

(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
21 novembre 2019 (21.11.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/220041 A1

(51) Classification internationale des brevets : (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
C07C 17/20 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/051067

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

(22) Date de dépôt international :
13 mai 2019 (13.05.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1854069 16 mai 2018 (16.05.2018) FR

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

(72) Inventeurs : PIGAMO, Anne ; ARKEMA FRANCE - CRRRA, Rue Henri Moissan, 69491 PIERRE-BENITE CEDEX (FR). LAVY, Cédric ; ARKEMA FRANCE - CRRRA, Rue Henri Moissan, 69491 PIERRE-BENITE CEDEX (FR).

(74) Mandataire : LECA, François ; 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, 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, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1-CHLORO-3,3,3-TRIFLUOROPROPENE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRODUCTION DU 1-CHLORO-3,3,3-TRIFLUOROPROPÈNE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene, comprising the step i) of bringing into contact, in a reactor, hydrofluoric acid (HF) and a starting composition comprising at least one of the chlorinated compounds selected from the group consisting of 1,1,3,3-tetrachloropropene (1230za), 1,3,3,3-tetrachloropropene (1230zd) or 1,1,1,3,3-pentachloropropane (240fa) or a mixture thereof, in order to produce a current A comprising the 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (1233zd), characterised in that said step i) is implemented in an HF-depleted liquid phase.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un procédé de production du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène comprenant l'étape i) de mise en contact dans un réacteur entre l'acide fluorhydrique (HF) et une composition de départ comprenant au moins un des composés chlorés sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,1,3,3-tétrachloropropène (1230za), 1,3,3,3-tétrachloropropène (1230zd) ou 1,1,1,3,3-pentachloropropane (240fa) ou un mélange de ceux-ci, pour produire un courant A comprenant le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (1233zd) caractérisé en ce que ladite étape i) est mise en œuvre dans une phase liquide pauvre en HF.



WO 2019/220041 A1

Procédé de production du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène

Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne la production d'hydrochlorofluorooléfines. En particulier, la présente invention se rapporte à la production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Arrière-plan technologique de l'invention

Le 3,3,3-trifluoro-1-chloropropène ou encore 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233zd) existe sous forme de deux isomères : l'isomère cis, à savoir le Z-3,3,3-trifluoro-1-chloropropène (HCFO-1233zdZ), et l'isomère trans, à savoir le E-3,3,3-trifluoro-1-chloropropène (HCFO-1233zdE). Ils ont des points d'ébullition différents, respectivement de 18,5°C pour le composé trans et de 39,5°C pour le composé cis.

Les fluides à base de E-3,3,3-trifluoro-1-chloropropène (HCFO-1233zdE) ont trouvé de nombreuses applications dans des domaines industriels variés, notamment en tant que fluides de transfert de chaleur, propulseurs, agents moussants, agents gonflants, diélectriques gazeux, milieux de polymérisation ou monomères, fluides supports, agents abrasifs, agents de séchage et fluides pour unité de production d'énergie.

La fabrication du HCFO-1233zdE s'accompagne d'une multitude de sous-produits, ayant un point d'ébullition proche du HCFO-1233zdE. Cela conduit à des étapes de purification assez complexes et coûteuses. Les difficultés rencontrées au cours de la purification du HCFO-1233zdE impliquent généralement une perte conséquente en produit recherché. De plus, les sous-produits peuvent former des compositions azéotropiques avec le HCFO-1233zdE, rendant très difficile voire impossible la séparation par distillation simple.

On connaît par US 5,877,359 un procédé de préparation du HCFO-1233zdE à partir du 1,1,3,3-tétrachloropropène en phase liquide et en l'absence de catalyseur. Le ratio molaire HF/1230za dans le réacteur de fluoration est de 12 à 500. On connaît également par US 9,643,903 un procédé de fluoration du 1,1,3,3-tétrachloropropène en phase liquide et en l'absence de catalyseur dans un milieu riche en HF. Une quantité importante d'HF présente au démarrage ou dans un régime stationnaire d'un réacteur industriel sous pression n'est pas souhaitable pour des raisons de sécurité et d'environnement évidentes. Le souci de nouveaux procédés plus respectueux de l'environnement fait partie d'une démarche d'amélioration permanente.

Par ailleurs, on observe une quantité de sous-produits sur-fluorés non négligeables liés à la présence de cet HF en grande quantité. La présence de 245fa peut entraîner une perte de rendement car il est connu que ce mélange forme un mélange azéotropique avec le produit principal, le 1233zdE (voir notamment US2017/174965). Il sera donc difficile à séparer et devra
5 être éliminé sous forme de mélange azéotropique, entraînant ainsi une perte de rendement.

Il existe donc un besoin pour de nouveaux procédés minimisant les inconvénients décrits ci-dessus.

