

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/104517 A1

(43) Date de la publication internationale
16 juillet 2015 (16.07.2015)

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 17/20 (2006.01) C07C 21/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/050072

(22) Date de dépôt international :
13 janvier 2015 (13.01.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
14/153,500 13 janvier 2014 (13.01.2014) US
14.50381 17 janvier 2014 (17.01.2014) FR

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

(72) Inventeurs : PIGAMO, Anne; 9 rue de la Chapelle de Bel Air, F-69340 Francheville (FR). COLLIER, Bertrand; 32 rue Frère Benoît, F-69230 Saint-genis-laval (FR). BONNET, Philippe; 12 rue Dr Crestin, F-69007 Lyon (FR). WISMER, John; 69 Mount Eyre Road, Washington Crossing, Pennsylvania 18977 (US).

(74) Mandataire : DANG, Doris; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), eurasiatique (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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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



WO 2015/104517 A1

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

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION DU E-1-CHLORO-3,3,3-TRIFLUOROPROPENE A PARTIR DU 1,1,3,3-TETRACHLOROPROPENE

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene, comprising at least one step during which 1,1,3,3-tetrachloropropene reacts with anhydrous hydrofluoric acid in a liquid phase, in the absence of a catalyst. The invention also relates to the steps of separation and purification of the flows emanating from the reaction.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de fabrication du E-1-chloro- 3,3,3-trifluoropropène comprenant au moins une étape au cours de laquelle le 1,1,3,3-tetrachloropropène réagit avec de l'acide fluorhydrique anhydre en phase liquide, en l'absence de catalyseur. Elle concerne également les étapes de séparation et purification du flux issu de la réaction.

**PROCEDE DE PRODUCTION DU E-1-CHLORO-3,3,3-
TRIFLUOROPROPENE A PARTIR DU 1,1,3,3-TETRACHLOROPROPENE**

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de fabrication continue de E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (E-1233zd) comprenant au moins une étape de fluoration en phase liquide du 1,1,3,3-tetrachloropropène (1230za). Elle a également pour objet une installation adaptée à la mise en œuvre de ce procédé à l'échelle industrielle.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Le E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (E-1233zd) peut être fabriqué par fluoration du 1,1,1,3,3-pentachloropropane (240fa). Par exemple, les documents US 8,436,217 et US 8,426,656 décrivent la fluoration du 240fa en E-1233zd en phase liquide, en présence de catalyseurs adaptés tels que $TiCl_4$ ou une combinaison de $TiCl_4$ et $SbCl_5$.

Le document FR2768727 enseigne également que la fluoration du 240fa ou du 1230za est réalisable en présence d'un catalyseur tel que $TiCl_4$.

Les documents US2010/0191025 et US 6,166,274 décrivent également l'utilisation d'un catalyseur pour la fluoration en phase liquide du 1230za afin d'obtenir le E-1233zd : un catalyseur à base de liquide ionique pour le premier document et un acide triflique ou trifluoroacétique pour le deuxième document.

Le document US 2012/0059199 décrit la fluoration en phase liquide de 240fa en l'absence de catalyseur. Ce document enseigne qu'un désavantage de procédé en phase liquide non catalysé est le faible taux de conversion de la réaction. Plusieurs réacteurs en série sont donc nécessaires pour augmenter le taux de conversion global, chacun des réacteurs apportant sa contribution à l'avancement du taux de conversion.

Le document US 2013/0211154 décrit l'utilisation d'une pression de réaction élevée associée à un réacteur de fluoration agité pour pouvoir augmenter le taux de conversion dans un procédé en phase liquide non catalysé du 240fa. Toutefois, il n'y a aucune précision du taux de conversion.

Le document US 6,987,206 décrit la possibilité d'obtenir le E-1233zd à partir du 1230za comme intermédiaire sans indication de conditions opératoires.

La réaction non catalysée en phase liquide de fluoration du 1230za est exemplifiée dans le document US 5,616,819. La pression utilisée est de 200 psi (14 bar) et engendre la formation d'oligomères malgré la courte durée de l'essai batch.

5 Le document US 5,877,359 présente la fluoration non catalysée en phase liquide du 1230za. Les exemples montrent qu'un ratio molaire très élevé de 166 a été utilisé pour obtenir une conversion complète sur un essai batch de courte durée. Lorsque le ratio molaire est diminué à 12,6, une pression de 600psig (42 bar) est appliquée. D'autre part, les conditions opératoires d'un
10 procédé continu extrapolable ne sont donc pas définies : ratio molaire HF/1230za, température de reflux, nature des sous-produits à distiller. La productivité ou la stabilité dans le temps d'un procédé basé sur cette réaction ne sont pas décrites non plus.

Il existe toujours un besoin de mettre au point un nouveau procédé de
15 production continu et extrapolable de E-1233zd en évitant des conditions opératoires contraignantes telles qu'une pression excessive, un ratio molaire élevé ou une agitation dans le réacteur de fluoration qui pourraient conduire à une perte de sélectivité par formation d'oligomères ou de produits surfluorés.

20 RESUME DE L'INVENTION

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement un nouveau procédé de production de E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

25 Ceci est accompli grâce à la mise en œuvre simplifiée de la fluoration du 1230za en E-1233zd par le fluorure d'hydrogène en phase liquide en l'absence de catalyseur.

La présente invention a aussi pour objet un procédé industriel de fabrication du E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène incluant les différentes opérations de séparation et de recyclage.

30 La présente invention a en outre pour objet une installation permettant la mise en œuvre des différents modes de réalisation du procédé.

DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

5 Selon la présente invention, le procédé comprend au moins une étape au cours de laquelle le 1,1,3,3-tétrachloropropène réagit avec de l'acide fluorhydrique anhydre en phase liquide en l'absence de catalyseur avec un ratio molaire HF/1,1,3,3-tétrachloropropène compris entre 3 et 20, à une température comprise entre 50 et 150°C et une pression absolue comprise entre 1 et 20 bar.

