



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

06-20920

54. TÍTULO

*METODO PARA LA REUTILIZACION DE SUBPRODUCTOS FINALES EN LA FABRICACION
DE ALCANOS POLICLORADOS.*

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

C07C

71. SOLICITANTE

BASIC CHEMICALS COMPANY, LLC.

DOMICILIO

DALLAS, TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

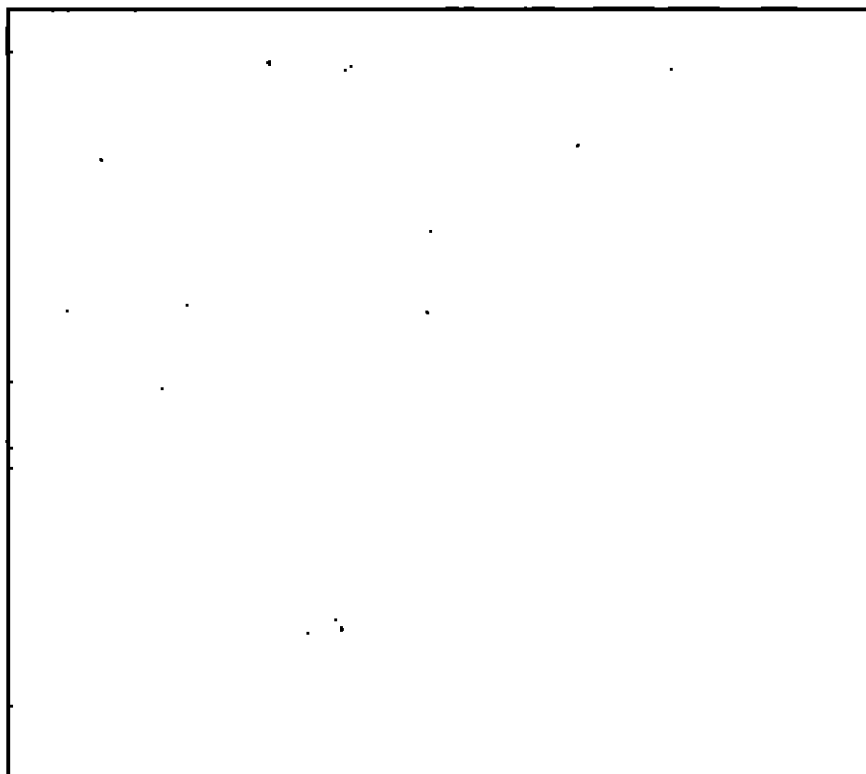
JIMENA ESCOBAR URIBE

22. BOGOTÁ, D. C.,

Marzo 2 - 2006.

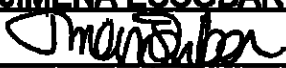
- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de deposito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros "Opinión escrita" y Notificación de un cambio.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE: JIMENA ESCOBAR URIBE

FIRMA: 

C.C. 39.779.452 de Usaquén T.P. 68.228

2939/PCT

2939

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO :

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 14,084
FECHA : FEBRERO 22 DE 2006

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicacion : 00000000000000000000
Fecha (PAB): 2006-02-22 14:35:46 Folios: 43
Tramite : 011 PCI-PATENTE 378 FASE MACI 411 PRESENTAL
Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BAR URIBE ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	10659566	21/02/2006	7,631,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	463,000.00

SOM: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la APOSTILLA No. N-513581 de 10 de Febrero de 2006, expedida en Estados Unidos de América, el cual corresponde a un documento de poder con idénticos textos en inglés y en español (razón por la cual no se hace traducción del mismo texto), otorgado el 8 de febrero de 2006, por la sociedad BASIC CHEMICALS COMPANY, LLC, domiciliada en Dallas, Texas, Estados Unidos de América firmado por Michael A. Becker.

