

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-500339

(P2004-500339A)

(43) 公表日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C07C 17/278

C07C 17/278

4H006

C07C 17/20

C07C 17/20

4H039

C07C 19/01

C07C 19/01

C07C 19/08

C07C 19/08

// C07B 61/00

C07B 61/00 300

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2001-528127 (P2001-528127)
 (86) (22) 出願日 平成12年9月26日 (2000.9.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年4月5日 (2002.4.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/009490
 (87) 国際公開番号 W02001/025176
 (87) 国際公開日 平成13年4月12日 (2001.4.12)
 (31) 優先権主張番号 99203270.6
 (32) 優先日 平成11年10月6日 (1999.10.6)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591001248
 ソルヴェイ
 ベルギー国 ベー1050 ブリュッセル
 リューデュ プランス アルペール 3
 3
 (74) 代理人 100059959
 弁理士 中村 稔
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100065189
 弁理士 穴戸 嘉一
 (74) 代理人 100096194
 弁理士 竹内 英人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化炭化水素の製造方法

(57) 【要約】

少なくとも3個の炭素原子を含むハロ炭化水素は、実質的に無水の反応媒体中で、触媒の存在下でハロアルカンとオレフィンとの間の反応によって得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 3 個の炭素原子を含むハロ炭化水素の製造方法であって、

- a) 実質的に無水の反応媒体中で触媒の存在下でハロアルカンとオレフィンとを反応させ、
b) オレフィンとハロアルカンとが触媒の存在下で反応する工程から得られた反応混合物の少なくとも一画分を水分含有量を減少させる為の処理に掛け、次いで、
c) 処理された画分の少なくとも幾らかを、オレフィンとハロアルカンとが反応する工程中に再循環する、
事を特徴とする方法。

10

【請求項 2】

反応媒体が 1000 mg / kg 以下の水を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

反応媒体が 700 mg / kg 以下の水を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

反応媒体が 400 mg / kg 以下の水を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

ハロアルカンとオレフィンとが共触媒の存在下でも反応する、請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

触媒が銅化合物である、請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の方法。

20

【請求項 7】

共触媒がアミンである、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 8】

オレフィンがハロオレフィンである、請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 9】

ハロオレフィンが、一般式 $R_1C_1C = CR_2R_3$ (ここで、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、独立に、H、 C_1 、直鎖、環状又は分岐の任意に置換されたアルキル又はアルケニル、任意に置換されたアリール又はヘテロアリールを表す) に相当するクロロオレフィンである、請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 10】

調製されるハロ炭化水素が、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン、1, 1, 2, 3, 3 - ペンタクロロプロパン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロブタン、1, 1, 1, 3, 3 - テトラクロロプロパン、1, 1, 3, 3 - テトラクロロブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサクロロプロパン及び 1, 1 - ジクロロ - 2 - トリクロロメチルプロパンから選ばれる、請求項 1 ~ 9 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 11】

未反応の試薬を含む、工程 (a) から得られる反応混合物の画分が、工程 (b) の前に、水性媒体で少なくとも一度処理に掛けられる、請求項 1 ~ 10 の何れか一項に記載の方法。

40

【請求項 12】

フルオロ炭化水素を得る方法であって、

- a) 請求項 1 ~ 11 の何れか一項に記載の方法によるハロ炭化水素の合成、及び b) 弗化水素で工程 (a) で得られたハロ炭化水素の処理、
を含む事を特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、ハロアルカンとオレフィンとの間の触媒反応によって少なくとも 3 個の炭素原子を含むハロ炭化水素を製造する方法に関する。

50

(発明の背景)

ハロアルカンのオレフィンへの付加は公知の反応である。然しながら、一つのオレフィン分子だけが一つのハロアルカン分子に付加する (1 : 1 の付加生成物又は付加体の生成) 様にこの反応を制御する事は時に困難である。

WO 97 / 07083 は、共触媒として t - ブチルアミンの存在下で塩化第一銅の触媒作用下でハロ炭化水素を製造する方法を開示している。然しながら、その様な方法では、テロメル化生成物の収率が極めて低い。

【 0002 】

EP - A - 787707 は、アミン型の共触媒の存在下で塩化第一銅の触媒作用下で 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロブタンを製造する方法を開示している。然しながら、テロメル化生成物の収率及びテロメル化生成物に対する選択率は良好ではない。 10

(発明の開示)

本発明は、ハロアルカンとオレフィンとの間の触媒反応によって、収率並びに選択率の改善された、少なくとも 3 個の炭素原子を含むハロ炭化水素を製造する為のテロメル化方法を提供するものである。

従って、本発明は、ハロアルカンとオレフィンとが実質的に無水の反応媒体中で触媒の存在下で反応する、少なくとも 3 個の炭素原子を含むハロ炭化水素の製造方法に関する。

【 0003 】

特に、驚くべき事に、ハロアルカンとオレフィンとが実質的に無水の反応媒体中で触媒の存在下で反応すると、ハロアルカンとオレフィンの所望のモノ付加体の選択率及びオレフィンの転化率の両方が増加し、少なくとも 3 個の炭素原子を含む所望のハロ炭化水素の高効率の製造をもたらすことが分かった。 20

本発明方法では、反応媒体は少なくとも触媒、ハロアルカン及びオレフィンを含む。又、反応媒体は、例えば、共触媒及び / 又は溶媒、好ましくは共触媒を含む。

反応媒体は、一般に、1300 mg / kg より多い水を含まない。反応媒体は 1000 mg / kg 以下の水を含む。700 mg / kg 以下の水を含む反応媒体が使用するのに適当である。反応媒体は、好ましくは 400 mg / kg 以下の水を含む。300 mg / kg 以下の水を含む反応媒体が最も好ましい。言うまでもなく、本発明方法は全く無水の反応媒体中で行うことが出来る。然しながら、少量の微量の水の存在は有害では無い事が分かった。一般に、本発明方法は、20 mg / kg より多い水、或いは、50 mg / kg よりも 30