10 La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication du E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène comprenant (i) au moins une étape au cours de laquelle le 1,1,3,3-tétrachloropropène réagit avec de l'acide fluorhydrique anhydre en phase liquide dans un réacteur muni d'une purge et d'une sortie d'effluent ; (ii) au moins une étape de traitement de l'effluent issu du réacteur pour donner un flux A comprenant le E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HCl, HF et le Z-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et un flux B
15 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 flux A pour donner un flux C d'HCl et un flux D 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 flux D 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 La présente invention a en outre pour objet un procédé de fabrication du E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène comprenant (i) au moins une étape au cours de laquelle le 1,1,3,3-tétrachloropropène réagit avec de l'acide fluorhydrique anhydre en phase liquide dans un réacteur en l'absence de catalyseur avec un ratio molaire HF/1,1,3,3-tétrachloropropène compris entre 3 et 20, à une température comprise entre 50 et 150°C et une pression absolue comprise
30 entre 1 et 20 bar, (ii) au moins une étape de traitement de l'effluent issu du réacteur pour donner un flux A comprenant le E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HCl, HF et le Z-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et un flux B 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 flux A pour donner un flux C d'HCl et un flux D comprenant le
35 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 flux D 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.

5 De préférence, avant l'étape de purification, le flux D 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.

10 L'étape de séparation 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 flux condensable B qui est recyclé au réacteur.

15 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.

De préférence, la composition du flux D issu de l'étape de séparation du HF après l'étape (iii), comprend environ 90-95 % E-1233zd, 3-5 % HF, 1-5% Z-1233zd et 0,1-2% de coproduits et produits intermédiaires.

25 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 sont recyclables ou non. Le flux A peut comprendre en outre des composés organiques tels que les intermédiaires de la réaction de fluoration ou des co-produits. On peut citer notamment le
30 dichlorodifluoropropène, le trichloromonofluoropropène, le fluorotetrachloropropane, le pentafluoropropane, le difluorotrichloropropane, le
35 dichlorotrifluoropropane et le 1,3,3,3-tetrafluoropropène.

Le procédé selon la présente invention peut en outre comprendre une étape de purge qui, après traitement, peut être recyclé au réacteur.

Le ratio molaire HF/1,1,3,3-tétrachloropropène est de préférence compris entre 5 et 15, de préférence entre 6 et 15, encore plus préférentiellement entre 8 et 15, avantageusement compris entre 9 et 14 et préférentiellement entre 9 et 12. Le ratio molaire HF/1,1,3,3-tétrachloropropène inclus la partie d'HF recyclée et est de préférence mesuré à l'entrée du réacteur. La présence d'un excès d'HF par rapport au composé organique permet d'évacuer rapidement le E-1233zd formé par entraînement azéotropique et permet d'éviter ainsi la formation consécutive de produits surfluorés, comme en particulier le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, ou 1234ze, et le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, ou 245fa. La pureté du produit final est ainsi améliorée grâce à la diminution de la quantité d'impuretés formées dès l'étape réactionnelle.

La température de réaction est de préférence comprise entre 80 et 120, et avantageusement comprise entre 90 et 110°C.

La réaction de fluoration est de préférence mise en œuvre à une pression comprise entre 5 et 20 bars, préférentiellement entre 5 et 15 bars, encore plus préférentiellement entre 7 et 15 bars et avantageusement comprise entre 7 et 12 bars. La réaction de fluoration est de préférence mise en œuvre dans un réacteur non agité.

Le procédé selon la présente invention peut être mis en œuvre en continu, discontinu ou batch. On préfère opérer en continu.

Le procédé selon la présente invention offre l'avantage d'obtenir un rendement et une sélectivité très intéressants tout en utilisant des conditions douces. En outre, ces résultats peuvent être obtenus à l'aide d'un réacteur unique.

De préférence, lorsqu'il est fait référence à des intervalles, les expressions « compris entre...et... » excluent les bornes de l'intervalle.

30 MODE DE REALISATION DE L'INVENTION

La **figure 1** représente de manière schématique un mode de réalisation du procédé selon l'invention et une installation pour sa mise en œuvre.

Sauf mention contraire, l'ensemble des pourcentages indiqués ci-dessous sont des pourcentages massiques.

35 L'invention prévoit la fluoration de 1230za en E-1233zd par du fluorure d'hydrogène en phase liquide, en l'absence de catalyseur.

En faisant référence à la figure 1, l'installation selon l'invention comprend un réacteur catalytique 3 pour la mise en œuvre de la réaction de fluoration du 1230za en E-1233zd.

5 Le réacteur 3 est alimenté par une conduite d'amenée de 1,1,3,3-tétrachloropropène 2 et une conduite d'amenée de fluorure d'hydrogène 1. Des moyens de chauffage sont de préférence prévus pour préchauffer les réactifs avant leur arrivée dans le réacteur 3.

10 Les conduites d'amenée précitées peuvent alimenter le réacteur 3 séparément ou bien peuvent être connectées ensemble en amont du réacteur pour alimenter celui-ci en mélange de réactifs.

15 Le réacteur 3 est de préférence un réacteur métallique. Le métal du réacteur pourra être de l'acier ou de l'acier inoxydable. Toutefois, d'autres matériaux comme un acier inoxydable superausténitique ou un alliage à base nickel passivable pourront être utilisés. L'absence de catalyseur pour la réaction est un avantage qui permet d'éviter des phénomènes de corrosion connus de l'homme de l'art lorsqu'un catalyseur de fluoration est utilisé dans ce type de réacteur.

20 L'ensemble des autres équipements de l'installation et notamment l'ensemble des colonnes de séparation ou colonnes de distillation peuvent être en métal.

Le réacteur 3 peut comprendre une enveloppe chauffante permettant de porter le mélange réactionnel à la température souhaitée entre 50 et 150°C, de préférence entre 80 et 120°C et de manière avantageuse entre 90 et 110°C.

25 Une conduite de prélèvement permet de purger une quantité de produits indésirables de haut poids moléculaire qui auraient pu se former au cours de la réaction de fluoration. Ce flux contient également de l'HF et des composés organiques valorisables qui sont séparés par un traitement spécifique 5 avant d'être retournés au réacteur. Ce traitement implique des technologies connues de l'homme de l'art comme la décantation ou la distillation azéotropique, et de préférence une combinaison des deux. Le flux 16 correspond aux composés
30 lourds non valorisables qui doivent être éliminés du procédé.

