



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005983A3

NUMERO DE DEPOT : 09200533

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 12 Avril 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 09 Juin 1992 à 11H05 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MEYERS Liliane, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR LA PREPARATION DU 1,1,1,2-TETRAFLUOROETHANE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 12 Avril 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

A. GROOTAANS
Secrétaire d'administration

Procédé pour la préparation du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane

L'invention concerne un procédé pour la préparation du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFA-134a) par réaction du fluorure d'hydrogène avec un trihalogénoéthylène.

5 Le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est un composé de synthèse contenant des atomes de carbone, de fluor et d'hydrogène mais pas de chlore. A ce titre, il peut constituer un substitut des hydrocarbures chlorofluorés entièrement halogénés (CFC) suspectés d'avoir un effet néfaste sur la couche d'ozone. Il s'avère
10 notamment particulièrement intéressant, seul ou en mélange, dans certaines applications en réfrigération et en conditionnement d'air.

Le brevet US 4,258,225 de DU PONT divulgue un procédé pour la préparation de chlorofluoroalcanes par réaction du fluorure d'hydrogène avec une oléfine chlorée en phase liquide ou en phase
15 gazeuse, en présence de pentafluorure de tantale ou de niobium. Selon ce titre, la réaction n'interviendrait pas, dans les conditions retenues, en l'absence de catalyseur.

La demande de brevet WO 89/12614 de DU PONT divulgue un procédé analogue utilisant le pentachlorure ou le pentabromure de
20 tantale comme catalyseur.

La demande de brevet WO 91/18853 de DU PONT divulgue un procédé pour la préparation d'alcanes fluorés par réaction du fluorure d'hydrogène avec un alcane ou un alcène halogéné
25 comprenant au moins un atome de chlore ou de brome, en présence d'un agent déshydratant et d'un catalyseur choisi parmi les oxydes de niobium et de tantale.

Pour obtenir du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane par hydrofluor-
30 ration d'oléfines en phase liquide, on suggère dans le brevet EP 300724 des ICI d'utiliser comme oléfine de départ un trihalogénoéthylène dont au moins un des atomes d'halogène n'est

pas le fluor.

La présente invention a pour but de fournir un procédé sûr, de coût réduit et de conduite aisée, pour la préparation du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane par réaction du fluorure d'hydrogène
5 avec un trihalogénoéthylène en offrant un taux de transformation du trihalogénoéthylène et une sélectivité en 1,1,1,2-tétrafluoroéthane élevés.

L'invention concerne dès lors un procédé pour la préparation du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane par réaction du fluorure d'hydrogène
10 avec un trihalogénoéthylène selon lequel on choisit comme trihalogénoéthylène le trifluoroéthylène et on met en oeuvre la réaction en phase liquide.

La réaction du fluorure d'hydrogène avec le trifluoroéthylène en phase liquide selon l'invention peut être mise en
15 oeuvre en l'absence de catalyseur.

Dans le procédé selon l'invention, la réaction du fluorure d'hydrogène avec le trifluoroéthylène en phase liquide est avantageusement réalisée en présence d'un catalyseur. Le catalyseur peut comprendre tout composé classiquement mentionné pour cata-
20 lyser l'hydrofluoration des oléfines.

Dans une forme d'exécution préférée du procédé selon l'invention, le catalyseur comprend un halogénure et/ou un oxyde d'un métal choisi parmi le titane et l'étain.

Par halogénure et/ou oxyde d'un métal choisi parmi le titane et l'étain, on entend désigner un halogénure ou un oxyde de
25 titane, un halogénure ou un oxyde d'étain, un mélange de ces halogénures et/ou de ces oxydes, un halogénure mixte de titane et d'étain, un oxyde mixte de titane et d'étain ou un oxyhalogénure de titane et/ou d'étain.

Par halogénure, on entend désigner un ou plusieurs sels formés à partir d'un ou plusieurs halogènes.

De préférence le catalyseur comprend au moins 50 % en poids d'halogénure et/ou oxyde d'un métal choisi parmi le titane et l'étain. Plus préférentiellement encore le catalyseur est essen-
35 tiellement constitué d'halogénure et/ou oxyde d'un métal choisi parmi le titane et l'étain.