【 0004 】

反応媒体の水分含有量は、例えば、使用される反応器から微量の水を除去することによって調節することが出来る。例えば、反応媒体を導入する前に、反応器を加熱し、及び / 又は反応器を乾燥ガスでパージする事が可能である。更に、反応媒体の構成成分中の水分含有量、例えば、触媒、ハロアルカン及びオレフィン、そして任意に共触媒及び / 又は溶媒における水分含有量は減少させることが出来る。反応媒体の構成成分中の水分含有量を減少させる為に使用する事の出来る操作としては、例えば、乾燥操作、例えば、固体吸着剤への吸着或いは蒸留操作が挙げられる。

工業規模のプラントでは、反応の最後で反応媒体中に存在する或種の化合物を、オレフィンとハロアルカンとが触媒の存在下で反応する工程に再循環することが望ましい。 40

【 0005 】

従って、本発明方法の一つの変法は、a) オレフィンとハロアルカンとが触媒の存在下で反応する工程から得られる反応混合物の少なくとも一画分を、水分含有量を減少させる為の処理に掛け、次いで、b) その処理された画分の少なくとも幾らかを、オレフィンとハロアルカンとが反応する工程に再循環する方法に関する。

この変法は、特に、オレフィンとハロアルカンとが、未反応試薬を含む触媒の存在下で反応する工程から得られる反応混合物の少なくとも一画分を、水性媒体で少なくとも一度処理する場合に有用である。適当な場所で、水性媒体でのこの処理は、オレフィンとハロアルカンとの間の反応を停止させ、触媒と任意に共触媒を反応媒体のその他の構成成分から 50

分離させる為のものである。一つの好ましい変法では、共触媒は、水性媒体から、例えば、ストリッピング又は蒸留の様な分離操作によって単離され、そして若し必要であれば、分離された共触媒は更なる処理に掛けられて、オレフィンとハロアルカンとの間の反応に再循環される前に水分含有量を減少させる。

【0006】

水分含有量を減少させる為の処理に掛けられる画分は、未反応試薬（オレフィン及び／又はハロアルカン）、触媒、共触媒、溶媒又はこれらの化合物の混合物を含むことができる。一つの好ましい変法では、画分はオレフィンを含む。その他の好ましい変法では、画分は共触媒を含む。尚その他の変法では、画分はハロアルカンを含む。

本発明方法は、連続又はバッチ方法であることができる。バッチ方法では、オレフィンとハロアルカン、そして任意に共触媒及び／又は溶媒から選択された少なくとも一種の試薬の少なくとも一部を反応中に反応媒体に徐々に添加することが好ましい。

10

【0007】

本発明方法では、触媒は、ハロアルカンとオレフィンとの反応を触媒することが知られている金属誘導体から選択することが出来る。例えば、元素周期律表のVIA、VIIA、VIII及びIB族の金属の塩及び有機化合物が挙げられる。それらの金属の中でも、ニッケル、鉄及び銅が良好な結果を与える。銅化合物が触媒として適当である。銅塩及び有機銅化合物は、触媒として特に好ましい。その様な触媒は、例えば、WO 98/50329に開示されており、その内容はこの関連の参照として導入される。塩化銅(II)、塩化銅(II)又は銅(II)アセチルアセトネートは良好な結果を与える。水和銅塩も使用可能であり、それらは、上述の含有量よりも高い水分含有量を反応媒体中に導入しない。

20

然しながら、好ましくは無水の銅塩が使用される。特に好ましい方法では、無水の銅(II)塩が使用される。ハロゲン化銅(II)又は銅(II)アセテート、特に無水塩化銅(II)が特に適当である。

【0008】

本発明方法では、反応は、例えば、アミン及びトリアルキルホスフィンオキシドから成る群から選ばれる共触媒の存在下で行うのが好ましい。

好ましくは、アミン、特に第1級アミンが共触媒として使用される。特に使用できるアミンは、t-ブチルアミンとRohm & Haas社から販売されているt-アルキルアミンのPrimene 81-RとJM-Tである。t-ブチルアミンとPrimene 81-R及びJM-Tは最も好ましい。Primene 81-Rは、12~14個の炭素原子を含む第1級とt-アルキルアミンの混合物である。Primene JM-Tは、18~22個の炭素原子を含む第1級とt-アルキルアミンの混合物である。

30

【0009】

共触媒として使用出来るトリアルキルホスフィンオキシドの中では、特に、式(R₁R₂R₃)PO(ここで、R₁、R₂及びR₃は同じか異なり、好ましくは直鎖のC₃-C₁₀のアルキル基を表す)の化合物であっても良い。トリ(n-ブチル)ホスフィンオキシド、トリ(n-ヘキシル)ホスフィンオキシド、トリ(n-オクチル)ホスフィンオキシド、n-オクチルジ(n-ヘキシル)ホスフィンオキシド及びn-ヘキシルジ(n-オクチル)ホスフィンオキシド並びにそれらの混合物が特に選ばれる。

40

本発明方法において好ましい触媒/共触媒系は、銅化合物と、NH₂基に隣接する炭素原子が第4級炭素原子、即ち、水素原子を持たない炭素である第1級アミンから成る系である。銅(II)アセチルアセトネートとt-ブチルアミン又は塩化銅(II)とt-ブチルアミンから形成される触媒/共触媒系が特に好ましい。

【0010】

最も好ましい触媒/共触媒系は、銅(II)アセチルアセトネートとPrimene JM-Tから形成される系である。

本発明方法では、反応は溶媒無しで実施されるが、溶媒の存在下でも実施することが出来る。試薬が十分な収率で所望の生成物を形成する溶媒が使用される。本発明方法で使用

50

されるハロアルカンは一般に飽和有機化合物である。それらは好ましくは1～3個の炭素原子を含む。それらは少なくとも2個の塩素原子を含む。少なくとも2個の塩素原子が同じ炭素原子に結合されているハロアルカンが良好な結果を与える。ジクロロメチル又はトリクロロメチル基から成るハロアルカンが好ましい。本発明のハロアルカンの例としては、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素及び1, 1, 1 - トリクロロエタンが挙げられる。四塩化炭素が最も好ましい。又、ハロアルカンは、その他のハロゲン原子、アルキル又はハロアルキル、ニトリル(CN)基又はカルボン酸(COOH)基の様な置換体を含むことが出来る。然しながら、ハロゲンとして塩素だけを含むハロアルカンが好ましい。