Une conduite de prélèvement de produits issus de la réaction est connectée en sortie du réacteur 3. Cette conduite transporte un flux contenant le produit désiré (E-1233zd), du chlorure d'hydrogène, du fluorure d'hydrogène et des coproduits et sous-produits de la réaction.
35

La conduite de prélèvement de produits issus de la réaction alimente une unité de séparation préliminaire 4, qui est de préférence une colonne de

distillation munie d'un système de reflux en tête. Cette unité de séparation préliminaire assure une première séparation du HF du reste des produits issus de la réaction.

5 En tête de l'unité de séparation préliminaire 4 est connectée une première conduite intermédiaire, qui est destinée à la collecte des produits issus de la réaction restants, et alimente une unité de séparation 6 destinée à la séparation du chlorure d'hydrogène, qui est un coproduit de la réaction. La composition issue de l'unité de séparation intermédiaire 4 comprend typiquement 43% E-1233zd, 15-18% HF, 35-40% HCl, le complément étant
10 constitué de Z-1233zd, (Z+E)-1234ze, 243fc, 245fa et d'isomères 1232 et/ou 1231

Des moyens de refroidissement peuvent être prévus sur la première conduite intermédiaire de sorte que la première unité de séparation opère à la température souhaitée.

15 L'unité de séparation 6 est de préférence une colonne de distillation munie d'un rebouilleur en pied et d'un système de reflux en tête. Elle peut par exemple être opérée à une pression légèrement inférieure à celle du réacteur 3. En tête de la première unité de séparation est connectée une conduite de prélèvement de chlorure d'hydrogène par laquelle est prélevé un flux 7
20 comprenant majoritairement du chlorure d'hydrogène. Des traces de E-1233zd ou de coproduits légers comme le 245fa ou E-1234ze peuvent être présentes dans ce flux.

Le HCl produit est préférablement valorisé sous forme de HCl solution après absorption adiabatique ou isotherme dans l'eau. L'HCl peut être purifié
25 par passage du gaz dans des tours d'alumine pour avoir une qualité d'analyse souhaitée.

En pied de l'unité de séparation 6 est connecté un système de séparation 8 qui va permettre la séparation du HF et des autres produits organiques. La composition issue de l'unité de séparation 6 comprend
30 typiquement entre 25 et 30% de HF, 70% de E-1233zd, entre 1 et 5% de composés sous-produits de la réaction. Ce système de séparation pourra être constitué d'une première unité de séparation de phases constituée d'un décanteur, mis en œuvre à une température avantageusement comprise entre -50 et 50°C, de préférence entre -20°C et 10°C. La phase riche en HF pourra
35 être ainsi amenée vers une unité de séparation qui est de préférence une colonne de distillation azéotropique dont la fraction en pied de colonne est enrichie en HF avant d'être recyclée au réacteur 3 selon la conduite 9 (99,7%

HF, 0.3% E-1233zd). La fraction azéotrope 10 collectée en tête (69% E-1233zd, 27% HF, le reste étant composé d'HCl et de traces d'autres organiques) est recyclée vers l'unité de séparation 8.

La phase riche en composés organiques sera collectée par la conduite
5 11 et pourra être traitée, selon la Figure 1, par un train aval d'une unité de purification 12 comprenant au moins une colonne de distillation azéotrope supplémentaire permettant de finaliser la séparation du HF et une unité de purification finale permettant d'obtenir le E-1233zd avec une pureté supérieure ou égale à 98 % (flux 14 de la figure1). De préférence, avant l'étape de
10 purification, la phase issue de l'unité de séparation 8 a une composition d'environ 90-95 % E-1233zd, 3-5 % HF, 1-5% Z-1233zd et 0,1-2% de coproduits et de produits intermédiaires.

Selon un mode de réalisation, le procédé comprend deux distillations azéotropiques prévues : une colonne azéotrope intégrée dans le système de
15 séparation 8 après le décanteur et une colonne azéotrope dans l'unité de purification 12.

L'unité de purification 12 comprend de préférence une première colonne à distiller pour éliminer les produits légers (245fa, E-1234ze ou des traces résiduelles d'HCl) qui sont évacués du procédé par la conduite 13.

Le flux gazeux résultant de cette première distillation est ensuite traité
20 par une colonne azéotrope pour finaliser la séparation de l'HF. Une composition azéotrope est ainsi collectée dans la conduite 17 et recyclée vers l'unité de séparation 8. La composition de ce flux est proche de celle du flux de la conduite 10, c'est-à-dire un mélange azéotrope de HF et de E-
25 1233zd.

Le flux gazeux résultant est finalement traité par au moins une colonne de purification, de préférence deux colonnes, pour éliminer une fraction contenant majoritairement l'isomère cis-1233zd et des composés intermédiaires (par exemple les isomères 1231, 1232, 241, 242, 243...) qui sont recyclés au
30 réacteur par la conduite 15 et une autre fraction contenant des composés non valorisables (lourds, 1223xd, ..) qui sont éliminés par la conduite 18.

Le produit final E-1233zd est ensuite collecté par la conduite 14 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.

35 Selon un mode de réalisation préféré référencé dans la Figure 2, la phase riche en composés organiques sera collectée par la conduite 11 (environ 90-95 % E-1233zd, 3-5 % HF, 1-5% Z-1233zd et 0,1-2% de coproduits et

produits intermédiaires) et pourra être traité par un système de lavage par absorption 12 puis une étape d'élimination finale 13 permettant de finaliser la séparation du HF et d'obtenir le E-1233zd avec une pureté supérieure ou égale à 98 % (Flux 14 de la Figure 2).

5 Le système de lavage 12 est constitué de préférence d'un premier lavage à l'eau qui permet d'absorber le HF résiduel. La température de ce lavage est maintenue au-dessus du point de rosée du mélange organique. Le système de lavage est complété ensuite par une deuxième colonne de lavage alimentée par une solution caustique (KOH, NaOH, ..) qui permet de finaliser la
10 neutralisation du flux. Le flux organique est ensuite séché (à l'aide par exemple de tamis moléculaires) puis condensé avant d'être conduit vers le train final de purification.