ESTADO DE TEXAS
SECRETARIO DE ESTADO
APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

1. País: **Estados Unidos de América**

Este documento público

2. Ha sido firmado por **Dina H. Stephens**

3. Actuando en su calidad de **notario público, Estado de Texas**

4. Lleva el sello/estampilla de **Dina H. Stephens, notario público, Estado de Texas**, la comisión expira el: **10-08-07**.

CERTIFICADO

5. En **Austin, Texas**

6. El **10 de febrero de 2006**

7. Por el **secretario del Estado de Texas**

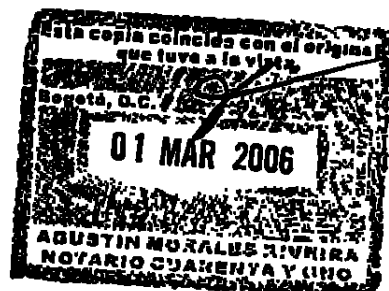
8. Certificado No. **N-513581**

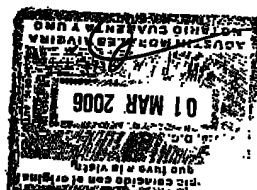
9. Sello/Estampilla

10. Firma

(fdo) firma ilegible
Roger Williams
Secretario de Estado
ST/clk

Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR URIBE
Traductor e Intérprete Oficial
Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995





MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

419758
Limena Escobar
ESTA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TERCERO

2006 MAR -1 P 02 12

Uva
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.



The State of Texas
Secretary of State
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by DINAH H STEPHENS

3. acting in the capacity of Notary Public, State of Texas

4. and bears the seal/stamp of DINAH H STEPHENS, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 10-08-07

CERTIFIED

5. at Austin, Texas

6. on February 10, 2006

7. by the Secretary of State of Texas

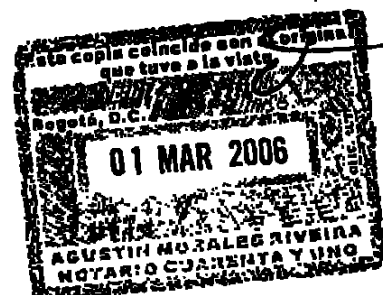
8. Certificate No. N-513581

9. Seal

10. Signature:



Roger Williams
Secretary of State
ST/clk



POWER OF ATTORNEY DOCUMENTO DE PODER

The undersigned Michael A. Becker

acting on behalf of and representing

BASIC CHEMICALS COMPANY, LLC
a company duly organized and existing under the
laws of the state of Delaware, U.S.A.

domiciled at 5005 LBJ Freeway
Dallas, TX 75244, U.S.A.

hereby appoints

**JIMENA ESCOBAR-URIBE (ESCOBAR-
URIBE ASOCIADOS LIMITADA**

domiciled at Bogota, Colombia

CARRERA 11 A No. 94-76 OF. 305-306

as our true and legal attorneys with the necessary powers: 1. to apply to the administrative, judicial and police authorities of the Republic of Colombia, in any instance or appeal, for obtaining registration of patents, utility models, industrial designs, commercial ensigns and names, trademarks, domain names, copyrights and neighbouring rights, plant varieties, health licenses as well as their assignments, extensions, renewals, changes of name and domicile; 2. to prepare, apply for, obtain, execute and register contracts, licenses, authorizations and registrations of any kind; 3. to intervene as plaintiffs or defendants, in any instance or appeal, before any judge, court, tribunal, corporation, public officer or authority in any judicial, administrative or police action, such as: actions dealing with commercial ensigns and names; oppositions against trademark registrations; caducity and nullity actions; recovery actions, actions arising from obtainment and working of license agreements; actions dealing with unfair competition; criminal actions; actions claiming indemnity for damages, complaints or remarks on all sort of industrial property matters; the performance of precautionary measures, and in any other similar action, measure or appeal related to industrial property matters, copyrights and neighbouring rights and obtention of plant varieties rights. To this effect, we hereby authorize them to file applications, make descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, appeals and claims; to pay taxes, quotas and liens as provided by law; to waive or abandon granted rights or rights in process of being granted, to receive all kind of documents and securities; to issue the respective releases and, in general to take, before said authorities, pertinent steps to the above-mentioned purposes and take all measures they may deem advisable to protect our interests, with all other necessary legal faculties, and we hereby declare as good and valid whatever the attorneys should do to our benefit.