【0011】

本発明方法で使用されるオレフィン、任意に置換体で置換されているエチレン、プロピレン又はブテンである。置換体は、例えば、ハロゲン原子、アルキル又はハロアルキル基、ニトリル(CN)基又はカルボン酸(COOH)基から選ばれる。ハロオレフィンが特に適当である。ハロオレフィンの中では、クロロオレフィンが良好な結果を与える。本発明方法で使用出来るクロロオレフィンは一般に一般式：



(ここで、R₁、R₂及びR₃は、独立に、H又はC₁原子、直鎖、環状又は分岐の任意に置換されたアルキル又はアルケニル基、又は任意に置換されたアリール又はヘテロアリール基を表す)に相当する。

【0012】

クロロオレフィンの例としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリクロロエタン及び様々なクロロブレン異性体、例えば、1 - クロロ - 1 - プロペン、2 - クロロ - 1 - プロペン及び3 - クロロ - 1 - プロペンが挙げられるがこれらに限定されない。極めて良好な結果は、塩化ビニルと2 - クロロ - 1 - プロペンで得ることが出来る。

本発明方法で得られるハロ炭化水素は、一般に、少なくとも3個の炭素原子を含むクロロアルカン類に属し、例えば、クロロプロパン、クロロブタン又はクロロペンタンである。前記のクロロプロパン、クロロブタン及びクロロペンタンにおける炭素原子は、又、その他の官能基、例えば、アルキル又はアリール基、ニトリル(CN)基又はカルボン酸(COOH)基で置換することが出来る。ハロ炭化水素はハロゲンとして塩素だけを含む場合もある。その他の官能基で置換されていないクロロプロパン及びクロロブタンが好ましい。

【0013】

本発明で得られるハロ炭化水素は、好ましくは、一般式： $C_nH_{(2n+2)-p}Cl_p$ (ここで、nは3又は4の値の整数であり、pは3～7の値の整数である)に相当する。

本発明方法で得られる化合物の例としては、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン、1, 1, 2, 3, 3 - ペンタクロロプロパン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロブタン、1, 1, 1, 3 - テトラクロロプロパン、1, 1, 3, 3 - テトラクロロブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサクロロプロパン及び1, 1 - ジクロロ - 2 - トリクロロメチルプロパンが挙げられる。これらの化合物の中で、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパン、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロブタン及び1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサクロロプロパンが好ましい。1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロブタンと1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロプロパンが最も好ましい。

【0014】

反応媒体は、ハロアルカンとオレフィンとの触媒反応を行うのに十分な温度と圧力に維持される。温度、圧力、時間及び反応媒体の構成成分間の比に関して本発明方法において好ましい反応条件は、WO/A-98/50330に開示されていて、その内容は参照によって導入される。

本発明方法によって得られるハロ炭化水素は、好ましくは無水の弗化水素での処理により、任意に、例えば、アンチモン塩、チタニウム塩、タンタリウム塩又は錫塩の様な弗素化触媒の存在下で容易に得る事の出来る相当するフルオロ類似体の前駆体である。前記金属

10

20

30

40

50

の塩としてはハロゲン化物が好ましい。使用する事の出来るその他の弗素化触媒は、クロム、アルミニウム及びジルコニウム化合物、好ましくは酸化物から選ばれる。フルオロ炭化水素の特定の例は、式： $C_n H_{(2n+2)-p} F_p$ （ここで、 n は3又は4の値の整数であり、 p は3～7の値の整数である）に相当する。好ましいフルオロ炭化水素は、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン及び1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタンから選ばれる。

【0015】

従って、本発明は、又、(a)本発明方法によるハロ炭化水素の合成、及び(b)(a)から得られたハロ炭化水素の上述の弗化水素での処理を含む、フルオロ炭化水素を得る為の方法に関する。以下の実施例は本発明を例示するものであって限定するものではない。

10

【0016】

実施例 1 - 4

様々な量の水の存在下で、塩化第二銅とt-ブチルアミン(tBu)の存在下で、2-クロロ-1-プロペン(2-CPe)と四塩化炭素との間の反応によって1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロブタンを調製した。これを行う為に、試薬(2-CPe、 CCl_4)、触媒($CuCl_2$)及びアミン(tBu)を、ガラスのペニシリン型フラスコ中に、2-CPe/ CCl_4 / $CuCl_2$ /tBuのモル比1/2/0.002/0.1で導入し、そして或量の水を添加した。次いで、フラスコを気密に閉じて80℃に加熱された油浴に入れた。磁気棒によって攪拌を行った。0.5時間の反応後に、注射器で液体のサンプルを採取し、クロマトグラフ法で分析してオレフィンの転化率の程度を決定した。結果は以下の表で、3時間の反応後に得られた1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロブタンと一緒に示される。

20

【0017】

【表1】

表

実施例	[H ₂ O]、mg/kg	2-クロロ-1-プロペンの転化率(%)	HCC-360に対する選択率(%)
1	249	83	96.4
2	639	60	95.6
3	679	30	91.2
4	1349	5	73.0

30

40

【0018】

実施例 5

実質的に無水の媒体中で、銅アセチルアセトネートとアミンPrimenene JM-T(Rohm & Hass)の存在下で2-クロロ-1-プロペン(2-CPe)と四塩化炭素との間の反応によって1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロロブタンを調製した。これを行う為に、試薬(2-CPe、 CCl_4)、触媒($Cu(acac)_2$)及びアミン(JM-T)を、2-CPe/ CCl_4 / $Cu(acac)_2$ /JM-Tのモル比1/2/0.001/0.22で反応器に導入した。次いで、反応器を90℃に加熱した。2時間の反応後、注射器で液体のサンプル採取し、クロマトグラフ法で分析して反応媒体の組成を決定した。2-CPeの転化率の程度は100%であり、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタクロ

50

ロボタンに対する選択率は 9 5 % であった。

【国際公開パンフレット】

(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
12 avril 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/25176 A1(51) Classification internationale des brevets:
C07C 17/278, 17/275, 19/01, 19/08, 17/20(74) Mandataires: JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société
Anonyme), Dépt. de la Propriété Intellectuelle, Rue de
Rausbeck 310, B-1120 Bruxelles (BE).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/EP0009490

(22) Date de dépôt international:

26 septembre 2000 (26.09.2000)

(25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

(30) Données relatives à la priorité:

99205270.6 6 octobre 1999 (06.10.1999) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf l'US): SOI VAY
(SOCIÉTÉ ANONYME) (BE/BE); Rue du Prince Albert
33, B-1050 Bruxelles (BE).