A l'issue de ce lavage, la composition du flux ne contient plus de HF et la répartition des composés organiques est typiquement la suivante : 93-94% de
15 E-1233zd, 3,5-4% d'isomère Z-1233zd, 1% de 1232zd, moins de 1% de 1234ze et moins de 1% de 245fa.

L'unité de purification 13 comprend de préférence une première colonne à distiller pour éliminer les produits légers (245fa, E-1234ze) qui sont évacués du procédé par la conduite 17.

20 Le flux gazeux résultant est finalement traité par au moins une colonne de purification, de préférence deux colonnes, pour éliminer une fraction contenant majoritairement l'isomère cis-1233zd et des composés intermédiaires (par exemple les isomères 1231, 1232, 241, 242, 243...) qui sont recyclés au réacteur par la conduite 15 et une autre fraction contenant des composés non
25 valorisables (lourds, 1223xd, ..) qui sont éliminés par la conduite 18.

Le produit final E-1233zd est ensuite collecté par la conduite 14 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.

30 EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Une première étape consiste à préparer la matière première. Le 1,1,3,3-tetrachloropropène est obtenu par déshydrochloration du 1,1,1,3,3-pentachloropropane en présence de chlorure ferrique anhydre.
35

Exemple 1 : Préparation du 1230za par déshydrochloration du 240fa

Dans un réacteur en verre équipé d'une double enveloppe et d'un reflux, on introduit 1441,6g de 1,1,1,3,3-pentachloropropane, de pureté de 99,6%. Le ciel du réacteur est balayé par un débit d'azote de 4l/h pour inerte l'atmosphère. On introduit ensuite 14,4g de chlorure ferrique anhydre avant de
 5 mettre en route l'agitation à 800 tours/min. Le reflux est alimenté par un fluide maintenu à 20°C. La sortie gaz du condenseur est reliée à un barboteur à eau qui permet de piéger l'HCl qui se dégage au cours de la réaction de déshydrochloration. Le mélange est ensuite chauffé entre 75 et 80°C pendant plusieurs heures (environ 4 heures) jusqu'à ce que le dégagement gazeux
 10 cesse. 1195.6g de solution résultante sont vidangés du ballon. Le mélange obtenu est filtré pour éliminer le chlorure ferrique en suspension puis analysé en chromatographie phase gazeuse.

Composé (mol%)	Avant réaction	Après réaction
1230za	0,055	92,613
250	0,035	0,025
240fa	99,58	6,062
C ₂ Cl ₆	0,051	0,052
240db	0,157	0,159

15 Tableau 1- déshydrochloration du 240fa : composition du mélange

Exemple 2 : distillation du 1230za

Le 1230za de faible pureté est ensuite soumis à une distillation classique de laboratoire impliquant une colonne de 10 plateaux, un réfrigérant, une
 20 pompe à vide, un ballon et des ballons de réception. La distillation est réalisée sous un vide de 25 mbar, le produit 1230za a alors un point d'ébullition de 53°C. On obtient une matière première de bonne pureté ayant la composition suivante : 99,33% de 1230za, 0,02% 250fa, 0,15% 240fa, 0,009% C₂Cl₆ et 0,001% 240db.

25

Exemple 3 : fluoration continue en phase liquide du 1230za avec un ratio molaire de 9 à l'entrée du réacteur

L'équipement utilisé consiste en un autoclave d'une capacité de 1 litre avec une double enveloppe, fabriqué en acier inoxydable 316L. Il est pourvu de
 30 moyens de mesure de température et de pression. Des ouvertures au sommet de l'autoclave permettent l'introduction des réactifs et l'enlèvement des

produits. Un condenseur est prévu au sommet, ainsi qu'une vanne pour la régulation de la pression. Le condenseur est contrôlé en température au moyen d'un bain thermostaté indépendant. Sa fonction est de renvoyer le dans le réacteur une partie du HF non réagi et des intermédiaires.

5 Les produits de la réaction sont extraits en continu lors de la réaction. Le flux de gaz de sortie passe dans un dispositif de lavage qui collecte les hydracides HF et HCl, puis est refroidi dans de l'azote liquide. La répartition molaire des produits du gaz de sortie est analysée périodiquement, par GPC (chromatographie en phase gazeuse).

10 A la fin de l'essai, le milieu réactionnel est dépressurisé et lentement chauffé afin d'évacuer le HF résiduel. Pendant cette période de dégazification, les composés organiques éventuellement entraînés sont également récupérés, après un passage dans le dispositif de lavage afin d'éliminer HF et HCl du flux gazeux. Dans une dernière étape, l'autoclave est ouvert et vidé.

15 La matière première préparée dans l'exemple 2 est utilisée pour une réaction de fluoration.

Une quantité de 300g d'HF est introduite dans l'autoclave. La température du réacteur est ajustée à 92-93°C dans la phase liquide. La régulation de la pression est effectuée à 10 bars abs. Les réactifs sont ensuite introduits avec les débits suivants : 20 g/h de 1230za et 20 g/h d'HF. Le rapport molaire d'HF sur le composé organique est donc de 9. L'établissement d'un équilibre massique correct entre l'entrée et la sortie est régulièrement vérifié. La composition du flux de sortie est suivie par analyse GPC, et reportée dans le

25 tableau 2 :

Temps	Composition molaire en sortie			
	F1233zd-E	F1233zd-Z	F1234ze(E+Z)	F245fa
5,5 h	90,6 %	3,9 %	1,4 %	2,2%
23 h	92,1 %	3,7 %	1,5 %	1,4 %
29,2 h	91,6 %	3,7 %	1,6 %	1,4 %
46,7 h	92,4 %	3,7 %	1,5 %	1,1 %
53,7 h	92,1 %	3,6 %	1,6 %	1,2 %

Tableau 2 – composition molaire du gaz de sortie (débit d'entrée de 1230za de 20g/h)

La quantité d'impuretés surfluorées 1234ze (E+Z) et 245fa restent supérieures à 1% tout au long de l'essai.

Le complément de la composition est constitué de produits intermédiaires (1231, 1232,, 242, 243) et / ou de produits non identifiés.

