
Epreuve B

(Chimie)

Jeudi, 29 mars 2001

4 heures, après-midi du deuxième jour

Instructions aux candidats pour la rédaction de leurs réponses

I. Dispositions générales

1. Les candidats sont censés posséder une connaissance suffisante

- des Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB et
- du contenu du Journal officiel de l'OEB

tels qu'ils ont été publiés jusqu'à la fin de l'année précédant l'examen.

2. Les candidats sont censés avoir étudié le sujet de l'épreuve dans la langue dans laquelle ils ont répondu. Si ceci n'est pas le cas, ils doivent indiquer sur la première page de leur réponse la langue dans laquelle ils ont étudié le sujet. Cela vaut en tout état de cause pour les candidats qui, après avoir présenté une demande en ce sens lors de leur inscription à l'examen, ont fourni une réponse dans une langue autre que l'allemand, l'anglais ou le français.
3. Les candidats doivent tenir pour acquis les faits exposés dans le sujet et se limiter à ces faits. Les candidats décident sous leur propre responsabilité s'ils font usage de ces données et dans quelle mesure. Les candidats ne doivent pas utiliser les connaissances particulières qu'ils pourraient avoir du domaine de l'invention.

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 2001

EPREUVE B CHIMIE

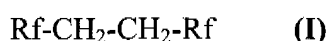
Cette épreuve contient :

- | | | |
|---|-------------------------------------|-------------------|
| * | Description de la demande | 2001/B(C)/f/1-9 |
| * | Notification | 2001/B(C)/f/10 |
| * | Document DI (Etat de la technique) | 2001/B(C)/f/11 |
| * | Document DII (Etat de la technique) | 2001/B(C)/f/12-13 |

DESCRIPTION DE LA DEMANDE

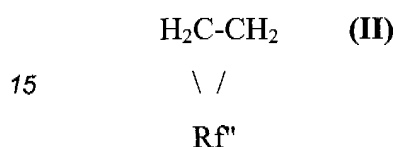
La présente invention concerne certains hydrocarbures fluorés, leur préparation par hydrogénation catalytique d'oléfines appropriées, et l'utilisation de ces hydrocarbures fluorés dans des liquides de nettoyage et comme fluides pour le fonctionnement de systèmes de pompes à chaleur.

5 Les composés de la présente invention sont ceux de la formule



dans laquelle **Rf** est un radical hydrocarboné fluoré monovalent, ou dans laquelle les deux
10 groupes **Rf**, pris ensemble, constituent un radical hydrocarboné fluoré divalent.

Dans ce dernier cas, les composés de formule (I) sont des composés cycliques du type



dans lequel **Rf''** désigne le radical hydrocarboné fluoré divalent.

20 Les radicaux hydrocarbonés fluorés divalents préférés sont ceux de formule



dans laquelle n représente un nombre entier égal à au moins 2.

25

Un exemple de radical monovalent **Rf** est constitué par un radical trifluorométhyle (c'est-à-dire -CF₃). Des exemples de radicaux hydrocarbonés fluorés divalents **Rf''** sont constitués par -CF₂-CF₂- ou -CF₂-CF₂-CF₂-.

Exemples de produits de formule (I) :

$\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$, c'est-à-dire 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane,

5 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2 \end{array}$, c'est-à-dire 1,1,2,2-tétrafluorocyclobutane, et

10 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{F}_2\text{C} \quad \text{CF}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{CF}_2 \end{array}$, c'est-à-dire 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane.

15 Les composés de formule (I) et (II) peuvent être produits par un procédé comprenant une hydrogénation catalytique d'un composé oléfinique de formule

20 $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{Y} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{Rf} \quad \text{Rf} \end{array} \quad \text{(III)}$

25 dans laquelle

X est l'hydrogène, le fluor, le chlore ou le brome ;

Y est le fluor, le chlore ou le brome ; et

Rf est tel que défini plus haut.