Publiée:

Avec rapport de recherche internationale.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour l'US seulement): MATHIEU,
Véronique (BE/BE); Venelle des Prés 16, B-1300 Wavre
(BE); ANCIAUX, Charles-Marie (FR/FR); 16, rue Am-
pière, F-39500 Tavaux (FR).En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviation-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 01/25176 A1

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HALOGENATED HYDROCARBONS

(54) Titre: PROCÉDE DE PRÉPARATION D'HYDROCARBURES HALOGENES

(57) Abstract: The invention concerns a method for obtaining halogenated hydrocarbons comprising at least 3 carbon atoms by reacting a haloalkane with an olefin in the presence of a catalyst in an essentially water-free reaction medium.

(57) Abrégé: Des hydrocarbures halogénés comprenant au moins 3 atomes de carbone sont obtenus par réaction entre un haloalcane et une oléfine en présence d'un catalyseur dans un milieu réactionnel essentiellement exempt d'eau.

WO 01/25176

PCT/EP00/09490

- 1 -

Procédé de préparation d'hydrocarbures halogénés

La présente invention concerne un procédé de préparation d'hydrocarbures halogénés comprenant au moins 3 atomes de carbone par réaction catalytique entre un haloalcane et une oléfine.

5 L'addition d'un haloalcane sur une oléfine est une réaction bien connue. Cependant, il est parfois difficile de contrôler la réaction de telle sorte qu'une seule molécule d'oléfine s'additionne à une molécule d'haloalcane (formation d'un produit d'addition ou adduit 1:1).

10 La demande de brevet WO 97/07083 décrit un procédé de préparation d'hydrocarbures halogénés sous l'action catalytique du chlorure cuivreux en présence de t.butylamine comme cocatalyseur. Dans un tel procédé, le rendement en produit de télomérisation est toutefois assez faible.

15 La demande de brevet EP-A-787707 décrit un procédé de préparation de 1,1,1,3,3-pentachlorobutane sous l'action catalytique du chlorure cuivreux en présence de cocatalyseurs de type amine. Le rendement et la sélectivité en produit de télomérisation ne sont toutefois pas excellents.

20 La présente invention vise à fournir un procédé de télomérisation permettant de préparer des hydrocarbures halogénés comprenant au moins 3 atomes de carbone par réaction catalytique entre un haloalcane et une oléfine avec des rendements et sélectivités améliorés.

25 En conséquence, l'invention concerne un procédé de préparation d'hydrocarbures halogénés comprenant au moins 3 atomes de carbone dans lequel on fait réagir un haloalcane et une oléfine en présence d'un catalyseur dans un milieu réactionnel, procédé dans lequel le milieu réactionnel est essentiellement exempt d'eau.

30 Il a en effet été trouvé, de manière surprenante, que lorsqu'on fait réagir un haloalcane et une oléfine en présence d'un catalyseur dans un milieu réactionnel essentiellement exempt d'eau, on augmente à la fois la sélectivité en monoadduits désirables d'haloalcane et d'oléfine et la conversion de l'oléfine, ce qui résulte en une productivité élevée en hydrocarbures halogénés désirables comprenant au moins 3 atomes de carbone.

Dans le procédé selon l'invention, le milieu réactionnel comprend au moins le catalyseur, l'haloalcane et l'oléfine. Le milieu réactionnel peut

WO 01/25176

PCT/EP00/09490

- 2 -

comprendre en outre, par exemple, un cocatalyseur et/ou un solvant, de préférence un cocatalyseur.

Le milieu réactionnel contient généralement au plus 1300 mg/kg d'eau. Souvent, le milieu réactionnel contient au plus 1000 mg/kg d'eau. Un milieu réactionnel contenant au plus 700 mg/kg d'eau convient bien. De préférence le milieu réactionnel contient au plus 400 mg/kg d'eau. Un milieu réactionnel contenant au plus 300 mg/kg d'eau est tout particulièrement préféré. Le procédé peut bien sûr être mis en œuvre dans un milieu réactionnel totalement anhydre. Il s'est toutefois avéré que la présence de traces d'eau en faibles quantités n'est pas gênante. Typiquement, le procédé selon l'invention est mis en œuvre avec un milieu réactionnel contenant plus de 20 mg/kg d'eau, voire plus de 50 mg/kg d'eau.

La teneur en eau du milieu réactionnel peut être contrôlée, par exemple, en éliminant des traces d'eau du réacteur utilisé. On peut, par exemple, préalablement à l'introduction du milieu réactionnel, chauffer le réacteur et/ou effectuer des purges du réacteur avec un gaz sec. De plus, on peut réduire la teneur en eau dans les constituants du milieu réactionnel, par exemple, dans le catalyseur, l'haloalcane et l'oléfine, et éventuellement dans le cocatalyseur et/ou le solvant. Des opérations utilisables pour réduire la teneur en eau dans les constituants du milieu réactionnel sont, par exemple, une opération de séchage, tel que par exemple une adsorption sur un adsorbant solide ou une opération de distillation.

Dans les installations industrielles, il est désirable de recycler certains composés présents dans le milieu réactionnel en fin de réaction vers l'étape dans laquelle on fait réagir l'oléfine et l'haloalcane en présence d'un catalyseur.