5

La productivité du système réactionnel en F1233zd-E est de 0,31 mol/h/L.

Exemple 4 – fluoration continue en phase liquide du 1230za avec un ratio molaire compris entre 9 et 10 à l'entrée du réacteur

10

La procédure de l'exemple 3 est reproduite, mais en doublant les débits d'alimentation d'organique et d' HF, soit 40g/h de 1230za et 40-44g/h de HF. Le ratio molaire d' HF sur le composé organique est compris entre 9 et 10.

15

La composition du flux de sortie est suivie par analyse GPC, et reportée dans le tableau 3 :

Temps	Composition molaire en sortie			
	F1233zd-E	F1233zd-Z	F1234ze(E+Z)	F245fa
5,5 h	92,5 %	3,8 %	1,0 %	1,0%
23,1 h	93,7 %	3,7 %	0,6 %	0,7 %
29,1 h	93,5 %	3,8 %	0,5 %	0,6 %
46,6 h	91,4 %	4,5 %	0,2 %	0,1 %

Tableau 3 – composition molaire du gaz de sortie (débit d'entrée de 1230za de 40g/h)

20

La quantité d'impuretés surfluorées 1234ze (E+Z) et 245fa est rapidement inférieure à 1%.

La productivité du système réactionnel en F1233zd-E est de 0,68 mol/h/L.

25

A la suite des essais décrits dans les exemples 3 et 4, le réacteur a été vidangé. Les hydracides ont été piégés dans de l'eau, les organiques légers ont été piégés à froid et les organiques restants dans le pied de réacteur récupérés. Le niveau de liquide dans le réacteur a diminué au cours de l'essai et la composition du réacteur est la suivante : 11,3g de HF, 5,6g de HCl, 9 g

30

d'organiques légers et 127g de composés organiques accumulés dans le réacteur. L'analyse chromatographique de ces deux fractions a été réalisée et

a permis de reconstituer la composition globale du mélange liquide en pourcentage massique : 7,4% HF, 3,7% HCl, 3,5% E-1233zd, 0,25% Z-1233zd, 18,2% de 1230za, 2,4% de 1231, 14,8% de 1232, 49,2% de composés non identifiés.

5

La conversion de l'ensemble de l'essai est calculée sur la base de 27,9g de 1230za retrouvée dans la phase liquide par rapport à 3059 g introduit au total, soit 99,1%. La sélectivité en E-1233zd sur l'ensemble de l'essai continu (exemple 3 et exemple 4) est de 89,2%, la sélectivité en Z-1233zd est de 3,8%, 2% en 1232, 0,7% en 1234zeE, 0,7% en 245fa et 2,9% en produits inconnus.

10

Exemple 5 – fluoration continue en phase liquide du 1230za avec un ratio molaire de 11

15

La procédure de l'exemple 3 est reproduite. Une quantité de 302g d'HF est introduite dans l'autoclave. La température du réacteur est ajustée à 90°C dans la phase liquide. La régulation de la pression est effectuée à 10 bars abs. Le rapport molaire d'HF sur le composé organique est ajusté à 11 et un essai de plus longue durée a été mis en œuvre pour établir la stabilité du procédé continu pendant 366h. 50 g/h de 1230za et 62 g/h d'HF sont introduits en continu. L'établissement d'un équilibre massique correct entre l'entrée et la sortie est régulièrement vérifié.

20

La composition du flux de sortie est suivie par analyse GPC, et reportée dans le tableau 4 :

Temps	Composition molaire en sortie			
	F1233zd-E	F1233zd-Z	F1234ze(E+Z)	F245fa
3.5 h	90,1%	3,5%	1,6%	3,8%
8.6 h	93,3%	3,5%	0,9%	0,9%
14 h	93,3%	3,6%	1,1%	0,6%
19 h	93,3%	3,6%	0,6%	0,6%
24 h	93,5%	3,5%	0,7%	0,6%
30 h	93,5%	3,6%	0,7%	0,6%
36 h	93,5%	3,6%	0,7%	0,6%
105 h	93,5%	3,6%	0,6%	0,5%
111 h	93,4%	3,6%	0,6%	0,5%

128 h	93,5%	3,6%	0,5%	0,5%
135 h	93,4%	3,6%	0,5%	0,5%
151 h	93,7%	3,6%	0,4%	0,4%
158 h	93,6%	3,5%	0,3%	0,3%
175 h	93,1%	3,6%	0,3%	0,2%
250 h	92,7%	3,7%	0,3%	0,2%
271 h	92,7%	3,7%	0,3%	0,2%
278 h	93,1%	3,8%	0,3%	0,2%
366 h	91,9%	3,9%	0,2%	0,04%

Tableau 4 – composition molaire du gaz de sortie (ratio molaire de 11, essai de plus longue durée)

Le complément de la composition est constitué de produits intermédiaires (1231, 1232, 242, 243) et / ou de produits non identifiés.

A la suite des essais décrits dans l'exemple 5, le réacteur a été vidangé. Les hydracides ont été piégés dans de l'eau, les organiques légers ont été piégés à froid et les organiques restants dans le pied de réacteur récupérés. Aucune trace de 1230za n'a pu être détectée. La conversion est donc de 100%. La sélectivité en E-1233zd est 90-92%. La productivité en E-1233zd est de 0,9 mol/h/l.

229g de substances organiques ont été collectées dans le fond du réacteur. Considérant que 17.6kgs de 1230za ont été alimentés pendant l'essai, la production de lourds est calculée à seulement 1,3%.

La quantité d'impuretés surfluorées 1234ze (E+Z) et 245fa est inférieure à 1%.

Exemple 6 – distillation du E-1233zd brut

Un lot de 902g de produit brut collecté pendant une certaine période de l'essai continu de l'exemple 5 a été analysé avant d'être distillé. La colonne de distillation de type Oldershaw dispose de vingt plateaux. La distillation est effectuée à pression atmosphérique. Le produit est chargé à froid (5°C) dans le bouilleur qui est rechauffé progressivement de manière à soutirer différentes fractions. L'analyse du produit brut et des différentes fractions obtenues sont donnés dans le tableau 5.

