]

Exemple 10 : Préparation du liquide ionique [1-butyl-3-méthylimidazolium]₂HfCl₆

Dans un tube de Schlenk à fond rond, 0.5g (2.86 mmol) de chlorure de 1-butyl-1-méthylimidazolium est chauffé à 70°C, à cette température, le sel est liquide. A l'aide d'un tube de Bush (0.916g, 2.86 mmol) de tétrachlorure d'hafnium sont ajoutés sous balayage d'argon dans le sel liquide sous forte agitation. La solution, transparente et limpide, est laissée à 70°C et sous agitation durant 24h. Un liquide visqueux est obtenu.

¹H NMR (CD₃CN, δ) : 8.52 (1H, s, C₂H), 7.36 and 7.31 (2H, d, C_{4,5}H), 4.14 (2H, t, C₇H₂), 3.81 (3H, s, C₆H₃), 1.80 (2H, qn, C₈H₂), 1.29 (2H, sx, C₉H₂), 0.90 (3H, t, C₁₀H₃). ¹³C NMR (CD₃CN, δ) : 136.97 (s, C₂), 124.46 and 123.06 (d, C_{4,5}), 50.14 (s, C₇), 36.92 (s, C₆), 32.53 (s, C₈), 19.80 (s, C₉), 13.57 (s, C₁₀). ¹³C Solid-state NMR (δ) : 135.59 (C₂), 123.22 (C_{4,5}), 49.73 (C₇), 39.34 (C₆), 32.41 (C₈), 20.04 (C₉), 13.36 and 10.88 (C₁₀). ESI⁺: 139.1 [C₁C₄Im⁺], 313.0 [2(C₁C₄Im⁺) Cl⁻], 693.8 [2(C₁C₄Im⁺) HfCl₅⁻], 809.0 [3(C₁C₄Im⁺) HfCl₆²⁻], 1447.8 [5(C₁C₄Im⁺) 2HfCl₆²⁻] ESI⁻: 356.9 [HfCl₅⁻]

Exemple 11 : Solubilité de composés aromatiques et/ou d'alcane dans différents solvants

Les solubilités relatives d'alcane, de composés aromatiques, et de couples composé aromatique/alcane ont été étudiés dans les solvants suivants : toluène, C_nH_{2n+2} et liquide ionique [1-butyl-3-méthylimidazolium]AlCl₄. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

	Toluène	Chaîne alkyl : C_nH_{2n+2}	Liquide Ionique : C₁C₄ImAlCl₄
C_nH_{2n+2} avec n>6	Totalement soluble		Solubilité < 4%
Ar(CH₃)_n	Totalement soluble	Totalement soluble	n= 1 solubilité 38% n>4 : insoluble
Ar(CH₃)_n + C_nH_{2n+2}	Totalement soluble	Totalement soluble	n= 1 solubilité 8% n>4 solubilité 15%

Tableau 1 : Solubilité de composés aromatiques et/ou d'alcane dans différents solvants

Exemple 12: Extraction des complexes tétrachlorure de zirconium / hexaméthylbenzène et tétrachlorure d'hafnium/ hexaméthylbenzène

Les solubilités sont mesurées par fluorescence X. Intensité: Hf ($L\alpha$) 0.5476 and Zr ($K\alpha$) 0.3731.

On ajoute le mélange obtenu selon l'exemple 1 au liquide ionique obtenu selon l'exemple 6, et on agite pendant une nuit. On ajoute alors du toluène et on agite pendant un jour. On n'observe alors qu'une seule phase. On introduit alors du pentane pour extraire le toluène du liquide ionique (tableau 2).

	Complexe du Zr	Complexe de l' Hf
Quantité de complexe (mg - μmol)	50 – 8.5	47 – 4,9
Liquide ionique (mL)	2	1
Toluène (mL)	3	1,5
Pentane (mL)	2	1

Tableau 2: Quantités de complexes et de solvants mis en œuvre pour l'extraction.

L'extraction des complexes par le mélange toluène/pentane à partir du liquide montre qu'environ $13\pm 5\%$ du complexe du zirconium est extrait tandis qu'on ne retrouve qu'une trace du complexe de l'hafnium dans la phase organique (tableau 3).