Le catalyseur mis en oeuvre dans cette forme d'exécution préférée de l'invention est d'une préparation simple, est économique et offre un taux de transformation du trifluoroéthylène et une sélectivité en 1,1,1,2-tétrafluoroéthane très intéressants.

5 Dans la forme d'exécution préférée susdite de l'invention, on retient avantageusement comme halogénure d'un métal choisi parmi le titane et l'étain un chlorure ou un fluorure. La mise en oeuvre d'un chlorure est avantageuse en ce que ce composé est économique et facilement disponible. On choisit en particulier
10 un tétrachlorure. La mise en oeuvre d'un fluorure a également fourni de bons résultats. On choisit en particulier un tétrafluorure.

On choisit de manière particulièrement préférée comme halogénure un chlorofluorure. Cette variante de l'invention
15 présenterait la particularité avantageuse de limiter d'abord la formation de chlorure d'hydrogène par réaction incidente du catalyseur avec le fluorure d'hydrogène utilisé pour traiter le trifluoroéthylène et, ensuite, la réaction subséquente du chlorure d'hydrogène ainsi formé avec le trifluoroéthylène pour
20 former du 1-chloro-1,1,2-trifluoroéthane (HFA-133b) indésirable. Cette explication ne lie cependant pas la demanderesse. Plus préférentiellement encore, on met en oeuvre un composé de formule $\text{TiCl}_{4-x}\text{F}_x$ ou $\text{SnCl}_{4-x}\text{F}_x$, x étant compris entre 0 et 4. D'excellents résultats ont été obtenus lorsque x est au moins
25 égal à 1.

On utilise de manière avantageuse un catalyseur obtenu à partir d'un halogénure autre qu'un fluorure que l'on soumet préalablement à une fluoration au moins partielle. Cette fluoration peut en particulier être réalisée au moyen de fluorure
30 d'hydrogène.

Comme oxyde de titane ou d'étain, on retient avantageusement un dioxyde de titane ou d'étain.

Dans le cas d'un oxyhalogénure, celui-ci peut être obtenu par exemple par une halogénéation préalable d'un oxyde. On peut
35 en particulier soumettre préalablement un oxyde à une fluoration au moins partielle. Cette fluoration peut plus particulièrement

être réalisée au moyen de fluorure d'hydrogène.

Le titane est préféré comme métal, notamment au vu de ses moindres incidences sur l'environnement.

Dans le procédé selon l'invention, le catalyseur peut être
5 mis en oeuvre en des quantités variables. Il est généralement
utilisé à raison d'au moins environ 0,001 mole de catalyseur par
mole de trifluoroéthylène. De très bons résultats ont été
obtenus en présence d'au moins environ 0,005 mole de catalyseur
par mole de trifluoroéthylène. En principe, il n'y a pas de
10 limite supérieure à la quantité de catalyseur mise en oeuvre. En
pratique toutefois, on n'utilise le plus souvent pas plus
d'environ 5 moles de catalyseur par mole de trifluoroéthylène.
De préférence, on ne dépasse pas environ 0,5 mole et plus préfé-
rentiellement encore on ne dépasse pas environ 0,1 mole de cata-
15 lyseur par mole de trifluoroéthylène.

Dans le procédé selon l'invention, le fluorure d'hydrogène
et le trifluoroéthylène peuvent être mis en oeuvre dans des
rapports molaires variables. Généralement, on met en oeuvre au
moins environ 0,1 mole de fluorure d'hydrogène par mole de
20 trifluoroéthylène. De préférence, ce rapport est d'au moins
environ 1. Le plus souvent, on ne dépasse pas environ 20 moles
de fluorure d'hydrogène par mole de trifluoroéthylène, les
valeurs n'excédant pas environ 10 étant spécialement recom-
mandées.

25 Le procédé selon l'invention peut être réalisé dans une
large gamme de températures. Généralement, cette température est
d'au moins environ 30 °C. De préférence, elle est d'au moins
environ 50 °C. Une température d'au moins environ 70 °C permet
une réaction plus rapide. Le plus souvent, en fonction notamment
30 de la pression admissible, cette température ne dépasse pas
environ 150 °C, les températures inférieures ou égales à environ
110 °C étant spécialement recommandées.