	Produit brut	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4
E-1234ze	0,279	1,249	0,001	Nd	Nd
245fa	0,487	1,362	0,142	0,004	Nd
Z-1234ze	0,071	0,231	0,007	Nd	Nd
E-1233zd	93,85	97,047	99,831	99,967	99,898
Z-1233zd	3,458	0,053	0,019	0,025	0,102
E-1232zd	1,424	0,003	Nd	0,004	Nd
243fc	0,062	Nd	Nd	Nd	Nd
1232za	0,119	Nd	Nd	Nd	Nd
X	0,250	0,055	Nd	Nd	Nd

Tableau 5- Purification du E-1233zd brut par distillation

5 La pureté de la fraction 3 atteint une pureté supérieure à 99.9% avec un simple équipement de laboratoire. Le 245fa dans le produit final n'excède pas 40 ppm.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication du E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène comprenant au moins une étape au cours de laquelle le 1,1,3,3-tetrachloropropène réagit avec de l'acide fluorhydrique anhydre en phase liquide, en l'absence de catalyseur, avec un ratio molaire HF/1,1,3,3-tetrachloropropène compris entre 3 et 20, à une température comprise entre 50 et 150°C et une pression absolue comprise entre 1 et 20 bar.
2. Procédé de fabrication du E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène comprenant (i) au moins une étape au cours de laquelle le 1,1,3,3-tetrachloropropène réagit avec de l'acide fluorhydrique anhydre en phase liquide dans un réacteur muni d'une purge et d'une sortie d'effluent ; (ii) au moins une étape de traitement de l'effluent issu du réacteur pour donner un flux A comprenant le E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène, HCl, HF et le Z-1-chloro-3,3,3-trifluoropropène et un flux B comprenant majoritairement l'HF ; (iii) au moins une étape de récupération de l'acide chlorhydrique du flux A pour donner un flux C d'HCl et un flux D 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 flux D 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.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le ratio molaire HF/1,1,3,3-tetrachloropropène compris entre 3 et 20, de préférence entre 5 et 15 et avantageusement entre 9 et 12.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la température est comprise entre 50 et 150°C, de préférence comprise entre 80 et 120°C et avantageusement entre 90 et 110°C.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la pression est de 1 à 20 bar, de préférence entre 5 et 15 bar et avantageusement entre 7 et 12 bar.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la réaction de fluoration est mise en œuvre dans un réacteur non agité.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le procédé est mis en œuvre en continu, discontinu ou batch, de préférence en continu.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7 caractérisé en ce qu'à l'issue de l'étape (iii) le flux D est soumis à une étape de séparation pour donner un flux comprenant principalement de l'HF, pouvant être recyclé au réacteur.

15 9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que l'étape de séparation est une décantation de préférence mise en œuvre entre -50 et 50°C.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9 caractérisé en ce que l'étape de traitement (ii) est une opération de reflux, de préférence mise en œuvre entre 30 et 120°C.

25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 10 caractérisé en ce que l'étape de récupération d'HCl est mise en œuvre à une température de 20 à 110°C en pied du bouilleur et -50 à 0°C en tête.

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 11 caractérisé en ce que l'étape de purification (iv) comprend au moins une distillation azéotropique.

35 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 11 caractérisé en ce que l'étape de purification (iv) comprend au moins une étape de lavage, une étape de séchage, et au moins une étape de distillation.

14. Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

15. Installation comprenant un réacteur 3 muni d'au moins de deux conduites d'alimentation, avec une sortie d'effluent reliée à un système de

reflux 4, connecté à une unité de récupération d'HCL 6, ladite unité 6 étant reliée à un système de séparation 8 avec ce dernier étant connecté à un système de purification 12.