Résumé de l'invention

10 Selon un premier aspect, la présente invention fournit un procédé de production du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène comprenant l'étape i) de mise en contact dans un réacteur entre l'acide fluorhydrique (HF) et une composition de départ comprenant au moins un des composés chlorés sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,1,3,3-tétrachloropropène (1230za), 1,3,3,3-tétrachloropropène (1230zd) ou 1,1,1,3,3-pentachloropropane (240fa) ou un mélange
15 de ceux-ci, pour produire un courant A comprenant le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (1233zd) caractérisé en ce que ladite étape i) est mise en œuvre dans une phase liquide pauvre en HF.

La diminution de la quantité d'HF dans le réacteur de fluoration tend à préserver celui-ci des phénomènes de corrosion. En outre, la diminution de la quantité d'HF dans le réacteur apporte une fiabilité opérationnelle qui en fait un procédé aisément industrialisable. Les risques
20 de décantation dans le réacteur phase liquide sont ainsi minimisés. De plus, la quantité de coproduits sur-fluorés est diminuée grâce au procédé selon la présente invention.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite phase liquide pauvre en HF est une phase liquide comprenant moins de 15% en poids de HF, avantageusement moins de 10% en poids de HF, de préférence moins de 8% en poids de HF, plus préférentiellement moins de 6% en poids
25 de HF, en particulier moins de 5% en poids de HF, plus particulièrement moins de 4% en poids de HF, de manière privilégiée moins de 2% en poids de HF sur base du poids total de ladite phase liquide.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit au moins un des composés chlorés est le 1,1,3,3-tétrachloropropène (1230za).

30 Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition de départ comprend au moins 10% en poids dudit au moins un des composés chlorés sur base du poids total de ladite composition de départ.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition de départ comprend moins de 10% en poids de HF sur base du poids total de ladite composition de départ.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite phase liquide comprend au moins 10% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 0 à 8, m est un
5 entier de 0 à 8, et p est un entier de 0 à 8.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape i) est mise en œuvre en l'absence de catalyseur.

Selon un mode de réalisation préféré, le courant **A** comprend des coproduits sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 1,1,1,3,3-
10 pentafluoropropane.

Selon un mode de réalisation préféré, la teneur en coproduits sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 1,1,1,3,3-pentafluoropropane est inférieure à 0,5 % en poids sur base du poids total du courant **A** à la sortie du réacteur.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape i) est mise en œuvre à une température
15 de 50°C à 150°C.

Selon un mode de réalisation préféré, l'étape i) est mise en œuvre à une pression de 5 à 20 bara.

Selon un second aspect, la présente invention fournit une composition comprenant au moins 98 % en mole de (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et moins de 0,5% en mole de
20 coproduits sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition comprend au moins 99,5 % en mole de (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, moins de 0,3% en mole de 1,3,3,3-tétrafluoropropène et moins de 0,05% en mole de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

25 Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition est obtenue en sortie d'un réacteur mettant en œuvre le procédé selon la présente invention.

Description détaillée de l'invention

Selon un premier aspect de l'invention, un procédé de production du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène est fourni. Ledit procédé comprend une étape i) de mise en contact dans un
30 réacteur entre l'acide fluorhydrique (HF) et une composition de départ comprenant au moins un des composés chlorés sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,1,3,3-tétrachloropropène (1230za), 1,3,3,3-tétrachloropropène (1230zd) ou 1,1,1,3,3-pentachloropropane (240fa) ou un

mélange de ceux-ci, pour produire un courant **A** comprenant le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (1233zd). De préférence, ladite étape i) est mise en œuvre dans une phase liquide pauvre en HF.

Comme mentionné ci-dessus, le présent procédé permet d'obtenir une production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène avec un rendement élevé et une sélectivité élevée. La teneur en coproduits dans le mélange réactionnel final est fortement diminuée lorsque le présent procédé est mis en œuvre dans un milieu pauvre en HF par rapport à un procédé mis en œuvre dans un milieu riche en HF. La présente invention fournit ainsi un procédé plus efficace.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition de départ comprend au moins 10% en poids dudit au moins un des composés chlorés sur base du poids total de ladite composition de départ. Avantageusement, ladite composition de départ comprend au moins 15% en poids dudit au moins un des composés chlorés, de préférence au moins 20% en poids dudit au moins un des composés chlorés, plus préférentiellement au moins 25% en poids dudit au moins un des composés chlorés, en particulier au moins 30% en poids dudit au moins un des composés chlorés, plus particulièrement au moins 35% en poids dudit au moins un des composés chlorés, de manière privilégiée au moins 40% en poids dudit au moins un des composés chlorés, de manière avantageusement privilégiée au moins 45% en poids dudit au moins un des composés chlorés, de manière préférentiellement privilégiée au moins 50% en poids dudit au moins un des composés chlorés, de manière particulièrement privilégiée au moins 55% en poids dudit au moins un des composés chlorés sur base du poids total de ladite composition de départ.