	Zr	Hf
Liquide ionique	$87\pm 5\%$	Approx. 100%
Phase organique	$13\pm 5\%$	trace Approx. 0%

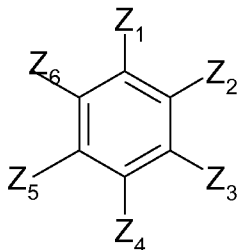
Tableau 3: Séparation du Zr et de l'Hf

Ceci montre que l' Hafnium peut être quantitativement extrait par un seul équilibre et que la phase organique ne contient pratiquement que du zirconium.

Les liquides ioniques obtenus dans les exemples 8 à 10 sont utilisés de façon analogue pour obtenir une séparation des complexes: tétrachlorure de Zr /composé aromatique - tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique obtenus dans les exemples 1 à 5 avec un enrichissement obtenu conforme à ce qui est attendu.

Revendications

1. Utilisation d'un liquide ionique, dont le point de fusion est inférieur à 100°C, et à anion non nucléophile, dans des conditions anhydres, pour la mise en œuvre d'un procédé de séparation entre du tétrachlorure d'hafnium et du tétrachlorure de zirconium, à partir d'un mélange de complexes: tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/composé aromatique, par extraction liquide-liquide, avec un enrichissement Zr/Hf d'au moins 100/1 (exprimé en masse).
2. Utilisation d'un liquide ionique selon la revendication 1, dans laquelle l'extraction liquide-liquide est effectuée avec un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures
3. Utilisation d'un liquide ionique selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle la température est inférieure à environ 100°C, et est notamment d'environ 15 à environ 35°C
4. Utilisation d'un liquide ionique selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle ledit composé aromatique a la formule suivante :



dans laquelle Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 , Z_5 et Z_6 représentent indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène,
- un alkyl linéaire ou ramifié contenant de 1 à 20 notamment de 1 à 12 atomes de carbones, ou
- un aryle.

5. Utilisation d'un liquide ionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle ledit liquide ionique est un mélange notamment stœchiométrique d'un ou plusieurs chlorures d'ammonium et d'un ou plusieurs chlorures métalliques.

6. Utilisation d'un liquide ionique selon la revendication 5, dans laquelle le ou les chlorures métalliques sont choisis parmi le trichlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le tétrachlorure de zirconium, le tétrachlorure d'hafnium, le chlorure ferreux, le chlorure ferrique, le trichlorure de bore, le trichlorure de gallium, le chlorure cuivrique, le chlorure cuivreux, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de cadmium, le dichlorure de cobalt, le dichlorure d'étain, le tétrachlorure d'étain, le trichlorure d'antimoine ou leurs mélanges.

7. Utilisation du liquide ionique selon l'une des revendications 5 ou 6, dans laquelle le ou les chlorures d'ammonium sont choisis parmi :

- les composés répondant à la formule générale $NR_1R_2R_3^+Cl^-$, R_1 , R_2 , et R_3 étant des groupements aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de C1 à C20
- les cycloalcanes de C5 à C12 ou aromatiques,
- les chlorures hétérocycles tels la pyridine et les pyridines substituées,
- les dipyridyles,
- les chlorures imidazolium mono, di ou trisubstitués,
- les benzimidazoliums et substitués,
- les triazoliums et substitués,
- les piperadiziniums et substitués,
- les pyrrolidiniums et substitués,
- les oxazolidiniums et substitués,
- les morpholiniums et substitués,
- guanidiniums et substitués,
- les thiazoliums et substitués,
- les chlorures de phosphonium et substitués
- tout autre hétérocycle azoté ou phosphoré contenant éventuellement en outre des atomes d'oxygène ou de soufre, et
- leurs mélanges.

8. Utilisation d'un liquide ionique selon l'une des quelconques revendications 1 à 7, dans laquelle le liquide ionique est un mélange stœchiométrique de chlorure de méthylbutylimidazolium et de chlorure d'aluminium.