Une variante du procédé selon l'invention concerne donc un procédé dans lequel

- (a) on soumet à un traitement de réduction de la teneur en eau au moins une fraction d'un mélange réactionnel issu de l'étape dans laquelle on fait réagir l'oléfine et l'haloalcane en présence d'un catalyseur; puis
- (b) on recycle au moins une partie de la fraction traitée vers l'étape dans laquelle on fait réagir l'oléfine et l'haloalcane.

Cette variante est particulièrement utile lorsqu'on soumet au moins une fraction d'un mélange réactionnel issu de l'étape dans laquelle on fait réagir l'oléfine et l'haloalcane en présence d'un catalyseur contenant des réactifs non consommés à au moins un traitement avec un milieu aqueux. Le cas échéant le

WO 01/25176

PCT/EP00/09490

- 3 -

traitement avec le milieu aqueux a notamment pour but d'arrêter la réaction entre l'oléfine et l'haloalcane et de séparer le catalyseur et éventuellement le cocatalyseur des autres constituants du milieu réactionnel. Dans une variante préférée, on isole du cocatalyseur du milieu aqueux par une opération de séparation telle que par exemple un stripping ou une distillation et, si nécessaire, on soumet le cocatalyseur séparé à un traitement supplémentaire de réduction de la teneur en eau préalablement au recyclage vers la réaction entre l'oléfine et l'haloalcane.

La fraction soumise au traitement de réduction de la teneur en eau peut contenir des réactifs non consommés (oléfine et/ou haloalcane), du catalyseur, du cocatalyseur, du solvant ou des mélanges de ces composés. Dans une variante préférée, elle contient de l'oléfine. Dans une autre variante préférée, elle contient du cocatalyseur. Dans encore une autre variante, elle contient de l'haloalcane.

Le procédé selon l'invention peut être un procédé continu ou discontinu. Dans un procédé discontinu on préfère effectuer une addition progressive au milieu réactionnel en cours de réaction d'au moins une partie d'au moins un réactif sélectionné parmi l'oléfine, et l'haloalcane et éventuellement le cocatalyseur et/ou le solvant.

Dans le procédé selon l'invention, le catalyseur peut être choisi parmi les dérivés de métal connus pour catalyser la réaction d'un haloalcane avec une oléfine. Citons, par exemple, les sels et les composés organiques des métaux des groupes VIA, VIIA, VIII et IB du système périodique des éléments. Parmi ces métaux, le nickel, le fer et le cuivre donnent de bons résultats. Des composés de cuivre conviennent bien à titre de catalyseur. Les sels de cuivre et les composés organiques de cuivre sont particulièrement préférés à titre de catalyseur. De tels catalyseurs, sont décrits, par exemple, dans les demandes de brevet WO-A-98/50329 et WO-A-98/50330 dont le contenu à ce sujet est incorporé par référence. Le chlorure de cuivre (I), le chlorure de cuivre (II) ou l'acétylacétonate de cuivre (II) donnent de bons résultats. Des sels de cuivre hydratés peuvent être mis en œuvre pour autant qu'ils n'introduisent pas dans le milieu réactionnel une teneur en eau supérieure à la teneur spécifiée plus haut.

Toutefois, on préfère mettre en œuvre des sels de cuivre anhydres. De manière particulièrement préférée on met en œuvre un sel de cuivre (II) anhydre. Convient particulièrement bien un sel de cuivre (II) anhydre choisi parmi les halogénures ou l'acétate de cuivre(II), en particulier le chlorure de cuivre(II) anhydre.

WO 01/25176

PCT/EP00/09490

- 4 -

Dans le procédé selon l'invention, on réalise la réaction de préférence en présence d'un cocatalyseur sélectionné, par exemple, dans le groupe constitué des amines et des oxydes de trialkylphosphine.

On préfère utiliser une amine comme cocatalyseur, en particulier une amine primaire. Des amines utilisables sont notamment la t.butylamine et les amines tert-alkyles PRIMENE[®] 81-R et JM-T commercialisées par Rohm and Haas Company. La t.butylamine, les amines PRIMENE[®] 81-R et PRIMENE[®] JM-T sont tout particulièrement préférées. L'amine PRIMENE[®] 81-R est un mélange d'amines primaires tert-alkyle dont le nombre d'atomes de carbone est de 12 à 14. L'amine PRIMENE[®] JM-T est un mélange d'amines primaires tert-alkyle dont le nombre d'atomes de carbone est de 18 à 22.

Parmi les oxydes de trialkylphosphine utilisables comme cocatalyseur, on peut citer notamment les composés de formule (R1R2R3)PO, dans laquelle R1, R2 et R3 représentent des groupements alkyles en C3-C10, identiques ou différents, de préférence linéaires. On retient en particulier l'oxyde de tri-(n-butyl)phosphine, l'oxyde de tri-(n-hexyl)phosphine, l'oxyde de tri-(n-octyl)phosphine, l'oxyde de n-octyl-di-(n-hexyl)-phosphine et l'oxyde de n-hexyl-di-(n-octyl)-phosphine et leurs mélanges.

Le système catalyseur-cocatalyseur préféré dans le procédé selon l'invention est le système constitué d'un composé de cuivre et d'une amine primaire dont l'atome de carbone voisin du groupe NH₂ est un atome de carbone quaternaire, c'est-à-dire dépourvu d'atome d'hydrogène. Sont particulièrement préférés, les systèmes catalyseur-cocatalyseur formés par l'acétylacétionate de cuivre (II) et la t.butylamine ou par le chlorure de cuivre (II) et la t.butylamine.

Un système catalyseur-cocatalyseur tout particulièrement préféré est le système formé par l'acétylacétionate de cuivre (II) et la PRIMENE[®] JM-T.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction est de préférence réalisée en l'absence de solvant. Toutefois, la réaction peut également être réalisée en présence d'un solvant. Tout solvant dans lequel les réactifs forment le produit recherché avec un rendement satisfaisant peut être utilisé.