This power comprises the authority to ratify or confirm on our behalf any action, as well as the faculty of receiving, desisting, transacting, compromising, conciliating, substituting and revoking substitutions, taking notifications and appointing judicial or extra-judicial attorneys.

Signed at Dallas, Texas, USA
On February 8, 2006

Michael A. Becker

El suscrito **MICHAEL A. BECKER**

obrando en nombre y representación de

BASIC CHEMICALS COMPANY, LLC
una sociedad organizada y existente bajo las leyes
de **EL ESTADO DE DELAWARE, EUA**

con domicilio en **3005 LBJ FREEWAY
DALLAS, TEXAS 75244, E.U.A.**

nombra a

**JIMENA ESCOBAR-URIBE (ESCOBAR-
URIBE ASOCIADOS LIMITADA)**

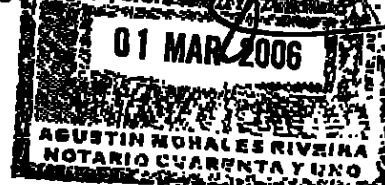
domiciliados en Bogotá, Colombia

CARRERA 11 A No. 94-76 OF. 305-306

apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente: 1. para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, registro de marcas, nombres de dominio, registro de derechos de autor y derechos conexos, registro de variedades vegetales, depósito de nombres comerciales y enseñas, registros sanitarios, así como sus trasposos, prórrogas, renovaciones, cambios de nombre y de domicilio; 2. elaborar, tramitar, solicitar, obtener, realizar, ejecutar y registrar contratos, licencias, autorizaciones y registros de cualesquiera clase; 3. intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso, y ante cualquier juez, entidad, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía, tales como acciones derivadas del nombre o enseña comerciales; observaciones u oposición al registro de marcas; acciones de caducidad y nulidad; acciones reivindicatorias; acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales y civiles; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos u observaciones a cualquier asunto sobre propiedad industrial; el ejercicio de medidas cautelares y cualesquiera otras acciones, medidas o recursos similares relacionados con la propiedad industrial, los derechos de autor y derechos conexos y los derechos de obtentor de variedades vegetales. A este efecto, los facultamos para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de nuestros intereses, con todas las demás facultades necesarias y por este documento desde ahora declaramos válido y bueno todo cuanto los apoderados hicieren en nuestro beneficio.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en nuestro nombre lo actuado, así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, conciliar, sustituir y revocar sustituciones, recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Firmado en **DALLAS, TEXAS, EUA**
el **FEBRERO 8, 2006, D.C.**



CERTIFICACIÓN NOTARIAL

El abajo firmanete Notario Público certifica que el día 8 de ~~Febrero~~²⁰⁰⁶ de compareció (cieron) ante mi Michael A. Becker, quien(s) me consta que es (son) la(s) persona(s) que firma(n) el instrumento que antecede en su calidad de ~~Asistente~~^{Secretario} de la compañía Basic Chemical Company, LLC sociedad existente, debidamente constituida y que ejerce su objeto social de conformidad con las leyes de Delaware, domiciliada en 5005 LBJ Freeway, Dallas, Texas. Certifico, además, que dicha persona está facultada para firmar el documento que antecede en nombre de la citada sociedad, y que los objetivos y finalidades para los que se otorga el mencionado instrumento están comprendidos dentro de los objetivos o actividades de la mencionada sociedad.