30

Les composés de formule (III), dans laquelle au moins l'un des radicaux **X** et **Y** est le chlore, sont préférés car ils sont plus facilement disponibles.

Des composés de départ oléfiniques appropriés de formule (III) qui sont préférés comprennent, par exemple, le 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-chloro-2-butène, le 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-dichloro-2-butène, le 3,3,4,4-tétrafluoro-1-chlorocyclobutène, le 3,3,4,4-tétrafluoro-1,2-dichlorocyclobutène, le 3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-chlorocyclopentène, le 3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1,2-dichloro-cyclopentène, et le 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-bromo-3-chloro-2-butène.

Ces composés de départ font partie de l'état de la technique. Ils peuvent être synthétisés, en utilisant par exemple la méthode de H. L. Henne et al, J. Am. Chem. Soc., 67, 1235 (1945), et 73, 1103 (1951).

Des catalyseurs d'hydrogénation appropriés pour le procédé selon l'invention comprennent des métaux ou des matières contenant du métal. Des exemples appropriés comprennent le palladium, le platine et le nickel. La préférence est donnée au nickel Raney ou au palladium sur carbone. Tous les catalyseurs mentionnés ci-dessus sont connus et ont été décrits dans l'état de la technique, cf. par exemple EP-A-0 315 783.

En général, la quantité de catalyseur n'est pas critique. Par exemple, on peut utiliser de 1 à 100% en poids de catalyseur en se basant sur le poids du composé de la formule (III).

Comme indiqué ci-dessus, ce sont les composés de formule (III), dans laquelle au moins un des radicaux X et Y est le chlore, qui sont les matières de départ préférées. Cependant, l'utilisation de telles matières de départ chlorées donne généralement naissance à des sous-produits chlorés dans le mélange réactionnel. Ceux-ci sont difficiles à séparer du produit désiré et sont nocifs pour la couche d'ozone.

Pour éviter la formation de sous-produits chlorés, le procédé doit être mis en oeuvre en présence d'une base.

Des bases appropriées pour le procédé selon l'invention comprennent une large gamme de composés basiques minéraux et organiques. Des exemples de telles bases comprennent les oxydes, les hydroxydes, les carbonates et les bicarbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que les amines tertiaires. Des bases préférées comprennent l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, le bicarbonate de sodium (NaHCO_3), l'hydroxyde de magnésium, la triéthylamine et la pyridine.

Les bases peuvent être utilisées en différentes quantités. De préférence, on utilise de 1,8 à 3 équivalents de base par mole de composé de formule (III).

L'hydrogénation selon l'invention peut être mise en œuvre sous différentes pressions et à différentes
5 températures. Des pressions appropriées vont de 1 à 200 bars et des températures appropriées vont de 0°C à 200°C. On préfère des pressions de 1 à 60 bars et des températures de 20°C à 60°C.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en présence d'un solvant. Des solvants appropriés comprennent par exemple des alcools tels que le méthanol et l'éthanol, des éthers tels
10 que le tétra-hydro-furane et le diglyme, des composés aromatiques tels que le toluène, et des acides alcaniques tels que l'acide acétique.

Le mélange réactionnel peut par exemple être élaboré en filtrant tout d'abord tous les solides présents, puis en entraînant (c'est-à-dire par distillation) le solvant du filtrat. On peut également élaborer le
15 mélange réactionnel une fois débarrassé du catalyseur en le versant dans de l'eau glacée, en séparant la phase organique résultante et puis en soumettant la phase organique à une distillation fractionnée.

Le procédé selon l'invention présente plusieurs avantages. Par exemple, le procédé ne requiert aucun matériau de départ ni de réactif difficiles à obtenir, il fournit des produits purs avec un bon rendement
20 et il fournit une voie économique pour obtenir des hydrocarbures fluorés exempts de chlore.