Les haloalcane engagés dans le procédé selon la présente invention sont en général des composés organiques saturés. Ils possèdent de préférence de un à trois atomes de carbone. Souvent ils contiennent au moins 2 atomes de chlore. Des haloalcane dans lesquels au moins 2 atomes de chlore sont liés au même atome de carbone donnent des bons résultats. Les haloalcane comprenant un groupement dichlorométhyle ou trichlorométhyle sont préférés. A titre

WO 01/25176

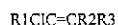
PCT/EP00/09490

- 5 -

d'exemples d'haloalcane selon la présente invention, on peut citer le dichlorométhane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le 1,1,1-trichloroéthane. Le tétrachlorure de carbone est tout particulièrement préféré.

Les haloalcane peuvent également comprendre d'autres substituants tels que d'autres atomes d'halogène, des groupes alkyle ou halogénoalkyle. Toutefois, les haloalcane contenant seulement du chlore à titre d'halogène sont préférés.

L'oléfine mise en œuvre dans le procédé selon la présente invention est en général un éthylène, un propylène ou un butène, éventuellement substitué par un substituant. Les substituants sont choisis, par exemple, parmi les atomes d'halogène, les groupes alkyle ou halogénoalkyle, des groupes nitrile (CN) ou acide carboxylique (COOH). Les oléfines halogénées conviennent particulièrement bien. Parmi les oléfines halogénées, les oléfines chlorées donnent de bons résultats. Des oléfines chlorées utilisables dans le procédé selon l'invention répondent généralement à la formule générale



(I)

dans laquelle R₁, R₂, et R₃ représentent indépendamment un atome H ou Cl, un groupement alkyle ou alcényle, linéaire, cyclique ou ramifié, éventuellement substitué, ou un groupement aryle ou hétéroaryle, éventuellement substitué.

A titre d'exemples non limitatifs d'oléfines chlorées on peut citer le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le trichloréthylène, les divers isomères des chloropropènes comme le 1-chloroprop-1-ène, le 2-chloroprop-1-ène et le 3-chloroprop-1-ène. D'excellents résultats peuvent être obtenus avec le chlorure de vinyle et le 2-chloroprop-1-ène.

Les hydrocarbures halogénés obtenus selon le procédé de la présente invention appartiennent, en général, à la famille des alcanes chlorés comprenant au moins trois atomes de carbone. Il s'agit souvent des chloropropanes, des chlorobutanes ou des chloropentanes. Les atomes de carbone desdits chloropropanes, chlorobutanes et chloropentanes peuvent également être substitués par d'autres groupes fonctionnels, comme, par exemple, des groupes alkyle ou aryle, des groupes nitrile (CN) ou acide carboxylique (COOH).

Souvent les hydrocarbures halogénés contiennent uniquement du chlore à titre d'halogène. Les chloropropanes et les chlorobutanes non substitués par d'autres groupes fonctionnels sont préférés.

De préférence, les hydrocarbures halogénés obtenus selon le procédé de la présente invention répondent à la formule générale $C_nH_{(2n+2-p)}Cl_p$ dans

WO 01/25176

PCT/EP00/09490

- 6 -

laquelle n est un nombre entier et possède les valeurs 3 ou 4, p est un nombre entier qui possède les valeurs 3 à 7. Des exemples de composés obtenus selon le procédé de la présente invention sont le 1,1,1,3,3-pentachloropropane, le 1,1,2,3,3-pentachloropropane, le 1,1,1,3,3-pentachlorobutane, le 1,1,1,3-tétrachloropropane, le 1,1,3,3-tétrachlorobutane, le 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane et le 1,1-dichloro-2-trichlorométhylpropane. Parmi ces composés, le 1,1,1,3,3-pentachloropropane, le 1,1,1,3,3-pentachlorobutane et le 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane sont préférés. Le 1,1,1,3,3-pentachlorobutane et le 1,1,1,3,3-pentachloropropane sont tout particulièrement préférés.

Le milieu réactionnel est maintenu à une température et une pression suffisante pour permettre la réaction catalytique de l'haloalcane avec l'oléfine. Les conditions de réaction préférées dans le procédé selon l'invention quant à la température, pression, durée et le rapport entre les constituants du milieu réactionnel etc. sont décrites dans la demande de brevet WO-A-98/50330 dont le contenu est incorporé par référence.

Les hydrocarbures halogénés obtenus selon le procédé de l'invention sont des précurseurs des analogues fluorés correspondants, lesquels peuvent être facilement obtenus par traitement avec du fluorure d'hydrogène, de préférence anhydre, éventuellement en présence d'un catalyseur de fluoration tel que par exemple un sel d'antimoine, un sel de titane, un sel de tantale ou un sel d'étain. Les halogénures sont préférés à titre de sel desdits métaux. D'autres catalyseurs de fluoration utilisables sont choisis parmi les composés, de préférence les oxydes, de chrome, d'alumine et de zirconium. Des exemples spécifiques d'hydrocarbures fluorés répondent à la formule $C_nH_{(2n+2)-p}F_p$ dans laquelle n est un nombre entier et possède les valeurs 3 ou 4 et p est un nombre entier qui possède les valeurs 3 à 7. Des hydrocarbures fluorés préférés sont choisis parmi le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, le 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

L'invention concerne dès lors aussi une méthode d'obtention d'un hydrocarbure fluoré comprenant (a) la synthèse d'un hydrocarbure halogéné selon le procédé selon l'invention et (b) un traitement de l'hydrocarbure halogéné issu de (a) avec du fluorure d'hydrogène tel que décrit plus haut. Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention, sans toutefois la limiter.

Exemples 1-4

On a préparé du 1,1,1,3,3-pentachlorobutane par réaction entre du 2-chloroprop-1-ène (2-CPE) et du tétrachlorure de carbone en présence de chlorure cuivrique et

WO 01/25176

PCT/EP00/09490

- 7 -

- de t-butylamine (tBu) en présence de quantités variables d'eau. Pour ce faire, on a introduit les réactifs (2-CPe, CCl_4), le catalyseur (CuCl_2) et l'amine (tBu) dans un flacon en verre de type pénicilline dans des rapports molaires 2-CPe/ CCl_4 / CuCl_2 /tBu de 1/2/0,002/0,1 et on a ajouté une certaine quantité d'eau.
- 5 Le flacon a ensuite été fermé hermétiquement et placé dans un bain d'huile chauffé à 80 °C. L'agitation a été assurée par un barreau magnétique. Après 0,5 h de réaction, un échantillon de liquide a été prélevé à la seringue et dosé par une méthode chromatographique pour déterminer le taux de conversion de l'oléfine. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après, ainsi que la sélectivité en
- 10 1,1,1,3,3-pentachlorobutane obtenue après 3 heures de réaction.