La pression n'est pas critique par elle-même, tant qu'elle
permet de mettre en oeuvre le procédé selon l'invention en phase
35 liquide. Cette pression peut être la pression autogène, une
pression supérieure générée par l'introduction d'un gaz inerte,

tel que par exemple l'azote, ou une pression inférieure obtenue par dilution du mélange réactionnel avec un solvant organique inerte, tel que par exemple le 1,2-dichloroéthane.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre de
5 manière continue ou discontinue. Le temps de séjour des réactifs dans le réacteur est généralement d'au moins environ 5 minutes. De préférence, il est d'au moins environ 15 minutes. Le plus souvent, ce temps de séjour ne dépasse pas environ 5 heures, les valeurs inférieures ou égales à environ 2 heures étant spécia-
10 lement recommandées. Lorsque le procédé selon l'invention est mis en oeuvre en l'absence de catalyseur, les temps de séjour sont de préférence plus longs que ceux retenus dans des conditions analogues en présence de catalyseur.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre dans
15 tout type de réacteur ou d'appareillage permettant de réunir les conditions décrites et en particulier de résister à la pression et au fluorure d'hydrogène. On utilise souvent des réacteurs en acier, en acier inoxydable ou en alliages tels que ceux connus sous les marques MONEL, INCONEL ou HASTELLOY. On peut également
20 utiliser des réacteurs revêtus d'un métal ou d'un alliage inerte, ou recouverts d'une résine inerte dans les conditions du procédé, par exemple une résine fluorée.

Les exemples ci-après illustrent l'invention de manière non limitative.

25 Exemple 1

On a réalisé un vide de $4 \cdot 10^3$ Pa dans un réacteur de 250 cm^3 muni d'une agitation magnétique, d'une prise de température et d'un manomètre et intérieurement recouvert de PVDF.

On y a ensuite introduit 31 g (1,55 mole) de HF à la tempé-
30 rature ambiante provenant d'une bonbonne pressurisée sous $4 \cdot 10^5$ Pa par de l'azote. Le réacteur a ensuite été chargé de 58,7 g (0,716 mole) de trifluoroéthylène, également à la température ambiante.

On a placé le réacteur dans un bain d'huile préchauffé afin
35 de l'amener et de le maintenir à une température intérieure d'environ 90°C .

Les échantillons ont été prélevés en phase liquide, évacués au travers d'un scrubber contenant de l'eau à 40 °C et analysés de leur contenu en composés organiques par chromatographie en phase gazeuse.

- 5 Le tableau 1 illustre les conditions opératoires et les résultats obtenus.

TABLEAU 1

	t=0 (*)	t=160 min	t=220 min
Température intérieure [°C]	-	89,9	89,4
Température bain d'huile [°C]	-	129	131
Pression [10^5 Pa]	-	18,5	13,1
Composition [%]			
Trifluoroéthylène	-	54,7	41,5
1,1,1,2-tétrafluoroéthane	-	45,3	58,5

- (*) 10 minutes avant d'avoir atteint la température souhaitée dans le réacteur, soit 60 minutes après introduction du réacteur dans le bain d'huile (pour tenir compte de la conversion en cours de montée en température).

Exemple 2

- On a introduit, à température et pression ambiantes, 5,9 g (0,030 mole) de SnF_4 dans un réacteur de 250 cm^3 muni d'une agitation magnétique, d'une prise de température et d'un manomètre.

- On a réalisé dans le réacteur un vide de $4 \cdot 10^3$ Pa. On y a ensuite introduit 24,7 g (1,23 mole) de HF à la température ambiante provenant d'une bonbonne pressurisée sous $4 \cdot 10^5$ Pa par de l'azote. Le réacteur a ensuite été chargé de 62,7 g (0,764 mole) de trifluoroéthylène, également à la température ambiante.

- On a placé le réacteur dans un bain d'huile préchauffé afin de l'amener et de le maintenir à une température intérieure d'environ 90 °C.