Les présents composés sont utiles dans les liquides de nettoyage et comme fluides pour le fonctionnement de pompes à chaleur. Les fluides pour le fonctionnement de pompes à chaleur sont des milieux fluides qui circulent dans des pompes à chaleur qui absorbent la chaleur en s'évaporant et
25 dégagent la chaleur en se condensant.

Les points d'ébullition des composés préférés sont les suivants :

Composé de formule Rf-CH ₂ -CH ₂ -Rf (I)	Nom chimique	Point d'ébullition à 1013 hPa
5 (a) chaque Rf = -CF ₃	1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane	25-26 °C
(b) les deux Rf pris ensemble constituent un radical divalent Rf''		
10 de formule		
-CF ₂ -CF ₂ -	1,1,2,2-tétrafluorocyclobutane	50-51 °C
-CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -	1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane	87-88 °C

15 Pour certaines applications, le point d'ébullition du 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane est trop élevé. Nous avons constaté que ce composé forme des mélanges azéotropes avec des alcanols inférieurs (c'est-à-dire des alcanols en C₁ à C₄). Les points d'ébullition de ces mélanges sont considérablement plus bas que celui du 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane pur.

20 Un azéotrope est un mélange de deux ou plusieurs composés liquides qui a un point d'ébullition constant et qui se comporte comme une substance unique en ce sens que la vapeur produite par distillation ou évaporation partielle a la même composition que le liquide, ce qui signifie que les mélanges distillent sans changement significatif dans la composition.

25 On préfère des compositions qui sont des mélanges de 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane avec un alcool choisi dans un groupe constitué par le méthanol et l'éthanol.

La composition peut être définie comme un azéotrope de ses constituants, soit un constituant A et un constituant B, puisque le terme même «azéotrope» est tout à la fois définitif et limitatif, impliquant que des quantités efficaces de A et B forment cette composition unique de matière qui est un mélange à point d'ébullition constant. La composition d'un azéotrope de A et B est variable en fonction de la température et/ou de la pression. C'est pourquoi, on utilise souvent des plages de compositions plutôt que des compositions fixes pour définir des azéotropes.

- Conformément à la présente invention, des compositions qui sont des mélanges binaires de 65 à 73 pour cent en poids de 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane et de 35 à 27 pour cent en poids de méthanol sont caractérisées comme étant des azéotropes en ce sens que des mélanges situés dans cette plage présentent un point d'ébullition substantiellement constant. De même, conformément à
- 5 la présente invention, des compositions qui sont des mélanges binaires de 71 à 79 pour cent en poids de 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane et d'environ 29 à 21 pour cent en poids d'éthanol sont caractérisées comme étant un azéotrope en ce sens que des mélanges situés dans cette plage présentent un point d'ébullition substantiellement constant.
- 10 Le 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane, ses azéotropes avec le méthanol et l'éthanol, et d'autres mélanges selon la présente invention sont utiles, par exemple en tant que fluides pour le fonctionnement de pompes à chaleur et comme liquides pour le nettoyage de surfaces solides. Les applications comprennent l'élimination d'agents de flux ou de résidus d'agents de flux des cartes de circuits imprimés.
- 15 Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme solvants dans des appareils conventionnels mettant en œuvre des techniques opératoires conventionnelles. L'effet nettoyant du solvant peut être augmenté par des moyens conventionnels (par exemple chauffage, agitation, etc.). Dans certaines applications (par exemple l'élimination de certains agents de flux tenaces de
- 20 composants soudés) il peut s'avérer avantageux d'utiliser des ultrasons en combinaison avec le solvant.
- Les azéotropes selon la présente invention permettent aisément de récupérer et de réutiliser le solvant des opérations d'élimination des agents de flux en raison de leur nature azéotropique. Par
- 25 exemple, des compositions obtenues conformément à la présente invention peuvent être utilisées dans des procédés de nettoyage tels que ceux décrits dans US-A-3 881 949 et US-A-4 715 900.
- Les azéotropes selon la présente invention peuvent être préparés au moyen de n'importe quelle méthode appropriée, comprenant le mélange ou la combinaison des quantités souhaitées de
- 30 constituants. Une méthode préférée consiste à peser la quantité voulue de chaque constituant et à les combiner dans un récipient approprié.