Tableau

Exemple	$[\text{H}_2\text{O}]$, mg/kg	Conversion de 2-chloroprop- 1-ène, %	Sélectivité en HCC-360, %
1	249	83	96,4
2	639	60	95,6
3	679	30	91,2
4	1349	5	73,0

Exemple 5

- On a préparé du 1,1,1,3,3-pentachlorobutane par réaction, en milieu substantiellement anhydre, entre du 2-chloroprop-1-ène (2-CPe) et du tétrachlorure de carbone en présence d'acétylacétonate de cuivre, et de l'amine PRIMENE[®] JM-T (Rohm&Haas). Pour ce faire, on a introduit les réactifs (2-CPe, CCl_4), le catalyseur ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) et l'amine (JM-T) dans un réacteur dans des rapports molaires 2-CPe/ CCl_4 / $\text{Cu}(\text{acac})_2$ /JM-T de 1/2/0,001/0,22. Le réacteur a
- 15 ensuite été chauffé à 90°C. Après 2 h de réaction, un échantillon de liquide a été prélevé à la seringue et dosé par une méthode chromatographique pour déterminer la composition du milieu réactionnel. Le taux de conversion du 2-CPe a été de 100% et la sélectivité en 1,1,1,3,3-pentachlorobutane a été de 95%.
- 20
- 25

WO 01/25176

PCT/EP00/09490

- 8 -

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'hydrocarbures halogénés comprenant au moins 3 atomes de carbone selon lequel on fait réagir un haloalcane et une oléfine en présence d'un catalyseur dans un milieu réactionnel, procédé dans lequel le milieu réactionnel est essentiellement exempt d'eau.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le milieu réactionnel contient au plus 1000 mg/kg d'eau.
- 3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le milieu réactionnel contient au plus 700 mg/kg d'eau.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le milieu réactionnel contient au plus 400 mg/kg d'eau.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on fait réagir l'haloalcane et l'oléfine en outre en présence d'un cocatalyseur.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le catalyseur est un composé de cuivre.
- 7 - Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel le cocatalyseur est une amine.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'oléfine est une oléfine halogénée.
- 9 - Procédé selon la revendication 8, dans lequel l'oléfine halogénée est une oléfine chlorée répondant à la formule générale $R_1C(Cl)C=CR_2R_3$ dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 représentent indépendamment : H, Cl, alkyle ou alcényle linéaire, cyclique ou ramifié, éventuellement substitué ; aryle ou hétéroaryle éventuellement substitué.
- 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'hydrocarbure halogéné préparé est choisi parmi le 1,1,1,3,3-pentachloropropane, le 1,1,2,3,3-pentachloropropane, le 1,1,1,3,3-pentachlorobutane, le 1,1,1,3-tétrachloropropane, le 1,1,3,3-tétrachlorobutane, le 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane et le 1,1-dichloro-2-trichlorométhylpropane.

WO 01/25176

PCT/EP00/09490

- 9 -

- 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel
- (a) on soumet à un traitement de réduction de la teneur en eau au moins une fraction d'un mélange réactionnel issu de l'étape dans laquelle on fait réagir l'oléfine et l'haloalcane en présence d'un catalyseur; puis
 - 5 (b) on recycle au moins une partie de la fraction traitée vers l'étape dans laquelle on fait réagir l'oléfine et l'haloalcane.
12. Méthode d'obtention d'un hydrocarbure fluoré comprenant
- (a) la synthèse d'un hydrocarbure halogéné selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11
 - 10 (b) un traitement de l'hydrocarbure halogéné obtenu en (a) avec du fluorure d'hydrogène.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No. PCT/EP 00/09490	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C17/278 C07C17/275 C07C19/01 C07C19/08 C07C17/20	
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) IPC 7 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 practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
Y	EP 0 787 707 A (ATOCHEM ELF SA) 6 August 1997 (1997-08-06) cited in the application claims
Y	WO 98 50330 A (SOLVAY) 12 November 1998 (1998-11-12) cited in the application page 5, line 1 - line 11; claims
Y	EP 0 131 561 A (MONSANTO CO) 16 January 1985 (1985-01-16) page 19, line 1 - line 9; claims
Y	FR 2 120 337 A (RHONE-PROGIL) 18 August 1972 (1972-08-18) page 2, line 25 - line 26; claim 1; example 3BIS
	-/--
<input checked="" type="checkbox"/> I further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> I cited family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" documents which may (how doubts on priority claims) or which is cited to establish the publication date of another document or rather special reason (e.g. specification) "O" document relevant to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date (antecedent) "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 considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 January 2001	26/01/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5618 Patentkanal 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2990, Tx: 31 551 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bonnevalle, E

Form PCT/ISA/210 (2000) (sheet 1) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor: Application No.
PCT/EP 00/09490

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 146 463 A (ASSCHER MEIR ET AL) 26 March 1969 (1969-03-26) page 3, line 80 - line 85; claims	1-10, 12

1

Form PCT/ISA(210) (continuation of record sheet) (A, Y: 1993)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/09490