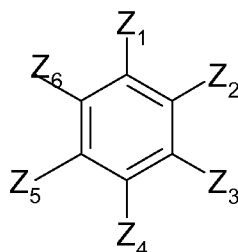
9. Utilisation d'un liquide ionique selon la revendication 8, dans laquelle l'hydrocarbure est choisi parmi:

- des alcanes linéaires ou ramifiés, de 4 à 12 atomes de carbone,
- des cycloalcanes et leurs substitués, de 5 à 12 atomes de carbone,
- des aromatiques substitués par des chaînes alkyle et/ou cycloalkyle, les radicaux alkyles ayant de 1 à 12 atomes de carbone et
- leurs mélanges.

10. Solution anhydre comprenant :

- un liquide ionique, dont le point de fusion est inférieur à 100°C, et
- un mélange de complexes tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique, en solution dans ledit liquide ionique,

ledit aromatique ayant notamment la formule suivante :



dans laquelle Z₁, Z₂, Z₃, Z₄, Z₅ et Z₆ représentent indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène,
- un alkyl contenant de 1 à 20, notamment de 1 à 12 atomes de carbones, ou
- un aryle,

ledit liquide ionique étant en particulier un mélange notamment stœchiométrique d'un ou plusieurs chlorures d'ammonium et d'un ou plusieurs chlorures métalliques,

le ou les chlorures métalliques étant notamment choisis parmi le trichlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le tétrachlorure de zirconium, le tétrachlorure d'hafnium, le chlorure ferreux, le chlorure ferrique, le trichlorure de bore, le trichlorure de gallium, le chlorure cuivrique, le chlorure cuivreux, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de cadmium, le dichlorure de cobalt, le dichlorure d'étain, le tétrachlorure d'étain, le trichlorure d'antimoine ou leurs mélanges et

le ou les chlorures d'ammonium étant notamment choisis parmi :

- les composés répondant à la formule générale $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3^+\text{Cl}^-$, R₁, R₂, et R₃ étant des groupements aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de 1 à 20 atomes de carbone
- les cycloalcanes de C₅ à C₁₂ ou aromatiques,
- les chlorures hétérocycles tels la pyridine et les pyridines substituées,
- les dipyridyles,

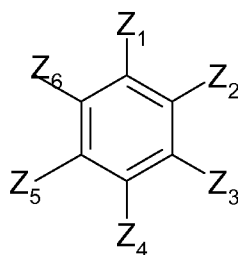
- les chlorures imidazolium mono, di ou trisubstitués,
- les benzimidazoliums et substitués,
- les triazoliums et substitués,
- les piperadiziniums et substitués,
- les pyrrolidiniums et substitués,
- les oxazolidiniums et substitués,
- les morpholiniums et substitués,
- guanidiniums et substitués,
- les thiazoliums et substitués,
- les chlorures de phosphonium et substitués,
- tout autre hétérocycle azoté ou phosphorés contenant éventuellement en outre des atomes d'oxygène ou de soufre, et
- leurs mélanges.

11. Mélange réactionnel anhydre comprenant :

- un liquide ionique, dont le point de fusion est inférieur à 100°C,
- un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures, et
- un mélange de complexes: tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique,

le complexe de tétrachlorure de Zr/composé aromatique : $\text{Zr}(\text{Ar})\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{ZrCl}_3$, (Ar représentant un aromatique) se trouvant dans l'hydrocarbure ou le mélange d'hydrocarbures, et le complexe tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique : $[\text{Hf}(\text{Ar})\text{Cl}_3]^+[\text{Hf}_2\text{Cl}_9]^-$ se trouvant dans le liquide ionique.

ledit aromatique ayant notamment la formule suivante :



dans laquelle Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 , Z_5 et Z_6 représentent indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène,
- un alkyl contenant de 1 à 20, notamment de 1 à 12 atomes de carbones, ou
- un aryle,

ledit liquide ionique étant en particulier un mélange notamment stœchiométrique d'un ou plusieurs chlorures d'ammonium et d'un ou plusieurs chlorures métalliques,

le ou les chlorures métalliques étant notamment choisis parmi le trichlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le tétrachlorure de zirconium, le tétrachlorure d'hafnium, le chlorure ferreux, le chlorure ferrique, le trichlorure de bore, le trichlorure de gallium, le chlorure cuivrique, le chlorure cuivreux, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de cadmium, le dichlorure de cobalt, le dichlorure d'étain, le tétrachlorure d'étain, le trichlorure d'antimoine ou leurs mélanges,

le ou les chlorures d'ammoniums étant notamment choisis parmi :