Exemple 1

Dans un autoclave en acier inoxydable, 40 g de 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-chloro-2-butène dans 300 ml d'éthanol ont été hydrogénés avec de l'hydrogène en présence de 12 g d'hydroxyde de potassium et de 25 g de nickel Raney pendant 3 heures à 20°C, puis pendant une autre heure à 100°C sous une pression de 30 à 40 bars. Les constituants solides ont ensuite été séparés du mélange réactionnel par filtrage et le liquide restant a été distillé pour donner 16 g de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane ayant un point d'ébullition de 25°C - 26°C sous 1013 mbars. Le spectre de masse a montré l'ion moléculaire à m/e 166.

10

Exemple 2

Dans un autoclave en acier inoxydable de 1,3 l, 245 g (1 mole) de 1,2-dichloro-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentène a été hydrogénée à une température de 60°C à 70°C avec l'addition de 202 g (2 moles) de triéthylamine dans 200 ml de toluène et en présence de 20 g de nickel Raney. Sur une période de 12 heures, la quantité théorique d'hydrogène a été absorbée sous une pression d'hydrogène de 40 à 50 bars. Le mélange réactionnel a été filtré et la solution a été diluée avec 400 ml d'eau. La phase inférieure organique a été séparée, lavée avec 100 ml d'acide chlorhydrique aqueux à 5% et séchée sur du sulfate de sodium. La distillation a donné 107 g (60 % de rendement) de 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane ayant un point d'ébullition de 87°C - 88°C sous 1013 mbars. Le spectre de masse a montré l'ion moléculaire à m/e 178.

Exemple 3

L'exemple 2 a été répété à la différence près que le 1,2-dichloro-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentène a été remplacé par 197 g (1 mole) de 3,3,4,4-tétrafluoro-1,2-dichlorocyclobutène. La distillation a donné 69 g (54 % de rendement) de 1,1,2,2-tétrafluorocyclobutane ayant un point d'ébullition de 50°C - 51°C sous 1013 mbars. Le spectre de masse a montré l'ion moléculaire à m/e 128.

30

Exemple 4

25 grammes de 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane et 10 grammes de méthanol ont été combinés et le mélange a été distillé à l'aide d'une colonne cylindrique du type commercialisé par la société

- 5 Ace Glass of Vineland, N. J. Un azéotrope à point d'ébullition constant égal à 61,1°C a été formé. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a montré que l'azéotrope est constitué de 69,4% en poids de 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane et de 30,6% en poids de méthanol.

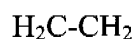
10 Exemple 5

10 grammes de 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane et 10 grammes d'éthanol ont été combinés dans un ballon et distillés au moyen d'une colonne cylindrique du type commercialisé par la société Ace Glass of Vineland, N. J. Un azéotrope à point d'ébullition constant égal à 71°C a été

- 15 formé. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a montré que l'azéotrope est constitué de 75,4% en poids de 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane et de 24,6% en poids d'éthanol.

Revendications

1. Composés de formule



dans laquelle **Rf** est un radical d'hydrocarboné fluoré monovalent, ou dans laquelle les deux groupes **Rf** pris ensemble constituent un radical hydrocarboné fluoré divalent.

2. Procédé pour préparer les composés selon la revendication 1, comprenant l'hydrogénation catalytique d'un composé oléfinique de formule



dans laquelle **X** est l'hydrogène, le fluor, le chlore ou le brome ; **Y** est le fluor, le chlore ou le brome ; et **Rf** est tel que défini dans la revendication 1.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le composé oléfinique est le 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-chlorobutène, le 3,3,4,4-tétrafluoro-1,2-dichlorocyclobutène, le 3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1,2-dichlorocyclopentène, le 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2,3-dichlorobutène, ou le 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-bromo-3-chlorobutène.