De préférence, ladite composition de départ comprend au moins 60% en poids ou au moins 65% en poids ou au moins 70% en poids ou au moins 75% en poids ou au moins 80% en poids ou au moins 85% en poids ou au moins 90% en poids ou au moins 95% en poids ou au moins 99% en poids dudit au moins un des composés chlorés sur base du poids total de ladite composition de départ.

Le procédé selon la présente invention est efficace que la composition de départ comprenne un desdits au moins un des composés chlorés de haute pureté ou en mélange avec d'autres composés organiques.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit au moins un des composés chlorés est le 1,1,3,3-tétrachloropropène (1230za). Ainsi, ledit procédé comprend une étape i) de mise en contact dans un réacteur entre l'acide fluorhydrique (HF) et une composition de départ comprenant 1,1,3,3-tétrachloropropène (1230za) pour produire un courant **A** comprenant le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (1233zd) ; ladite étape i) est mise en œuvre dans une phase

liquide pauvre en HF telle que définie ci-dessus. De préférence, le présent procédé permet la production de 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène sous la forme d'un mélange des deux isomères cis et trans. Le présent procédé permet d'obtenir majoritairement l'isomère trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, de préférence au moins 90% en mole de l'isomère trans.

5 Ainsi, ladite composition de départ comprend au moins 10% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène sur base du poids total de ladite composition de départ. Avantageusement, ladite composition de départ comprend au moins 15% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène, de préférence au moins 20% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène, plus préférentiellement au moins 25% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène, en particulier au moins 30% en poids de
10 1,1,3,3-tétrachloropropène, plus particulièrement au moins 35% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène, de manière privilégiée au moins 40% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène, de manière avantageusement privilégiée au moins 45% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène, de manière préférentiellement privilégiée au moins 50% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène, de manière particulièrement privilégiée au moins 55% en poids de
15 1,1,3,3-tétrachloropropène sur base du poids total de ladite composition de départ.

De préférence, ladite composition de départ comprend au moins 60% en poids ou au moins 65% en poids ou au moins 70% en poids ou au moins 75 % en poids ou au moins 80% en poids ou au moins 85% en poids ou au moins 90% en poids ou au moins 95% en poids ou au moins 99% en poids de 1,1,3,3-tétrachloropropène sur base du poids total de ladite composition
20 de départ.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition de départ comprend moins de 15% en poids de HF sur base du poids total de ladite composition de départ, avantageusement moins de 10% en poids de HF, de préférence moins de 8% en poids de HF, plus préférentiellement moins de 6% en poids de HF, en particulier moins de 5% en poids de HF, plus
25 particulièrement moins de 4% en poids de HF, de manière privilégiée moins de 2% en poids de HF sur base du poids total de ladite composition de départ.

Dans le présent procédé, de préférence, la composition de départ est dépourvue de HF. Le terme « dépourvu » signifie une teneur pondérale inférieure à 500 ppm, de préférence inférieure à 100 ppm, en particulier inférieure à 10 ppm.

30 La mise en œuvre de l'étape i) du présent procédé permet la fluoration des composés chlorés tels que 1,1,3,3-tétrachloropropène (1230za), 1,3,3,3-tétrachloropropène (1230zd) ou 1,1,1,3,3-pentachloropropane (240fa). Ladite phase liquide va ainsi s'enrichir en composés organiques fluorés, tout en maintenant une teneur faible en HF dans celle-ci.

De préférence, ladite phase liquide pauvre en HF est une phase liquide comprenant moins de 15% en poids de HF, avantageusement moins de 10% en poids de HF, de préférence moins de 8% en poids de HF, plus préférentiellement moins de 6% en poids de HF, en particulier moins de 5% en poids de HF, plus particulièrement moins de 4% en poids de HF, de manière
5 privilégiée moins de 2% en poids de HF sur base du poids total de ladite phase liquide.

Au cours de la mise en œuvre de l'étape i), ladite phase liquide peut comprendre au moins 10% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 8, et p est un entier de 0 à 8 ; de préférence n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 6 et p est un entier de 0 à 6. Par exemple, des composés de formule (I)
10 peuvent être C_3Cl_6 , $C_3H_4Cl_4$ ou $C_3H_3Cl_5$.

De préférence, au cours de la mise en œuvre de l'étape i), ladite phase liquide peut comprendre au moins 10% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 1 à 8, m est un entier de 0 à 4, et p est un entier de 0 à 4 ; de préférence n est un entier de 1 à 4, m est un entier de 0 à 3 et p est un entier de 2 à 4. Les composés de formule (I)
15 peuvent être des composés de type propane ou propène comprenant un ou plusieurs atomes de chlore et/ou un ou plusieurs atomes de fluor. De préférence, ladite phase liquide peut comprendre au moins 10% en poids de composés de formule (I) sélectionnée parmi le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$, $C_3H_2Cl_2F_2$, $C_3H_3Cl_5$, $C_3H_3Cl_4F$, $C_3H_3Cl_3F_2$ et $C_3H_3Cl_2F_3$. En particulier, ladite phase liquide peut comprendre au moins 10% en poids de composés de formule (I)
20 sélectionnée parmi le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$ et $C_3H_2Cl_2F_2$.