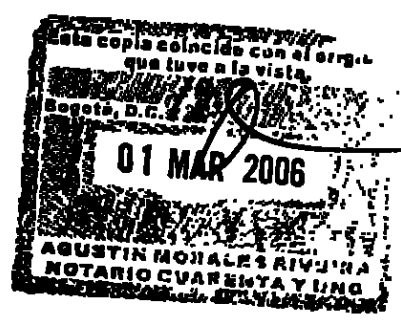
Notario Público

County of Dallas)
) ss.:
State of Texas)

NOTARIAL CERTIFICATION

The undersigned Notary Public certifies that on February 8, 2006, before me personally appeared Michael A. Becker, who signed the foregoing instrument as Assistant Secretary of Basic Chemicals Company, LLC, a corporation existing, duly organized and complying with its corporate purposes in conformity with the laws of the State of Delaware, whose home office is located at 5005 LBJ Freeway, Dallas, Texas. I further certify that said individual is duly authorized to sign the foregoing instrument in the name of said corporation and that the purposes for which said instrument is granted are within the scope or activities of said corporation.

Dinah H. Stephens
Notary Public
My Commission Expires: 10/8/2007



Solicito expresamente a nombre de la sociedad **BASIC CHEMICALS COMPANY, LLC.**, sociedad constituida de conformidad con las leyes de Delaware, Estados Unidos de América, domiciliada en 5005 LBJ Freeway, Dallas, Texas 75244, Estados Unidos de América, el otorgamiento de Patente para la invención titulada **“MÉTODO PARA LA REUTILIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS FINALES PESADOS EN LA FABRICACIÓN DE ALCANOS POLICLORADOS”**.

Clase: C07C


JIMENA ESCOBAR URIBE
C.C. 39.779.452 de Usaquen.
T.P. 68.228

Extracto Publicación Folio 8

RESUMEN

Un método para recuperar mucho del valor de carbono y cloro en los pesados finales y otros subproductos no deseados formados durante la producción de alcanos policlorados C_3 o más altos por la reacción de tetracloruro de carbono con una olefina u olefina clorada, la mejora comprende la etapa de primero separar los pesados finales y cualquier otra impureza de clorohidrocarburos de más alto o más bajo punto de ebullición de la mayoría del producto deseado, y someter los pesados finales separados y las impurezas que están con ellos a cloración exhaustiva a alta temperatura para producir tetracloruro de carbono, tetracloroetano, y cantidades menores de hexaclorobutadieno y hexaclorobenceno por productos.

10
9

MÉTODO PARA LA REUTILIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS FINALES PESADOS EN LA FABRICACIÓN DE ALCANOS POLICLORADOS

Campo de la invención.

La invención divulgada aquí encuentra aplicabilidad en el campo de la producción de haloalcanos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La formación de hidrocarburos policlorados que contienen tres o más átomos de carbono por adición de un alcano clorado a un alqueno es un proceso bien documentado en el arte. Por ejemplo, Wilson et al (US 5,792,893) describe la fabricación de 1,1,1,3,3,3-hexacloropropano por la adición de tetracloruro de carbono a 1,1-dicloroetano utilizando un catalizador que comprende cobre y un solvente seleccionado de alcanonitrilos de C₃ a C₅. Wilson et al (US 6,313,360) enseña la fabricación de 1,1,1,3,3,-pentacloropropano por la adición de tetracloruro de carbono a cloruro de vinilo en la presencia de una mezcla de catalizadores que comprende un solvente organofosfatado, hierro metálico y cloruro férrico. Estas reacciones de adición en general se refieren a reacciones de telomerización.