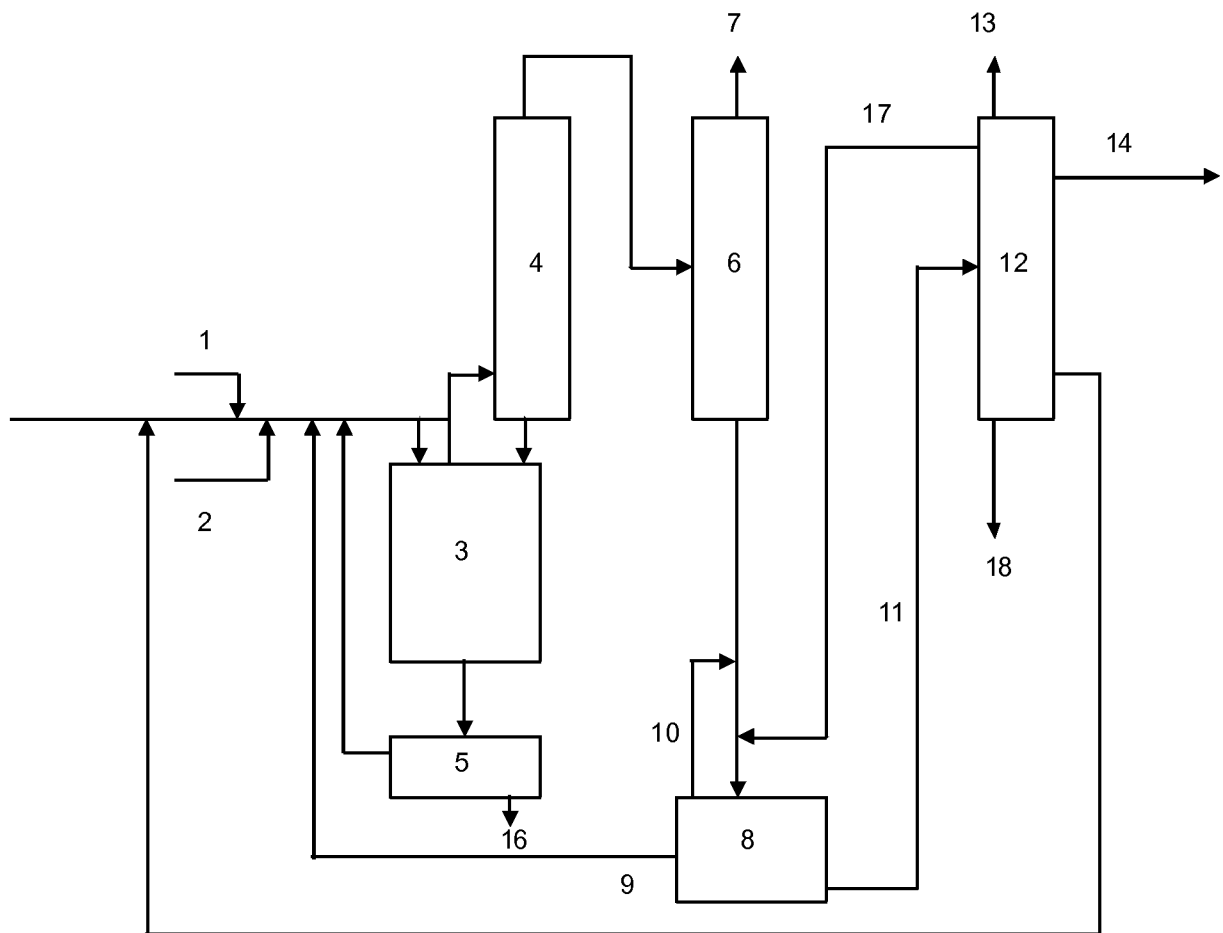


Fig. 1

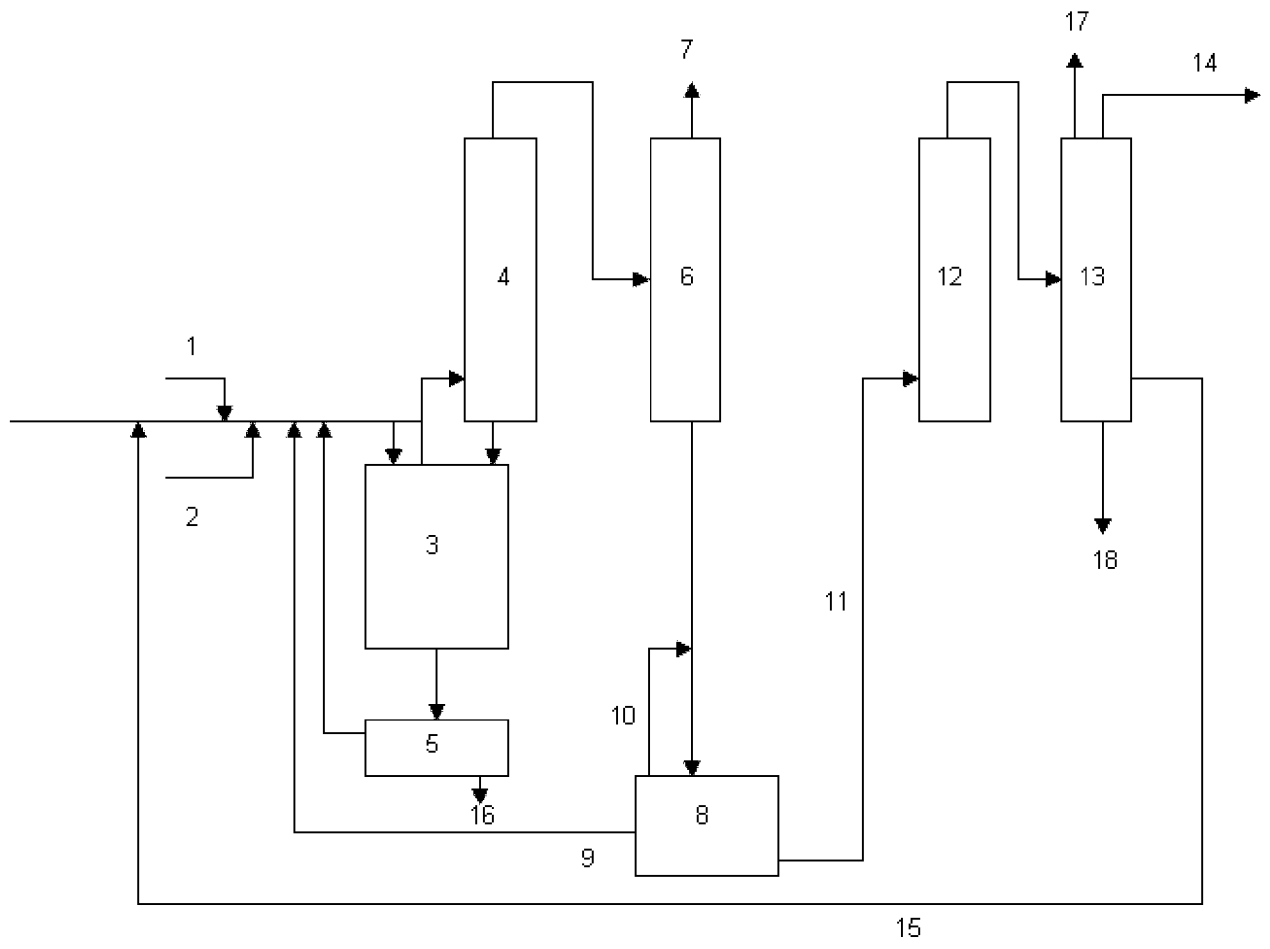


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/050072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C17/20 C07C21/18
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C
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, WPI 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 5 684 219 A (BOYCE C BRADFORD [US] ET AL) 4 November 1997 (1997-11-04) cited in the application examples li, liii -----	1,3-7,14
X	WO 2010/059496 A1 (ARKEMA INC [US]; ELSHEIKH MAHER Y [US]; BONNET PHILIPPE [US]; WISMER J) 27 May 2010 (2010-05-27) page 2, line 16 - line 27 page 6, line 7 - line 12 page 7, line 27 - page 8, line 16; figure 1 ----- -/--	2,6-8, 11-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 2 April 2015	Date of mailing of the international search report 16/04/2015
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 Patteux, Claudine