- les composés répondant à la formule générale $NR_1R_2R_3^+Cl^-$, R_1 , R_2 , et R_3 étant des groupements aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de 1 à 20 atomes de carbone,
- les cycloalcanes ou aromatiques, de 5 à 12 atomes de carbone,
- les chlorures hétérocycles tels la pyridine et les pyridines substituées, les dipyridyles,
- les chlorures imidazolium mono, di ou trisubstitués,
- les benzimidazoliums et substitués,
- les triazoliums et substitués,
- les piperadiziniums et substitués,
- les pyrrolidiniums et substitués,
- les oxazolidiniums et substitués,
- les morpholiniums et substitués,
- guanidiniums et substitués,
- les thiazoliums et substitués,
- les chlorures de phosphonium et substitués tout autre hétérocycle azoté ou phosphorés contenant éventuellement en outre des atomes d'oxygène ou de soufre, et
- leurs mélanges.

le dit solvant étant notamment un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures en particulier choisis parmi:

- des alcanes linéaires ou ramifiés, de 1 à 20 atomes de carbone
- des cycloalcanes de 5 à 12 atomes de carbone et leurs substitués,
- des aromatiques substitués par des chaînes alkyle et/ou cycloalkyle, les groupes

alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone

- leurs mélanges.

12. Procédé de séparation entre du tétrachlorure d'hafnium et du tétrachlorure de zirconium, comportant les étapes suivantes:

- la mise en contact dans des conditions anhydres:
 - -d' un mélange de complexes: tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique avec un liquide ionique, dont le point de fusion est inférieur à 100°C,
le complexe de tétrachlorure de Zr/composé aromatique étant moléculaire, et le complexe tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique étant ionique
- la récupération du complexe tétrachlorure de Zr/composé aromatique dans un solvant, ledit solvant étant tel que :
 - soit il contient le susdit mélange de complexes,
 - soit il est ajouté au mélange de complexes simultanément à la mise en contact du liquide ionique avec le susdit mélange de complexes, soit il est ajouté au mélange de complexes postérieurement à la mise en contact du liquide ionique avec le susdit mélange de complexes.

13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le mélange de complexe : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique est contenu dans le solvant.

14. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le solvant est ajouté au mélange de complexes simultanément avec la mise en contact du liquide ionique avec le mélange de complexes.

15. Procédé selon la revendication 12, dans lequel le solvant est ajouté au mélange de complexes postérieurement à la mise en contact du liquide ionique avec le mélange de complexes

16. Procédé de séparation selon la revendication 12, entre du tétrachlorure d'hafnium et du tétrachlorure de zirconium, comportant les étapes suivantes:

- la mise en contact dans des conditions anhydres:
 - -d' un mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique avec un liquide ionique,

le complexe de tétrachlorure de Zr/composé aromatique étant moléculaire, et le complexe tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique étant ionique,

° si le mélange de complexes ne contient pas de solvant, l'addition d'un solvant à l'issue de l'étape précédente,

pour obtenir un mélange réactionnel anhydre tel que :

- si le liquide ionique n'est pas miscible avec le solvant, le sus dit mélange contient une phase comportant le solvant et une phase comportant le liquide ionique,

- et si le liquide ionique est miscible avec le solvant, le susdit mélange contient un alcane ajouté permettant la formation d'une phase comportant le solvant et d'une phase comportant le liquide ionique,

Et pour effectuer ainsi une extraction liquide-liquide,

° la récupération du complexe ionique : tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique solubilisé dans le liquide ionique, et celle du complexe moléculaire : tétrachlorure de Zr/composé aromatique dans le solvant.

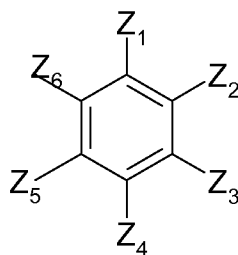
17. Procédé selon une quelconque des revendications 12 à 16, dans lequel la récupération du complexe moléculaire : tétrachlorure de Zr/composé aromatique dans le solvant se fait par décantation entre la phase comportant le solvant et la phase comportant le liquide ionique, lorsque ces deux phases ne sont pas miscibles entre elles.