- 25 Les échantillons ont été prélevés en phase gazeuse, évacués au travers d'un scrubber contenant de l'eau à 40 °C et analysés

de leur contenu en composés organiques par chromatographie en phase gazeuse.

Le tableau 2 illustre les conditions opératoires et les résultats obtenus.

5

TABLEAU 2

	t=0 (*)	t=25 min	t=55 min
Température intérieure [°C]	-	86,8	91,4
Température bain d'huile [°C]	-	143	143
Pression [10^5 Pa]	-	25	25
Composition [%]			
Trifluoroéthylène	-	3,0	1,5
1,1,1,2-tétrafluoroéthane	-	96,9	98,4

(*) 10 minutes avant d'avoir atteint la température souhaitée dans le réacteur, soit 5 minutes après introduction du réacteur dans le bain d'huile (pour tenir compte de la conversion en cours de montée en température).

10

Exemple 3

a) Préparation du catalyseur

On a introduit à température et pression ambiantes 8 g (0,031 mole) de SnCl_4 dans un réacteur de 250 cm^3 , muni d'une agitation magnétique, d'une prise de température et d'un manomètre.

15

On a réalisé dans l'autoclave un vide de $4 \cdot 10^3$ Pa et on y a introduit 34,2 g (1,71 mole) de HF à température ambiante, provenant d'une bonbonne pressurisée sous $4 \cdot 10^5$ Pa par de l'azote.

20

On a ensuite chauffé le réacteur dans un bain d'huile jusqu'à ce qu'il ait atteint une température intérieure de 90 °C, que l'on a maintenue durant 6 heures.

On a alors refroidi le réacteur à la température ambiante et on a éliminé une partie de l'excès de HF ainsi que le HCl formé jusqu'à atteindre la pression atmosphérique, au travers d'un scrubber contenant 400 cm^3 d'eau à 25 °C.

25

Le contenu du scrubber en Cl^- était alors de 1,39 g, ce qui correspond à un échange Cl^-/F^- de 31,6 % et donc à une composition catalytique de formule $\text{SnCl}_{2,7}\text{F}_{1,3}$.

b) Hydrofluoration du trifluoroéthylène

5 Le réacteur contenant le catalyseur préparé ci-avant a été maintenu à la température ambiante et placé sous un vide de $4 \cdot 10^3$ Pa, ce qui a permis d'éliminer pratiquement la totalité du HF excédentaire mis en oeuvre lors de la préparation du cata-
 10 lyseur. Il a ensuite été alimenté à raison de 37,1 g (1,85 mole) de HF à température ambiante, provenant d'une bonbonne pressurisée sous $4 \cdot 10^5$ Pa par de l'azote. Le réacteur a ensuite été chargé de 44,9 g (0,547 mole) de trifluoroéthylène, également à la température ambiante.

15 On a placé le réacteur dans un bain d'huile préchauffé afin de l'amener et de le maintenir à une température intérieure d'environ 90 °C.

Les échantillons ont été prélevés en phase gazeuse, évacués au travers du scrubber contenant de l'eau à 40 °C et analysés de leur contenu en composés organiques par chromatographie en phase
 20 gazeuse.

Le tableau 3 illustre les conditions opératoires et les résultats obtenus.

TABLEAU 3

	t=0 (*)	t=55 min
Température intérieure [°C]	76,5	94,5
Température bain d'huile [°C]	119	144
Pression [10^5 Pa]	20,5	27
Composition [%]		
Trifluoroéthylène	-	0,35
1,1,1,2-tétrafluoroéthane	-	99,5

25 (*) 10 minutes avant d'avoir atteint la température souhaitée dans le réacteur, soit 30 minutes après introduction du réacteur dans le bain d'huile (pour tenir compte de la conversion en cours de montée en température).

Les exemples 2 et 3 illustrent l'excellent taux de transformation du trifluoroéthylène et la sélectivité très élevée en 1,1,1,2-tétrafluoroéthane obtenus au moyen du procédé selon l'invention, en présence d'un catalyseur à base d'étain.

5 Exemple 4

a) Préparation du catalyseur

On a introduit à température et pression ambiantes 6,1 g (0,0322 mole) de TiCl_4 dans un réacteur de 250 cm^3 , muni d'une agitation magnétique, d'une prise de température et d'un manomètre.