Mientras que las reacciones de telomerización se pueden hacer para proceder con una alta selectividad para los productos deseados, invariablemente algunos subproductos no deseados se producen también. Algunas veces se forma un isómero del alcano policlorado deseado. Los subproductos finales pesados que generalmente están presentes resultan al menos parcialmente por la adición del producto deseado con la olefina alimentada que no reacciona aún presente en el medio de reacción. Por ejemplo, en la producción de 1,1,1,3,3,3,-hexacloropropano por la adición de tetracloruro de carbono a 1,1-dicloroeteno, algún porcentaje de 1,1,1,3,3,5,5,5-octacloropentano también se produce por la adición de hexacloropropano a 1,1-dicloroetano que no reacciona. Similarmente, en la producción de 1,1,1,3,3-pentacloropropano por la adición de tetracloruro de carbono a cloruro de vinilo, algún porcentaje de 1,1,3,3,5,5 y 1,1,1,3,5,5-hexacloropentano también se forma. Estos compuestos tienen más altos puntos de ebullición que los productos deseados, y por lo tanto se remueven típicamente del proceso como pesados finales. Debido a las limitaciones en el proceso de destilación, algo del producto deseado alcano policlorado C_3 o más alto, puede estar presente en la corriente de los pesados finales. Normalmente, estos pesados finales se deben disponer como un residuo para incineración u otros métodos aceptables ambientalmente, y por lo tanto son ineficientes en la utilización de los materiales de partida.

Objetivos de la Invención

Un objetivo de la invención es producir eficientemente productos haloalcano.

Otro objetivo es la conversión de los subproductos residuales de halohidrocarburos en reactantes útiles.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se describe la reutilización de los subproductos pesados finales formados cuando se fabrican alcanos policlorados C_3 o más altos vía la adición catalítica de tetracloruro de carbono a una olefina o cloro-olefina. La mejora consiste de (1) recuperar los pesados finales de más alto peso molecular vía destilación o por otros medios adecuados, (2) someter los pesados finales recuperados a cloración exhaustiva a alta temperatura, (3) recuperar el tetracloruro de carbono así producido, y (4) reciclar el tetracloruro de carbono para producir alcanos policlorados C_3 o más altos, adicionales. Puesto que los subproductos pesados finales anteriormente mencionados generalmente se consideran como residuos, esto reduce la cantidad de material para disposición y reduce el costo total.

El proceso de la invención se dirige a la recuperación del valor de una porción sustancial de los pesados finales y otros clorohidrocarburos no deseados generados durante la producción de alcanos policlorados C_3 o más altos. Los

alcanos policlorados C_3 o más altos preferiblemente se producen por la reacción de adición entre tetracloruro de carbono y una olefina o una cloro-olefina, aunque se puede usar cualquiera de los métodos conocidos para generar el producto deseado. Se pueden usar una variedad de catalizadores o sistemas catalíticos para promover la reacción de adición. El tipo de catalizador usado no impacta el alcance de esta invención puesto que se puede remover de la corriente del subproducto. Los subproductos se remueven de los alcanos policlorados C_3 o más altos, vía destilación u otros medios apropiados conocidos por aquellos versados en el arte. Estos subproductos entonces se someten a cloración exhaustiva ya sea en la presencia o ausencia de un catalizador para producir tetracloruro de carbono y tetracloroetano. Ejemplos de tal cloración exhaustiva en la ausencia de un catalizador se dan en Davis et al (US 2,442,323), R.G. Heitz et al (US 2,442,324), Warren (US 2,577,388), Warren (US 2,727,076), Obrecht (US 2,857,438), o Petrosky (US 5,426,256). Los subproductos se pueden clorar solos o, mas preferiblemente, en combinación con otros hidrocarburos o clorohidrocarburos. Mas preferiblemente la corriente de los subproductos se mezcla con otros hidrocarburos C_1 a C_3 o clorohidrocarburos, lo cual minimiza la formación de hexaclorobutadieno y hexaclorobenceno indeseados en la cloración exhaustiva. El proceso de cloración exhaustiva se puede operar bajo condiciones para maximizar la cantidad de tetracloruro de carbono producida. Este tetracloruro de carbono puede entonces retomar como material alimentado al proceso original para producir alcanos policlorados C_3 o más altos. Alternativamente, el

14
V

tetracloruro de carbono o tetracloroetano pueden venderse directamente como productos terminados.