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0787707 A	06-08-1997	FR 2744442 A	08-08-1997
		AU 1245297 A	07-08-1997
		CA 2196586 A	02-08-1997
		JP 9208504 A	12-08-1997
		US 5917098 A	29-06-1999
WO 9850330 A	12-11-1998	BE 1011142 A	04-05-1999
		BE 1011319 A	06-07-1999
		AU 7651998 A	27-11-1998
		AU 7760998 A	27-11-1998
		BR 9808728 A	11-07-2000
		BR 9808730 A	11-07-2000
		CN 1261338 T	26-07-2000
		CN 1261339 T	26-07-2000
		WO 9850329 A	12-11-1998
		EP 0980345 A	23-02-2000
		EP 0984911 A	15-03-2000
		PL 336664 A	03-07-2000
		AU 9257698 A	01-03-1999
		WO 9907659 A	18-02-1999
		EP 1001923 A	24-05-2000
EP 0131561 A	16-01-1985	AT 22877 T	15-11-1986
		AU 3031784 A	10-01-1985
		DE 3460965 D	20-11-1986
		DK 329884 A	07-01-1985
		HU 34421 A	28-03-1985
		JP 60036428 A	25-02-1985
		ZA 8405182 A	27-03-1985
FR 2120337 A	18-08-1972	BE 777386 A	28-06-1972
		CA 1004683 A	01-02-1977
		DE 2165102 A	06-07-1972
		ES 398440 A	01-10-1974
		GB 1321939 A	04-07-1973
		IT 945687 B	10-05-1973
		LU 64531 A	23-08-1972
		NL 7117642 A	04-07-1972
		US 3843734 A	22-10-1974
GB 1146463 A		BE 622938 A	
		BE 622939 A	
		DE 1268605 B	
		DE 1269618 B	
		FR 1334749 A	16-12-1963
		FR 1335343 A	16-12-1963
		GB 1022684 A	
		US 3651019 A	21-03-1972

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) July 1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Demande internationale No PCT/EP 00/09490
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07C17/278 C07C17/275 C07C19/01 C07C19/08 C07C17/20		
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 examinée consultée (système de classification sans des symboles de classement) CIB 7 C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents doivent des chercher sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électroniques consultées au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 787 707 A (ATOACHEM ELF SA) 6 août 1997 (1997-08-06) cité dans la demande revendications	1-10, 12
Y	NO 98 50330 A (SOLWAY) 12 novembre 1998 (1998-11-12) cité dans la demande page 5, ligne 1 - ligne 11; revendications	1-10, 12
Y	EP 0 131 561 A (MONSANTO CO) 16 janvier 1985 (1985-01-16) page 19, ligne 1 - ligne 9; revendications	1-10, 12
Y	FR 2 120 337 A (RHONE PRODIGE) 18 août 1972 (1972-08-18) page 2, ligne 25 - ligne 26; revendication 1: exemple 3BIS	1-10, 12
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite de cadre C pour la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en abrégé		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document décrivant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais pertinent à la date de dépôt international ou après cette date "I" document pouvant jouer un rôle dans une revendication de priorité ou cité pour déterminer le état de l'art ou d'un autre citation ou pour une raison spéciale (voir les règles) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une possession ou tous autres motifs "P" document publié avant le 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 fonction ou illustrer la façon de l'invention "X" document particulièrement pertinent: l'inventeur revendiqué ne peut être considéré comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent: l'inventeur revendiqué ne peut être considéré comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évènement pour être pris en compte "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 janvier 2001		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/01/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.O. 5818 Palatinat 2 Vienna, 1050 Tel: (+31-70) 340-2040; Tlx: 31 051 upo nl Fax: (+31-70) 340-2010		Fonctionnaire autorisé Bonnevalle, E

Formule de PCT/1989 (pour les documents publiés)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No
PCT/EP 00/09490

C. (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	GB 1 146 463 A (ASSCHER MEIR ET AL.) 26 mars 1969 (1969-03-26) page 3, ligne 80 - ligne 85; revendications	1-10, 12

Formule de PCT/EP 2004/10 (suite de la demande PCT/EP 00/09490)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE				Démonstration No	
Renseignements relatifs aux ... familles de brevets				PCT/EP 00/09490	
Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets		Date de publication
EP 0787707 A		06-08-1997	FR 2744442 A		08-08-1997
			AU 1245297 A		07-08-1997
			CA 2196586 A		02-08-1997
			JP 9208504 A		12-08-1997
			US 5917098 A		29-06-1999
WO 9850330 A		12-11-1998	BE 1011142 A		04-05-1999
			BE 1011319 A		06-07-1999
			AU 7651998 A		27-11-1998
			AU 7760998 A		27-11-1998
			BR 9808728 A		11-07-2000
			BR 9808730 A		11-07-2000
			CN 1261338 T		26-07-2000
			CN 1261339 T		26-07-2000
			WO 9850329 A		12-11-1998
			EP 0980345 A		23-02-2000
			EP 0984911 A		15-03-2000
			PL 336664 A		03-07-2000
			AU 9257698 A		01-03-1999
			WO 9907659 A		18-02-1999
			EP 1001923 A		24-05-2000
EP 0131561 A		16-01-1985	AT 22877 T		15-11-1986
			AU 3031784 A		10-01-1985
			DE 3460965 D		20-11-1986
			DK 329884 A		07-01-1985
			HU 34421 A		28-03-1985
			JP 60036428 A		25-02-1985
			ZA 8405182 A		27-03-1985
FR 2120337 A		18-08-1972	BE 777386 A		28-06-1972
			CA 1004683 A		01-02-1977
			DE 2165102 A		06-07-1972
			ES 398440 A		01-10-1974
			GB 1321939 A		04-07-1973
			IT 945687 B		10-05-1973
			LU 64531 A		23-08-1972
			NL 7117642 A		04-07-1972
			US 3843734 A		22-10-1974
GB 1146463 A			BE 622938 A		
			BE 622939 A		
			DE 1268605 B		
			DE 1269618 B		
			FR 1334749 A		16-12-1963
			FR 1335343 A		16-12-1963
			GB 1022684 A		
			US 3651019 A		21-03-1972

Publié sous le N° 2104/210 (Lettres familiales de brevets) (juillet 1996)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100074228

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72)発明者 マティユー ヴェロニク

ベルギー ベー 1 3 0 0 ワヴール ヴェネール ド プレア 1 6

(72)発明者 アンシオー シャルル マリー

フランス エフ - 3 9 5 0 0 タヴォー リュー アンペール 1 6

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC24 BA05 BA37 BA51 BB70 BC40 EA02

4H039 CA52 CF10