On a réalisé dans le réacteur un vide de $4 \cdot 10^3$ Pa et on y a introduit 31,1 g (1,55 mole) de HF à température ambiante, provenant d'une bonbonne pressurisée sous $4 \cdot 10^5$ Pa par de l'azote.

Après 30 minutes à température ambiante, on a éliminé une partie de l'excès de HF ainsi que le HCl formé jusqu'à atteindre la pression atmosphérique, au travers d'un scrubber contenant 400 cm^3 d'eau à 25 °C.

Le contenu du scrubber en Cl^- était alors de 4,41 g, ce qui correspond à un échange Cl^-/F^- de 96,6 % et donc à une composition catalytique de formule $\text{TiCl}_{0,1}\text{F}_{3,9}$.

b) Hydrofluoration du trifluoroéthylène

Le réacteur contenant le catalyseur préparé ci-avant a été maintenu à la température ambiante et placé sous un vide de $4 \cdot 10^3$ Pa, ce qui a permis d'éliminer pratiquement la totalité du HF excédentaire mis en oeuvre lors de la préparation du catalyseur. Il a ensuite été alimenté à raison de 28,7 g (1,43 mole) de HF à température ambiante, provenant d'une bonbonne pressurisée sous $4 \cdot 10^5$ Pa par de l'azote. Le réacteur a alors été chargé de 52,4 g (0,639 mole) de trifluoroéthylène, également à la température ambiante.

On a placé le réacteur dans un bain d'huile préchauffé afin de l'amener et de le maintenir à une température intérieure d'environ 90 °C.

Les échantillons ont été prélevés en phase liquide, évacués au travers du scrubber contenant de l'eau à 40 °C et analysés de

leur contenu en composés organiques par chromatographie en phase gazeuse.

Le tableau 4 illustre les conditions opératoires et les résultats obtenus.

5

TABLEAU 4

	t=0 (*)	t=10 min	t=40 min
Température intérieure [°C]	-	90,8	86,9
Température bain d'huile [°C]	-	110	121
Pression [10^5 Pa]	-	26,5	22,8
Composition [%]			
Trifluoroéthylène	-	10,9	0,4
1,1,1,2-tétrafluoroéthane	-	88,9	99,5

(*) 10 minutes avant d'avoir atteint la température souhaitée dans le réacteur, soit 5 minutes après introduction du réacteur dans le bain d'huile (pour tenir compte de la conversion en cours de montée en température).

10 L'exemple 4 illustre la préparation plus facile d'un catalyseur à base de titane et la plus grande rapidité du procédé selon l'invention en présence de ce catalyseur.

Exemple 5

a) Préparation du catalyseur

15 On a introduit à température et pression ambiantes 6,1 g (0,032 mole) de TiCl_4 dans un réacteur de 250 cm^3 , muni d'une agitation magnétique, d'une prise de température et d'un manomètre.

20 On a réalisé dans le réacteur un vide de $4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ et on y a introduit 26,2 g (1,31 mole) de HF à température ambiante, provenant d'une bonbonne pressurisée sous $4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ par de l'azote.

25 Après 30 minutes à température ambiante, on a éliminé une partie de l'excès de HF ainsi que le HCl formé jusqu'à atteindre la pression atmosphérique, au travers d'un scrubber contenant 400 cm^3 d'eau à 25°C .

Le contenu du scrubber en Cl^- était alors de 4,35 g, ce qui correspond à un échange Cl^-/F^- de 95,3 % et donc à une composition catalytique de formule $\text{TiCl}_{0,2}\text{F}_{3,8}$.

b) Hydrofluoration du trifluoroéthylène

5 Le réacteur contenant le catalyseur préparé ci-avant a été maintenu à la température ambiante et placé sous un vide de $4 \cdot 10^3$ Pa, ce qui a permis d'éliminer pratiquement la totalité du HF excédentaire mis en oeuvre lors de la préparation du catalyseur. Il a ensuite été alimenté à raison de 33,4 g (1,67 mole)
10 de HF à température ambiante, provenant d'une bonbonne pressurisée sous $4 \cdot 10^5$ Pa par de l'azote. Le réacteur a alors été chargé de 50 g (0,61 mole) de trifluoroéthylène, également à la température ambiante.