Ladite phase liquide peut comprendre au moins 15% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 8, et p est un entier de 0 à 8 ; de préférence n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 6 et p est un entier de 0 à 6.
25

En particulier, au cours de la mise en œuvre de l'étape i), ladite phase liquide peut comprendre au moins 15% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 1 à 8, m est un entier de 0 à 4, et p est un entier de 0 à 4; de préférence n est un entier de 1 à 4, m est un entier de 0 à 3 et p est un entier de 2 à 4. De préférence, ladite phase liquide peut comprendre au moins 15% en poids de composés de formule (I) sélectionnée parmi
30 le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$, $C_3H_2Cl_2F_2$, $C_3H_3Cl_5$, $C_3H_3Cl_4F$, $C_3H_3Cl_3F_2$ et $C_3H_3Cl_2F_3$. En particulier, ladite phase liquide peut comprendre au moins 15% en poids de composés de formule (I) sélectionnée parmi le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$ et $C_3H_2Cl_2F_2$.

Ladite phase liquide peut comprendre au moins 20%, au moins 30%, au moins 40%, au moins 50%, au moins 60%, au moins 70%, au moins 80% ou au moins 90% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 8, et p est un entier de 0 à 8 ; de préférence n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 6 et p est un entier de 0 à 6.

Ladite phase liquide peut comprendre au moins 20%, au moins 30%, au moins 40%, au moins 50%, au moins 60%, au moins 70%, au moins 80% ou au moins 90% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 1 à 8, m est un entier de 0 à 4, et p est un entier de 0 à 4; de préférence n est un entier de 1 à 4, m est un entier de 0 à 3 et p est un entier de 2 à 4. De préférence, ladite phase liquide peut comprendre au moins 20%, au moins 30%, au moins 40%, au moins 50%, au moins 60%, au moins 70%, au moins 80% ou au moins 90% en poids de composés de formule (I) sélectionnée parmi le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$, $C_3H_2Cl_2F_2$, $C_3H_3Cl_5$, $C_3H_3Cl_4F$, $C_3H_3Cl_3F_2$ et $C_3H_3Cl_2F_3$.

En particulier, ladite phase liquide peut comprendre au moins 20%, au moins 30%, au moins 40%, au moins 50%, au moins 60%, au moins 70%, au moins 80% ou au moins 90% en poids de composés de formule (I) sélectionnée parmi le groupe consistant en $C_3H_2Cl_4$, $C_3H_2Cl_3F$ et $C_3H_2Cl_2F_2$.

Ladite phase liquide peut également comprendre des composés lourds issus de la dimérisation ou de la polymérisation des composés de formule (I) tels que définis ci-dessus.

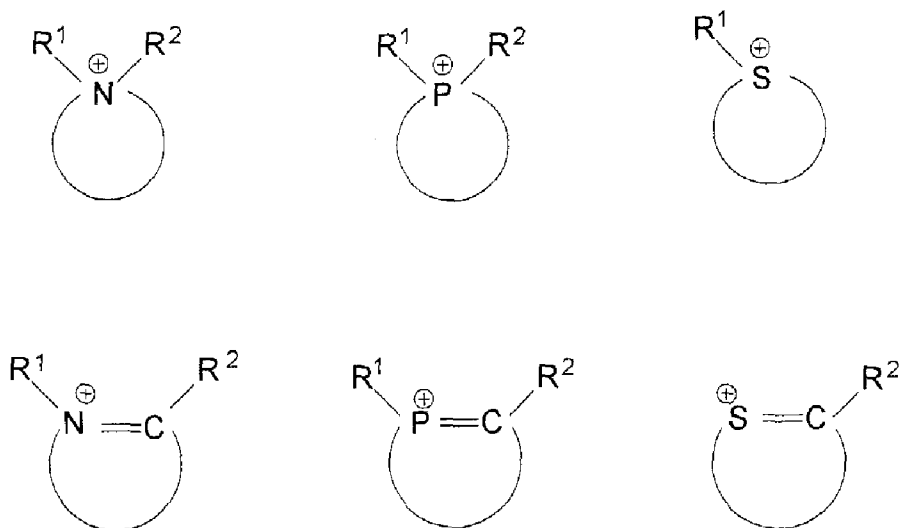
De préférence, l'étape i) est mise en œuvre en l'absence de catalyseur.