18. Procédé selon une des quelconques revendications 12 à 16, dans lequel la récupération du complexe moléculaire tétrachlorure de Zr/composé aromatique dans le solvant se fait par ajout d'un alcane, notamment butane, pentane, permettant l'obtention de la phase comportant le solvant et de la phase comportant le liquide ionique.

19. Procédé selon une quelconque des revendications 12 à 18, dans lequel l'étape de mise en contact du mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique avec le liquide ionique est précédée d'une étape de traitement du tétrachlorure d'hafnium et du tétrachlorure de zirconium par un composé aromatique afin d'obtenir le mélange de complexes : tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique.

20. Procédé selon une quelconque des revendications 12 à 19, comportant une étape d'élimination du composé aromatique desdits complexes, notamment par distillation sous vide et en particulier par distillation sous vide en présence d'un alcane.

21. Procédé selon l'une des quelconques revendications 12 à 20, dans lequel ledit aromatique a la formule suivante :



dans laquelle Z₁, Z₂, Z₃, Z₄, Z₅ et Z₆ représentent indépendamment les uns des autres :

- un atome d'hydrogène, ou
- un alkyl contenant de 1 à 12 atomes de carbones, ou
- un aryle,

dans lequel ledit liquide ionique est un mélange notamment stœchiométrique d'un ou plusieurs chlorures d'ammonium et d'un ou plusieurs chlorures métalliques,

le ou les chlorures métalliques étant notamment choisis parmi le trichlorure d'aluminium, le chlorure de zinc, le tétrachlorure de zirconium, le tétrachlorure d'hafnium, le chlorure ferreux, le chlorure ferrique, le trichlorure de bore, le trichlorure de gallium, le chlorure cuivrique, le chlorure cuivreux, le tétrachlorure de titane, le trichlorure de cadmium, le dichlorure de cobalt, le dichlorure d'étain, le tétrachlorure d'étain, le trichlorure d'antimoine ou leurs mélanges,

le ou les plusieurs chlorures d'ammoniums étant notamment choisis parmi :

- les composés répondant à la formule générale NR₁R₂R₃+Cl⁻, R₁, R₂, et R₃ étant des groupements aliphatiques, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 20 atomes de carbone
- les cycloalcanes de 5 à 12 atomes de carbone ou aromatiques,
- les chlorures hétérocycles tels la pyridine et les pyridines substituées,
- les dipyridyles,
- les chlorures imidazolium mono, di ou trisubstitués,
- les benzimidazoliums et substitués,
- Les triazoliums et substitués,
- les piperadiziniums et substitués,
- les pyrrolidiniums et substitués,

- les oxazolidiniums et substitués,
- les morpholiniums et substitués,
- guanidiniums et substitués,
- les thiazoliums et substitués,
- les chlorures de phosphonium et substitués,
- tout autre hétérocycle azoté ou phosphorés contenant éventuellement en outre des atomes d'oxygène ou de soufre, et
- leurs mélanges,

ledit solvant étant notamment un hydrocarbure ou un mélange d'hydrocarbures notamment choisis parmi:

- des alcanes linéaires ou ramifiés de 1 à 20 atomes de carbone,
- des cycloalcanes de C5 à C12 et leurs substitués,
- des aromatiques substitués par des chaînes alkyle et/ou cycloalkyle, les groupes alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone et
- leurs mélanges.

22. Procédé selon la revendication 12, comportant les étapes suivantes :

- traitement d'un mélange de tétrachlorure d'hafnium et de tétrachlorure de zirconium par de l'hexaméthylbenzène en solution dans le toluène pendant 48h à température ambiante avec agitation pour obtenir un mélange de complexes: tétrachlorure de Zr/composé aromatique et tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique en solution dans le toluène,
- refroidissement de la solution obtenue à l'étape précédente à 4°C,
- récupération du solide formé à l'étape précédente,
- évaporation du toluène afin d'obtenir un mélange de complexes,
- dissolution du mélange de complexes dans un mélange stœchiométrique de chlorure de méthylbutylimidazolium et de chlorure d'aluminium, et ajout de toluène pour obtenir un mélange réactionnel,
- ajout de pentane au mélange réactionnel pour former deux phases,
- séparation des deux phases par décantation et récupération du complexe ionique tétrachlorure d'Hf/ composé aromatique et du complexe moléculaire: tétrachlorure de Zr/composé aromatique.