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/050072

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/111067 A1 (ARKEMA INC [US]; WISMER JOHN A [US]; CHEN BENJAMIN B [US]) 30 September 2010 (2010-09-30) page 3, paragraph 3 - page 5, paragraph 3 page 6; example 2 claims -----	2,8-10, 12-15
X	US 2013/261354 A1 (MERKEL DANIEL C [US] ET AL) 3 October 2013 (2013-10-03) paragraph [0054] - paragraph [0070] -----	2,6-8, 10,14,15
X	US 2011/201853 A1 (TUNG HSUEH S [US] ET AL) 18 August 2011 (2011-08-18) figures paragraph [0027] paragraph [0031] - paragraph [0038] paragraph [0045] - paragraph [0056] claims -----	2,4,5,7, 14,15
A	EP 0 940 382 A1 (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF [US] ATOFINA CHEM INC [US]) 8 September 1999 (1999-09-08) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/050072

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5684219	A	04-11-1997	AU 6248396 A	19-03-1997
			BR 9610129 A	06-04-1999
			CA 2230484 A1	06-03-1997
			EP 0854847 A1	29-07-1998
			JP 2001526624 A	18-12-2001
			US 5616819 A	01-04-1997
			US 5684219 A	04-11-1997
			WO 9708117 A1	06-03-1997

WO 2010059496	A1	27-05-2010	CA 2743670 A1	27-05-2010
			CN 102216247 A	12-10-2011
			EP 2349962 A1	03-08-2011
			JP 5571682 B2	13-08-2014
			JP 2012509324 A	19-04-2012
			US 2011218370 A1	08-09-2011
			WO 2010059496 A1	27-05-2010

WO 2010111067	A1	30-09-2010	CN 102361842 A	22-02-2012
			EP 2411353 A1	01-02-2012
			JP 2012521430 A	13-09-2012
			KR 20120023613 A	13-03-2012
			US 2012010449 A1	12-01-2012
			WO 2010111067 A1	30-09-2010

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

US 2011201853	A1	18-08-2011	CA 2789621 A1	25-08-2011
			CN 102844285 A	26-12-2012
			EP 2536675 A2	26-12-2012
			JP 2013520421 A	06-06-2013
			KR 20120140243 A	28-12-2012
			US 2011201853 A1	18-08-2011
			WO 2011103035 A2	25-08-2011

EP 0940382	A1	08-09-1999	AT 231481 T	15-02-2003
			CN 1228403 A	15-09-1999
			DE 69904972 D1	27-02-2003
			DE 69904972 T2	28-08-2003
			DK 0940382 T3	19-05-2003
			EP 0940382 A1	08-09-1999
			ES 2190176 T3	16-07-2003
			JP 4417461 B2	17-02-2010
			JP H11279088 A	12-10-1999
			PT 940382 E	30-04-2003
			US 6013846 A	11-01-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050072

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, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	US 5 684 219 A (BOYCE C BRADFORD [US] ET AL) 4 novembre 1997 (1997-11-04) cité dans la demande exemples li, liii -----	1,3-7,14		
X	WO 2010/059496 A1 (ARKEMA INC [US]; ELSHEIKH MAHER Y [US]; BONNET PHILIPPE [US]; WISMER J) 27 mai 2010 (2010-05-27) page 2, ligne 16 - ligne 27 page 6, ligne 7 - ligne 12 page 7, ligne 27 - page 8, ligne 16; figure 1 ----- -/--	2,6-8, 11-15		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" 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
<input checked="" 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 2 avril 2015	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/04/2015			
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 Patteux, Claudine			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 2010/111067 A1 (ARKEMA INC [US]; WISMER JOHN A [US]; CHEN BENJAMIN B [US]) 30 septembre 2010 (2010-09-30) page 3, alinéa 3 - page 5, alinéa 3 page 6; exemple 2 revendications</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	2,8-10, 12-15
X	<p>US 2013/261354 A1 (MERKEL DANIEL C [US] ET AL) 3 octobre 2013 (2013-10-03) alinéa [0054] - alinéa [0070]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	2,6-8, 10,14,15
X	<p>US 2011/201853 A1 (TUNG HSUEH S [US] ET AL) 18 août 2011 (2011-08-18) figures alinéa [0027] alinéa [0031] - alinéa [0038] alinéa [0045] - alinéa [0056] revendications</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	2,4,5,7, 14,15
A	<p>EP 0 940 382 A1 (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF [US] ATOFINA CHEM INC [US]) 8 septembre 1999 (1999-09-08) le document en entier</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050072

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5684219	A	04-11-1997	AU 6248396 A	19-03-1997
			BR 9610129 A	06-04-1999
			CA 2230484 A1	06-03-1997
			EP 0854847 A1	29-07-1998
			JP 2001526624 A	18-12-2001
			US 5616819 A	01-04-1997
			US 5684219 A	04-11-1997
			WO 9708117 A1	06-03-1997

WO 2010059496	A1	27-05-2010	CA 2743670 A1	27-05-2010
			CN 102216247 A	12-10-2011
			EP 2349962 A1	03-08-2011
			JP 5571682 B2	13-08-2014
			JP 2012509324 A	19-04-2012
			US 2011218370 A1	08-09-2011
			WO 2010059496 A1	27-05-2010

WO 2010111067	A1	30-09-2010	CN 102361842 A	22-02-2012
			EP 2411353 A1	01-02-2012
			JP 2012521430 A	13-09-2012
			KR 20120023613 A	13-03-2012
			US 2012010449 A1	12-01-2012
			WO 2010111067 A1	30-09-2010

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

US 2011201853	A1	18-08-2011	CA 2789621 A1	25-08-2011
			CN 102844285 A	26-12-2012
			EP 2536675 A2	26-12-2012
			JP 2013520421 A	06-06-2013
			KR 20120140243 A	28-12-2012
			US 2011201853 A1	18-08-2011
			WO 2011103035 A2	25-08-2011

EP 0940382	A1	08-09-1999	AT 231481 T	15-02-2003
			CN 1228403 A	15-09-1999
			DE 69904972 D1	27-02-2003
			DE 69904972 T2	28-08-2003
			DK 0940382 T3	19-05-2003
			EP 0940382 A1	08-09-1999
			ES 2190176 T3	16-07-2003
			JP 4417461 B2	17-02-2010
			JP H11279088 A	12-10-1999
			PT 940382 E	30-04-2003
			US 6013846 A	11-01-2000