Alternativement, l'étape i) peut être mise en œuvre en présence d'un catalyseur. Le catalyseur peut être un catalyseur de type $TiCl_4$ ou $SbCl_5$. Le catalyseur peut être également un liquide ionique. Les liquides ioniques pouvant convenir sont dérivés d'acides de Lewis à base d'aluminium, de titane, de niobium, de tantale, d'étain, d'antimoine, de nickel, de zinc ou de fer. On entend par liquides ioniques des sels non aqueux à caractère ionique qui sont liquides à des températures modérées (de préférence en-dessous de $120^\circ C$). Les liquides ioniques résultent de préférence de la réaction entre un sel organique et un composé inorganique. Les liquides ioniques sont de préférence obtenus par réaction d'au moins un acide de Lewis halogéné ou oxyhalogéné à base d'aluminium, de titane, de niobium, de tantale, d'étain, d'antimoine, de nickel, de zinc ou de fer avec un sel de formule générale Y^+A^- , dans laquelle A^- désigne un anion halogénure (bromure, iodure et, de préférence chlorure ou fluorure) ou hexafluoroantimoniate (SbF_6^-) et Y^+ un cation ammonium quaternaire, phosphonium quaternaire ou sulfonium ternaire. L'acide de Lewis halogéné à base d'aluminium, de titane, de niobium, de tantale, d'antimoine,

de nickel, de zinc ou de fer peut être un dérivé chloré, bromé, fluoré ou mixte, par exemple un acide chlorofluoré. Peuvent être mentionnés plus particulièrement les chlorures, fluorures ou chlorofluorures des formules suivantes :

- 5 $TiCl_xF_y$ avec $x+y = 4$ et $0 \leq x \leq 4$
 $TaCl_xF_y$ avec $x+y = 5$ et $0 \leq x \leq 5$
 $NbCl_xF_y$ avec $x+y = 5$ et $0 \leq x \leq 5$
 $SnCl_xF_y$ avec $x+y = 4$ et $1 \leq x \leq 4$
 $SbCl_xF_y$ avec $x+y = 5$ et $0 \leq x \leq 5$
 $AlCl_xF_y$ avec $x+y = 3$ et $0 \leq x \leq 3$
10 $NiCl_xF_y$ avec $x+y = 2$ et $0 \leq x \leq 2$
 $FeCl_xF_y$ avec $x+y = 3$ et $0 \leq x \leq 3$

Comme exemples de tels composés, on peut mentionner les composés suivants : $TiCl_4$, TiF_4 , $TaCl_5$, TaF_5 , $NbCl_5$, NbF_5 , $SbCl_5$, $SbCl_4F$, $SbCl_3F_2$, $SbCl_2F_3$, $SbClF_4$, SbF_5 et leurs mélanges. Sont préférentiellement utilisés les composés suivants : $TiCl_4$, $TaCl_5+TaF_5$, $NbCl_5+NbF_5$, $SbCl_5$, $SbFCl_4$,
15 SbF_2Cl_3 , SbF_3Cl_2 , SbF_4Cl , SbF_5 et $SbCl_5+SbF_5$. Sont plus particulièrement préférés les composés antimoniés. Comme exemples d'acides de Lewis oxyhalogénés, utilisables selon l'invention, on peut mentionner $TiOCl_2$, $TiOF_2$ et $SbOCl_xF_y$ ($x+y=3$). Dans le sel Y^+A^- , le cation Y^+ peut répondre à l'une des formules générales suivantes: $R^1R^2R^3R^4N^+$, $R^1R^2R^3R^4P^+$, $R^1R^2R^3S^+$ dans lesquelles les symboles R^1 à R^4 , identiques ou différents, désignent chacun un groupement hydrocarbyle,
20 chlorohydrocarbyle, fluorohydrocarbyle, chlorofluorohydrocarbyle ou fluorocarbyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, saturé ou non, cyclique ou non, ou aromatique, l'un ou plusieurs de ces groupements pouvant également contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que N, P, S ou O. Le cation ammonium, phosphonium ou sulfonium Y^+ peut également faire partie d'un hétérocycle saturé ou non, ou aromatique ayant de 1 à 3 atomes d'azote, de phosphore ou de
25 soufre, et répondre à l'une ou l'autre des formules générales suivantes :



dans lesquelles R^1 et R^2 sont tels que définis précédemment. Un sel contenant 2 ou 3 sites ammonium, phosphonium ou sulfonium dans leur formule peut également convenir. Comme exemples de sels Y^+A^- on peut mentionner les chlorures et fluorures de tétraalkyl ammonium, les chlorures et fluorures de tetraalkyl phosphonium, et chlorures et fluorures de trialkyl sulfonium, les chlorures et fluorures d'alkyl pyridinium, les chlorures, fluorures et bromures de dialkyl imidazolium, et les chlorures et fluorures de trialkyl imidazolium. Sont plus particulièrement appréciés le fluorure ou le chlorure de trimethyl sulfonium, le chlorure ou le fluorure de N-ethyl-pyridinium, le chlorure ou le fluorure de N-butyl-pyridinium, le chlorure ou le fluorure de 1-ethyl-3-methyl-imidazolium, et le chlorure ou fluorure de 1-butyl-3-methyl-imidazolium. Les liquides ioniques peuvent être préparés de façon connue en soi en mélangeant de manière appropriée l'acide de Lewis halogéné ou oxyhalogéné et le sel organique Y^+A^- . On peut se reporter notamment à la méthode décrite dans le document WO 01/81353. Alternativement, le catalyseur peut être l'acide triflique ou trifluoroacétique tel que mentionné dans le document US 6,166,274.