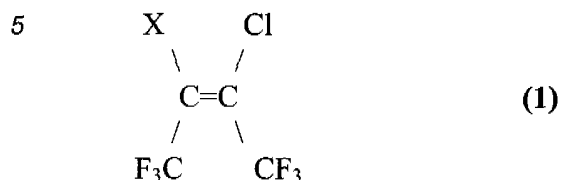
NOTIFICATION

1. L'objet des revendications 1 à 3 n'est pas nouveau. Voir le document **DI** qui décrit l'hydrogénation de composés de la présente formule (**III**) en vue de produire du 1,1,1,4,4,4-hexafluorobutane ; voir également le document **DII** qui divulgue l'hydrogénation de composés de la présente formule (**III**) en vue de produire du 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane. Ainsi, chacun de ces documents divulgue l'objet des présentes revendications 1 à 3.
2. Si vous souhaitez maintenir la demande, vous êtes invité à présenter des revendications qui prennent en compte les objections susmentionnées et qui satisfont aux exigences de la CBE, notamment en ce qui concerne la nouveauté, l'activité inventive, la clarté et le fait qu'elles ont un support dans la demande telle que déposée initialement et, si nécessaire, l'unité (art. 54(1) et (2), 56, 84, 123(2) et 82 CBE).
3. Dans votre réponse, vous devrez également indiquer la différence entre les nouvelles revendications et l'état de la technique ainsi que la signification de cette différence et présenter l'invention d'une façon telle que le problème technique à résoudre vis-à-vis de l'état de la technique, la solution trouvée (règle 27(1)c) CBE et Directives C-IV, 9.5) ainsi que votre position à l'égard de la question de l'activité inventive puissent être compris.
4. Conformément aux Directives (C-III, 4.4), une revendication indépendante doit préciser clairement toutes les caractéristiques essentielles à la définition de l'invention, c'est-à-dire que chaque revendication indépendante doit indiquer toutes les caractéristiques nécessaires à la solution du problème qui est à la base de l'invention.
5. Votre attention est attirée sur le fait que la demande ne peut être modifiée de manière que son objet s'étende au-delà du contenu de la demande telle que déposée (art. 123(2) CBE). Par conséquent, et également compte tenu des Directives E-II, 1 et C-VI, 5.4, vous devrez expliquer de quels passages des documents de la demande initiale les nouvelles caractéristiques figurant dans toute revendication reformulée ont été déduites directement et sans ambiguïté.
6. Il est suggéré de ne pas déposer de description adaptée avant que la division d'examen ait indiqué que les revendications modifiées sont acceptables.

DOCUMENT DI (Etat de la technique)

Hydrogénation de fluoroalcènes catalysée par du palladium.

Des fluoroalcènes de formule



dans laquelle X signifie H (composé **(1a)**) ou Cl (composé **(1b)**), ont été hydrogénés sur du Pd/C dans du méthanol ou de l'éthanol comme solvant pour donner des mélanges de $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ **(2)** et $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CF}_3$ **(3)**. L'hydrogénation du composé **(1a)** a donné un mélange contenant 84 moles % de **(2)** et 16 moles % molaires de **(3)**. **(2)** a été isolé par chromatographie

15 liquide haute performance (HPLC). Point d'ébullition : 25°C.

DOCUMENT DII (Etat de la technique)

La présente demande concerne un nouveau composé hydrocarboné fluoron substitué, un procédé pour le préparer et son utilisation dans des compositions de nettoyage ou comme fluide pour le fonctionnement de pompes à chaleur.