1/1

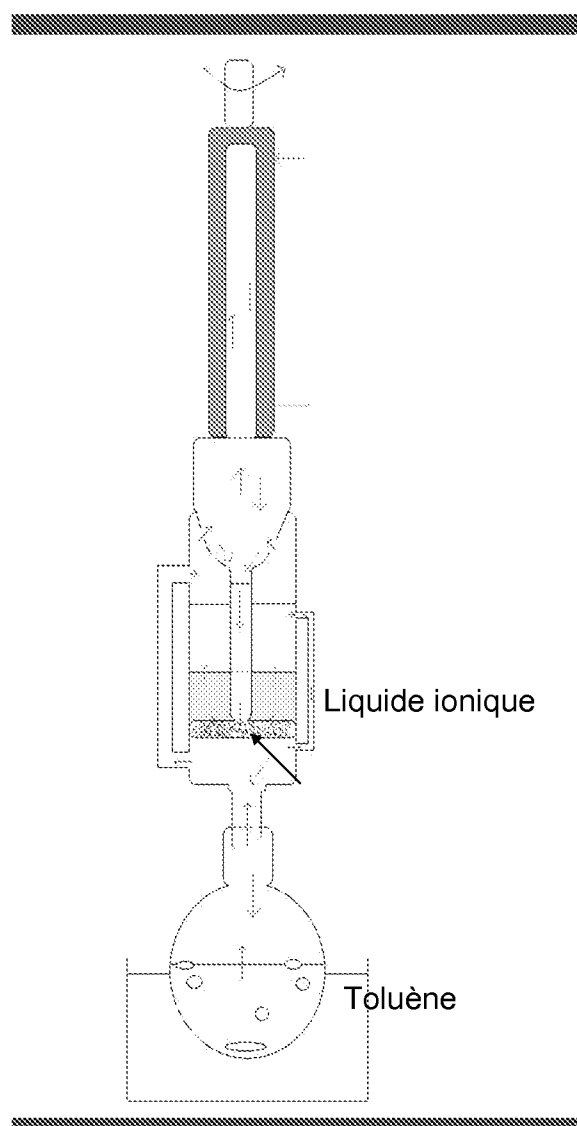


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2011/051863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01G25/00 C01G25/04 C01G27/00 C01G27/04 C22B34/14 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) C01G C22B		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 395 976 A (OSKAR GLEMSER ET AL) 6 August 1968 (1968-08-06) column 2, line 31 - column 4, line 57 examples 1-14	1-22
Y	----- FR 2 250 707 A1 (UGINE ACIERS [FR]) 6 June 1975 (1975-06-06) page 2, line 2 - page 4, line 33 examples 1-5	1-22
Y	----- US 2 816 814 A (PLUCKNETT WILLIAM K) 17 December 1957 (1957-12-17) column 1, line 15 - column 4, line 10 ----- -/--	1-22
☒ 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	Date of mailing of the international search report	
24 October 2011	02/11/2011	
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 Marino, Emanuela	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2011/051863

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CALDERAZZO F ET AL: "eta<6>-Arene derivatives of titanium(IV), zirconium(IV) and hafnium(IV)", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 518, no. 1, 12 July 1996 (1996-07-12) , pages 189-196, XP004035872, ISSN: 0022-328X, DOI: DOI:10.1016/0022-328X(96)06194-3 cited in the application pages 190-195 -----	1-22
A	US 2004/011739 A1 (OZANNE NOEL [FR] ET AL) 22 January 2004 (2004-01-22) cited in the application paragraphs [0001], [0004] - [0057] examples 1-3 -----	1-22
A	US 2 892 681 A (CRANDALL HOWARD W ET AL) 30 June 1959 (1959-06-30) column 1, line 15 - column 4, line 10 -----	1-22
A	US 4 231 994 A (MACDONALD DAVID J) 4 November 1980 (1980-11-04) column 1, line 5 - column 2, line 33 example 1 -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2011/051863