Selon un mode de réalisation préféré, outre le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, le courant **A** comprend des coproduits sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 1,1,1,3,3-pentafluoropropane. Le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène récupéré dans ledit courant **A** est sous la forme d'un mélange des deux isomères Z et E comme mentionné ci-dessus.

Selon un mode de réalisation préféré, la teneur dans la courant **A** en coproduits sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 1,1,1,3,3-pentafluoropropane est inférieure à 0,5 % en mole. De préférence, la teneur en 1,3,3,3-

tétrafluoropropène dans ledit courant **A** est inférieure à 0,5%, plus préférentiellement inférieure à 0,4%, en particulier inférieure à 0,3% en mole. De préférence, la teneur en 1,1,1,3,3-pentafluoropropane dans ledit courant **A** est inférieure à 0,1%, plus préférentiellement inférieure à 0,075%, en particulier inférieure à 0,05% en mole.

5 Ledit courant **A** peut également comprendre HF et HCl.

De préférence, l'étape i) est mise en œuvre à une température de 50°C à 150°C, de préférence à une température de 75°C à 100°C.

De préférence, l'étape i) est mise en œuvre à une pression de 5 à 20 bara, de préférence à une pression de 10 à 18 bara, en particulier de 12 à 18 bara.

10 De préférence, le ratio molaire HF/[composés chlorés] à l'entrée du réacteur est compris entre 5 et 10, plus préférentiellement entre 5 et 7, en particulier entre 5 et 6. En particulier, lorsque ledit composé chloré de la composition de départ est 1,1,3,3-tétrachloropropène (1230za), le ratio molaire HF/1230za est compris entre 5 et 10, plus préférentiellement entre 5 et 7, en particulier entre 5 et 6.

15 De préférence, ledit procédé comprend également les étapes de : (ii) au moins une étape de traitement du courant **A** pour donner un courant **B** comprenant le E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HCl, HF et le Z-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et un courant **C** comprenant majoritairement l'HF (par exemple au moins 50% en poids, de préférence au moins 70% en poids d'HF); (iii) au moins une étape de récupération de l'acide chlorhydrique du courant **B** pour
20 donner un courant **D** d'HCl et un courant **E** comprenant le E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HCl, HF et le Z-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ; (iv) au moins une étape de purification du courant **E** issu de l'étape (iii) pour donner du E-1233zd, de préférence avec une pureté supérieure ou égale à 98 %, avantageusement supérieure ou égale à 99 %, et très avantageusement supérieure ou égale à 99,9 % en poids.

25 De préférence, avant l'étape de purification, le courant **E** issu de l'étape (iii) est soumis à au moins une étape de séparation pour donner un flux comprenant principalement l'HF (par exemple au moins 90% en poids, de préférence au moins 98% en poids et avantageusement au moins 99% en poids d'HF) pouvant être recyclé au réacteur et un flux comprenant le E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HCl, HF et le Z-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène. L'étape de séparation
30 est de préférence une décantation, mise en œuvre à une température avantageusement comprise entre -50 et 50°C, de préférence entre -20°C et 10°C.

L'étape de traitement (ii) est de préférence une colonne de reflux, mise en œuvre avantageusement à une température comprise entre 30 et 120°C pour donner le courant C qui est recyclé au réacteur.

5 La récupération d'HCl à l'étape (iii) est de préférence obtenue à l'aide d'une colonne de distillation munie d'un rebouilleur en pied et d'un système de reflux en tête. La température en pied est avantageusement comprise entre 20 et 110°C. La température en tête est avantageusement comprise entre -50 et 0°C. La distillation de l'HCl est typiquement effectuée à une pression comprise entre 7 et 25 bars.

10 Selon un mode de réalisation, l'étape de purification (iv) comprend de préférence au moins une étape de distillation et avantageusement au moins deux étapes de distillation. Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de purification (iv) comprend au moins une étape de lavage à l'eau et/ou de lavage à l'aide d'une solution basique, une étape de séchage, et au moins une étape de distillation. Cette étape de distillation a pour but d'éliminer les produits légers et aussi les produits lourds qui peuvent être partiellement recyclés vers le réacteur, selon qu'ils
15 sont recyclables ou non.

De préférence, le procédé est mis en œuvre en continu.