- 5 Divers solvants organiques ont été utilisés comme liquides de nettoyage pour l'élimination de contaminants d'objets et de matières contaminés. Certains composés organiques contenant du fluor, tel que le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, sont utiles pour le nettoyage des plastiques et des polymères organiques qui pourraient être sensibles à l'égard d'autres solvants plus courants et plus puissants tels que le trichloroéthylène ou le perchloréthylène. Des efforts ont été faits toutes fois
10 récemment pour limiter l'utilisation de certains composés tels que le trichlorotrifluoroéthane, en raison de leur pouvoir de réduire la quantité d'ozone.

La présente invention prévoit un nouveau composé hydrocarboné fluoré, le 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane. La désignation de ce composé dans la nomenclature conventionnelle des hydro-
15 carbures halogène-substitués contenant du fluor est C456ff. Le C456ff peut être préparé par mélange de 1,2-dichloro-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentène (disponible dans le commerce), de nickel Raney ou de Pd sur carbone (catalyseurs disponibles dans le commerce), et d'hydrogène en excès et par réaction du mélange à une température de 0°C à 200°C et sous une pression de 1 bar à 60 bars pendant 5 à 30 heures. L'hydrogénation peut avoir lieu dans un solvant. Elle peut être
20 effectuée dans un récipient sous pression tel qu'un autoclave. En général, après la fin de la réaction, le produit brut est filtré pour éliminer le catalyseur, lavé à l'eau, traité avec du sulfate de magnésium pour éliminer l'excès d'eau puis distillé pour fournir le C456ff. Le produit obtenu contenait des traces de 1,1,2,2,3,3-hexafluoro-5-chloro-cyclopentane. Le C456ff est un liquide dans les conditions normales et est utile comme solvant pour éliminer des contaminants de substrats solides.

25 Le C456ff est utile dans une large gamme de procédés de nettoyage de surfaces solides. Ses applications comprennent l'élimination d'agents de flux et de résidus d'agents de flux de cartes de circuits imprimés.

Le C456ff peut être utilisé comme solvant dans des appareils conventionnels mettant en œuvre des techniques opératoires conventionnelles. L'effet nettoyant de ce solvant peut être renforcé par des moyens conventionnels (par exemple chauffage, agitation, etc.). Dans certaines applications (par exemple l'enlèvement de certains agents de flux tenaces de composants soudés) il peut
5 s'avérer avantageux d'utiliser des ultrasons en combinaison avec le solvant.

Exemple

On introduit du 1,2-dichloro-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentène (215 g) à 5 % de palladium sur
10 carbone (1g) dans un autoclave de 400 ml. On a refroidi l'autoclave, évacué la phase gazeuse et appliqué une pression d'hydrogène à 4,5 bars à la température ambiante. On a ensuite chauffé l'autoclave à 100°C et la pression d'hydrogène a été ajustée à 35 bars. On a maintenu l'autoclave à 100°C pendant 12 heures avec additions périodiques d'hydrogène pour maintenir une pression de 35 bars. L'autoclave a ensuite été refroidi et on a éliminé l'hydrogène en excès. Le produit a été
15 filtré pour éliminer le catalyseur, lavé avec 20 ml d'eau et séché sur du MgSO₄. Cette réaction a fourni approximativement 10 ml d'un liquide clair. GC/IR : 2 900 m, 1 190 vs. Spectre de masse : 178 (ion moléculaire), 95 et 64 (pics principaux).

Revendications

1. Le 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane
2. Procédé pour le nettoyage d'une surface solide comprenant le traitement de ladite surface avec une composition comprenant une quantité efficace de 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane.
3. Procédé selon la revendication 2, dans laquelle la surface solide est une carte de circuit imprimé contaminée par des agents de flux et de résidus d'agents de flux.
4. Utilisation de 1,1,2,2,3,3-hexafluorocyclopentane comme fluide de fonctionnement ou comme constituant dans des fluides pour le fonctionnement de systèmes de pompe à chaleur.