 On a placé le réacteur dans un bain d'huile préchauffé afin
15 de l'amener et de le maintenir à une température intérieure d'environ 50 °C.

 Les échantillons ont été prélevés en phase liquide, évacués au travers du scrubber contenant de l'eau à 40 °C et analysés de leur contenu en composés organiques par chromatographie en phase
20 gazeuse.

 Le tableau 5 illustre les conditions opératoires et les résultats obtenus.

TABLEAU 5

	t=0 (*)	t=40 min	t=70 min
Température intérieure [°C]	-	47,6	50,4
Température bain d'huile [°C]	-	57	61
Pression [10^5 Pa]	-	10,5	10
Composition [%]			
Trifluoroéthylène	-	6,3	1,8
1,1,1,2-tétrafluoroéthane	-	93,6	98,1

(*) 10 minutes avant d'avoir atteint la température souhaitée dans le réacteur, soit 5 minutes après introduction du réacteur dans le bain d'huile (pour tenir compte de la conversion en cours de montée en température).

5

L'exemple 5 illustre la faisabilité du procédé selon l'invention à plus basse température, mais avec une transformation moins rapide.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1 - Procédé pour la préparation du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane par réaction du fluorure d'hydrogène avec un trihalogénoéthylène caractérisé en ce que le trihalogénoéthylène est le trifluoro-
5 éthylène et en ce que la réaction est mise en oeuvre en phase liquide.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction est mise en oeuvre en l'absence de catalyseur.
- 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en outre
10 en ce que la réaction est mise en oeuvre en présence d'un catalyseur.
- 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur comprend un halogénure et/ou un oxyde d'un métal choisi parmi le titane et l'étain.
- 15 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on choisit comme halogénure un chlorure ou un fluorure.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on choisit comme chlorure ou fluorure un tétrachlorure ou un tétrafluorure.
- 20 7 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on choisit comme halogénure un chlorofluorure.
- 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le chlorofluorure est un composé de formule $\text{TiCl}_{4-x}\text{F}_x$ ou $\text{SnCl}_{4-x}\text{F}_x$, x étant compris entre 0 et 4.
- 25 9 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le catalyseur est obtenu à partir d'un halogénure autre qu'un fluorure que l'on soumet préalablement à une fluoration au moins partielle.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la fluoration préalable est réalisée au moyen de fluorure d'hydrogène.

5 11 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on choisit comme oxyde un dioxyde.

12 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le métal choisi est le titane.

10 13 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur est mis en oeuvre à raison d'environ 0,001 à environ 5 moles de catalyseur par mole de trifluoroéthylène.

14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fluorure d'hydrogène est mis en oeuvre à raison d'environ 0,1 à environ 20 moles de fluorure d'hydrogène par mole de trifluoroéthylène.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9200533
BO 3646

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 451 746 (KALI-CHEMIE) * revendications 1-3,5,8-10,14; exemples 7-8 * ---	1, 3, 13-14	C07C17/00 C07C19/08
D,X	US-A-4 258 225 (ANDREW E. FEIRING) * colonne 2, ligne 14 - ligne 23; revendications 1-5,7; exemple 29 * ---	1, 3, 13-14	
A	EP-A-0 462 645 (SOLVAY) * revendications; exemples * ---	1-14	
A	EP-A-0 036 123 (HOECHST) * revendications; exemples 2-3,5 * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 FEVRIER 1993		ZERVAS B.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9200533
B0 3646

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22/02/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0451746	16-10-91	DE-A- 4105832	17-10-91
		JP-A- 4224528	13-08-92
		US-A- 5171900	15-12-92

US-A-4258225	24-03-81	Aucun	

EP-A-0462645	27-12-91	AU-A- 7839691	19-12-91
		CA-A- 2043742	19-12-91
		JP-A- 4244033	01-09-92

EP-A-0036123	23-09-81	DE-A- 3009760	24-09-81
		CA-A- 1196345	05-11-85
		JP-B- 4027218	11-05-92
		JP-A- 56142222	06-11-81