Selon un second aspect, la présente invention fournit une composition comprenant au moins 98 % en mole de (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et moins de 0,5% en mole de coproduits sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 1,1,1,3,3-
20 pentafluoropropane. De préférence, ladite composition comprend au moins 99 % en mole de (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et moins de 0,5% en mole de coproduits sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 1,1,1,3,3-pentafluoropropane. En particulier, ladite composition comprend au moins 99,5 % en mole de (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et moins de 0,5% en mole de coproduits sélectionnés parmi le groupe
25 consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

De préférence, ladite composition comprend au moins 99 % en mole de (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, moins de 0,5% en mole de 1,3,3,3-tétrafluoropropène et moins de 0,1% en mole de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane. En particulier, ladite composition comprend au moins 99 % en mole de (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, moins de 0,4% en mole de 1,3,3,3-
30 tétrafluoropropène et moins de 0,075% en mole de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane. Plus particulièrement, ladite composition comprend au moins 99 % en mole de (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, moins de 0,3% en mole de 1,3,3,3-tétrafluoropropène et moins de 0,05% en mole de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

De préférence, ladite composition comprend au moins 99,5 % en mole de (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, moins de 0,3% en mole de 1,3,3,3-tétrafluoropropène et moins de 0,05% en mole de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.

Selon un mode de réalisation préféré, ladite composition est obtenue en sortie d'un réacteur mettant en œuvre le procédé selon la présente invention.

Exemples

L'équipement utilisé consiste en un réacteur d'une capacité de 60 litres en acier inoxydable 316L. Il est pourvu de moyens de mesure de température, de pression et de niveau liquide. Un tube plongeur permet d'alimenter les réactifs tandis que les produits formés circulent à travers une colonne de reflux de 5 mètres avant d'être condensés en tête. Cette colonne est remplie d'un garnissage métallique structuré qui permet de séparer les produits de faible point d'ébullition tandis que la matière première, les composés intermédiaires et le HF non réagi sont rétrogradés dans le réacteur. Une vanne de régulation de pression impose une pression de fonctionnement à l'ensemble. Un système de prélèvement en ligne permet d'échantillonner le flux de gaz de sortie qui est ainsi orienté vers un appareil de chromatographie gazeuse. Les réactifs sont alimentés en continu et les produits sont analysés et collectés en continu.

Exemple 1 (comparatif)

Une quantité de HF de 25 litres est introduite dans le réacteur. Le réacteur est maintenu à une température de 90°C. La régulation de pression est ajustée à 15 bara. Les réactifs sont ensuite alimentés avec les débits suivants : 2 kg/h de HF et 3,5 kg/h de 1230za, c'est-à-dire un ratio molaire entre l'HF et l'organique de 5,2. Les résultats de composition du flux gazeux après cinq heures de fonctionnement sont donnés dans le tableau 1.

Exemple 2

La procédure de l'exemple 1 est reproduite avec une quantité au démarrage de 25 litres d'un mélange comprenant des composés organiques et étant dépourvu de HF. Le mélange comprend une quantité en poids de 10,7% de 1230za, 0,9% en poids d'isomères 1231 (trichloromonofluoropropène), 5,7% en poids d'isomères 1232 (dichlorodifluoropropène). Le reste étant constitué principalement constitué de dimères et de composés lourds. Le réacteur

est chauffé de la même manière que précédemment avant d'alimenter les réactifs avec les débits suivants : 2 kg/h de HF et 3,3 kg/h de 1230za, c'est-à-dire un ratio molaire entre l'HF et l'organique de 5,4. Les résultats de composition du flux gazeux après cinq heures de fonctionnement sont donnés dans le tableau 1

5

Exemple 3

La procédure de l'exemple 1 est reproduite avec une quantité au démarrage de 25 litres de 1230za seul. Le réacteur est chauffé de la même manière que précédemment avant d'alimenter les réactifs avec les débits suivants : 1,8 kg/h de HF et 2,9 kg/h de 1230za, c'est-à-dire un ratio molaire entre l'HF et 1230za de 5.6. Les résultats de composition du flux gazeux après cinq heures de fonctionnement sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1

	Composition molaire en sortie du réacteur (mol%)		
	F1233zd-(E/Z)	F1234ze (E+Z)	F245fa
Exemple 1 (comp.)	98,88%	0,57%	0,26%
Exemple 2	99,77%	0,15%	0,01%
Exemple 3	99,56%	0,26%	0,01%