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3395976	A	06-08-1968	DE 1118179 B 30-11-1961 GB 874510 A 10-08-1961
FR 2250707	A1	06-06-1975	AU 7527274 A 13-05-1976 CA 1033537 A1 27-06-1978 CS 202542 B2 30-01-1981 DD 115096 A5 12-09-1975 DE 2453864 A1 28-05-1975 ES 431944 A1 16-10-1976 GB 1442229 A 14-07-1976 IT 1025618 B 30-08-1978 JP 941518 C 20-02-1979 JP 50089299 A 17-07-1975 JP 53020279 B 26-06-1978 SE 403766 B 04-09-1978 SE 7414141 A 15-05-1975 SU 656496 A3 05-04-1979 ZA 7407275 A 28-04-1976
US 2816814	A	17-12-1957	NONE
US 2004011739	A1	22-01-2004	AU 8999901 A 22-03-2002 FR 2813877 A1 15-03-2002 WO 0220408 A1 14-03-2002 JP 2004508462 A 18-03-2004 RU 2288892 C2 10-12-2006 ZA 200301974 A 11-03-2004
US 2892681	A	30-06-1959	NONE
US 4231994	A	04-11-1980	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2011/051863

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01G25/00 C01G25/04 C01G27/00 C01G27/04 C22B34/14 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) C01G C22B		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 3 395 976 A (OSKAR GLEMSER ET AL) 6 août 1968 (1968-08-06) colonne 2, ligne 31 - colonne 4, ligne 57 exemples 1-14 -----	1-22
Y	FR 2 250 707 A1 (UGINE ACIERS [FR]) 6 juin 1975 (1975-06-06) page 2, ligne 2 - page 4, ligne 33 exemples 1-5 -----	1-22
Y	US 2 816 814 A (PLUCKNETT WILLIAM K) 17 décembre 1957 (1957-12-17) colonne 1, ligne 15 - colonne 4, ligne 10 ----- -/-	1-22
☒ 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 24 octobre 2011		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/11/2011
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 Marino, Emanuela

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	CALDERAZZO F ET AL: "eta<6>-Arene derivatives of titanium(IV), zirconium(IV) and hafnium(IV)", JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 518, no. 1, 12 juillet 1996 (1996-07-12), pages 189-196, XP004035872, ISSN: 0022-328X, DOI: DOI:10.1016/0022-328X(96)06194-3 cité dans la demande pages 190-195 -----	1-22
A	US 2004/011739 A1 (OZANNE NOEL [FR] ET AL) 22 janvier 2004 (2004-01-22) cité dans la demande alinéas [0001], [0004] - [0057] exemples 1-3 -----	1-22
A	US 2 892 681 A (CRANDALL HOWARD W ET AL) 30 juin 1959 (1959-06-30) colonne 1, ligne 15 - colonne 4, ligne 10 -----	1-22
A	US 4 231 994 A (MACDONALD DAVID J) 4 novembre 1980 (1980-11-04) colonne 1, ligne 5 - colonne 2, ligne 33 exemple 1 -----	1-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2011/051863

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3395976	A	06-08-1968	DE 1118179 B GB 874510 A	30-11-1961 10-08-1961
FR 2250707	A1	06-06-1975	AU 7527274 A CA 1033537 A1 CS 202542 B2 DD 115096 A5 DE 2453864 A1 ES 431944 A1 GB 1442229 A IT 1025618 B JP 941518 C JP 50089299 A JP 53020279 B SE 403766 B SE 7414141 A SU 656496 A3 ZA 7407275 A	13-05-1976 27-06-1978 30-01-1981 12-09-1975 28-05-1975 16-10-1976 14-07-1976 30-08-1978 20-02-1979 17-07-1975 26-06-1978 04-09-1978 15-05-1975 05-04-1979 28-04-1976
US 2816814	A	17-12-1957	AUCUN	
US 2004011739	A1	22-01-2004	AU 8999901 A FR 2813877 A1 WO 0220408 A1 JP 2004508462 A RU 2288892 C2 ZA 200301974 A	22-03-2002 15-03-2002 14-03-2002 18-03-2004 10-12-2006 11-03-2004
US 2892681	A	30-06-1959	AUCUN	
US 4231994	A	04-11-1980	AUCUN	