Revendications

1. Procédé de production du 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène comprenant l'étape i) de mise en contact dans un réacteur entre l'acide fluorhydrique (HF) et une composition de départ
5 comprenant au moins un des composés chlorés sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,1,3,3-tétrachloropropène (1230za), 1,3,3,3-tétrachloropropène (1230zd) ou 1,1,1,3,3-pentachloropropane (240fa) ou un mélange de ceux-ci, pour produire un courant **A** comprenant le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (1233zd) caractérisé en ce que ladite étape i) est mise en œuvre dans une phase liquide pauvre en HF.
- 10
2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ladite phase liquide pauvre en HF est une phase liquide comprenant moins de 15% en poids de HF, avantageusement moins de 10% en poids de HF, de préférence moins de 8% en poids de HF, plus préférentiellement moins de 6% en poids de HF, en particulier moins de 5% en poids de HF, plus particulièrement
15 moins de 4% en poids de HF, de manière privilégiée moins de 2% en poids de HF sur base du poids total de ladite phase liquide.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit au moins un des composés chlorés est le 1,1,3,3-tétrachloropropène (1230za).
- 20
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite composition de départ comprend au moins 10% en poids dudit au moins un des composés chlorés sur base du poids total de ladite composition de départ.
- 25
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite composition de départ comprend moins de 10% en poids de HF sur base du poids total de ladite composition de départ.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ladite
30 phase liquide comprend au moins 10% en poids de composés de formule (I) $C_3H_nF_mCl_p$ (I) dans laquelle n est un entier de 0 à 8, m est un entier de 0 à 8, et p est un entier de 0 à 8.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape i) est mise en œuvre en l'absence de catalyseur.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le courant **A** comprend des coproduits sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.
9. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que la teneur en coproduits sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 1,1,1,3,3-pentafluoropropane est inférieure à 0,5% en poids sur base du poids total du courant **A** à la sortie du réacteur.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape i) est mise en œuvre à une température de 50°C à 150°C.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape i) est mise en œuvre à une pression de 5 à 20 bara.
12. Composition comprenant au moins 98 % en mole de (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et moins de 0,5% en mole de coproduits sélectionnés parmi le groupe consistant en 1,3,3,3-tétrafluoropropène et 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.
13. Composition selon la revendication précédente comprenant au moins 99,5 % en mole de (E/Z)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, moins de 0,3% en mole de 1,3,3,3-tétrafluoropropène et moins de 0,05% en mole de 1,1,1,3,3-pentafluoropropane.
14. Composition selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'elle est obtenue en sortie d'un réacteur mettant en œuvre le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/051067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C 17/20</i> (2006.01)i; <i>C07C 21/18</i> (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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012059199 A1 (POKROVSKI KONSTANTIN A [US] ET AL) 08 March 2012 (2012-03-08) cited in the application	12-14
A	abstract examples 1,6	1-11
X	US 2013261354 A1 (MERKEL DANIEL C [US] ET AL) 03 October 2013 (2013-10-03)	12-14
A	example 7	1-11
A	US 5877359 A (ELSHEIKH MAHER Y [US]) 02 March 1999 (1999-03-02) cited in the application column 1, line 24 - column 2, line 11	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 23 July 2019		Date of mailing of the international search report 30 July 2019
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 Delanghe, Patrick Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/051067

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2012059199	A1	08 March 2012	CN	103189339	A	03 July 2013
				EP	2611761	A2	10 July 2013
				JP	5974004	B2	23 August 2016
				JP	2013538809	A	17 October 2013
				KR	20130136458	A	12 December 2013
				US	2012059199	A1	08 March 2012
				US	2014186230	A1	03 July 2014
				US	2014206910	A1	24 July 2014
				WO	2012030797	A2	08 March 2012

US	2013261354	A1	03 October 2013	US	2013261354	A1	03 October 2013
				WO	2013148170	A1	03 October 2013

US	5877359	A	02 March 1999	EP	0931783	A1	28 July 1999
				JP	4425362	B2	03 March 2010
				JP	H11228462	A	24 August 1999
				US	5877359	A	02 March 1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/051067

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C17/20 C07C21/18 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2012/059199 A1 (POKROVSKI KONSTANTIN A [US] ET AL) 8 mars 2012 (2012-03-08) cité dans la demande	12-14
A	abrégé exemples 1,6	1-11
X	US 2013/261354 A1 (MERKEL DANIEL C [US] ET AL) 3 octobre 2013 (2013-10-03)	12-14
A	exemple 7	1-11
A	US 5 877 359 A (ELSHEIKH MAHER Y [US]) 2 mars 1999 (1999-03-02) cité dans la demande colonne 1, ligne 24 - colonne 2, ligne 11	1-14
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 23 juillet 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 30/07/2019
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 Delanghe, Patrick

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/051067

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012059199	A1	08-03-2012	CN 103189339 A 03-07-2013
			EP 2611761 A2 10-07-2013
			JP 5974004 B2 23-08-2016
			JP 2013538809 A 17-10-2013
			KR 20130136458 A 12-12-2013
			US 2012059199 A1 08-03-2012
			US 2014186230 A1 03-07-2014
			US 2014206910 A1 24-07-2014
			WO 2012030797 A2 08-03-2012

US 2013261354	A1	03-10-2013	US 2013261354 A1 03-10-2013
			WO 2013148170 A1 03-10-2013

US 5877359	A	02-03-1999	EP 0931783 A1 28-07-1999
			JP 4425362 B2 03-03-2010
			JP H11228462 A 24-08-1999
			US 5877359 A 02-03-1999