Más específicamente, la invención se dirige a un método para recuperar mucho del valor de carbono y cloro en los residuos pesados finales formados en la producción de alcanos policlorados C_3 o más altos, vía la adición catalítica de tetracloruro de carbono a una olefina o una olefina clorada. La mejora comprende separar los pesados finales y cualquier otra impureza de clorohidrocarburos de bajo o alto punto de ebullición del producto deseado, luego someter los pesados finales separados y las impurezas a una cloración exhaustiva a alta temperatura (500-700 grados C). Los pesados finales y las y las impurezas se pueden clorar solos o mezclados con otros materiales de alimentación, hidrocarburos o hidrocarburos clorados. La cloración exhaustiva se opera a las condiciones necesarias para producir tetracloruro de carbono, tetracloroetano, y cantidades menores de subproductos de hexaclorobutadieno y hexaclorobenceno. El proceso de cloración se puede operar para maximizar la cantidad de tetracloruro de carbono producido. Este tetracloruro de carbono entonces se purifica por destilación u otros medios adecuados conocidos en el arte y se retoma al proceso de telomerización como material de alimentación para una posterior producción de alcanos policlorados C_3 o más altos. Alternativamente, el tetracloruro de carbono y/o tetracloroetano producido en el proceso de cloración se puede usar en otros procesos adecuados o, venderse directamente como producto terminado.

Dicho de otra manera, la invención aquí divulgada se dirige a un método mejorado para recuperar mucho del valor de carbono y cloro de los pesados finales y de otros subproductos no deseados formados durante la producción de alcanos policlorados C_3 o más altos por la reacción de tetracloruro de carbono y una olefina o una olefina clorada. La mejora inventiva comprende el paso de primero separar los pesados finales y cualquiera otra impureza de clorohidrocarburos de más alto o más bajo punto de ebullición de la mayoría del producto deseado, y someter los pesados finales separados y las impurezas a un proceso de cloración exhaustiva a alta temperatura para producir tetracloruro de carbono, tetracloroetano, junto con pequeñas cantidades de subproductos de hexaclorobutadieno y hexaclorobenceno. La cloración exhaustiva se lleva a temperatura entre 500 y 700 ° C y preferiblemente a 600 ° C y con presiones desde la atmosférica hasta 100 psig siendo preferido con 30 psig. El método se puede llevar a cabo donde la producción de alcanos policlorados C_3 o más altos se hace por adición catalítica de tetracloruro de carbono a una olefina o una olefina clorada. En el proceso, la olefina puede ser eteno y la olefina clorada puede ser un miembro de un grupo que consiste de cloroetileno, dicloroetileno, tricloroetileno y tetracloroetileno. En el proceso de cloración exhaustiva a alta temperatura para producir tetracloruro de carbono, tetracloroetano, y cantidades menores de subproductos de hexaclorobutadieno y hexaclorobenceno, el proceso puede ser catalítico o no catalítico. En el proceso el tetracloruro de carbono se puede purificar por destilación y retomar al reactor. Los pesados finales del proceso para producir hidrocarburos policlorados C_3 o más altos pueden contener

sustancialmente cantidades de hidrocarburos policlorados deseados C_3 o más altos debido a las ineficiencias en los pasos de purificación y pueden ser sometidos a cloración exhaustiva a alta temperatura sin esfuerzo adicional para remover el restante hidrocarburo policlorado C_3 o más alto deseado. Los pesados finales del proceso se pueden someter a cloración exhaustiva a alta temperatura, solos o mezclados con otros materiales de alimentación hidrocarburos o clorohidrocarburos. Además, los pesados finales se pueden mezclar con hidrocarburos o clorohidrocarburos C_1 a C_3 , para minimizar la formación de subproductos indeseados en el paso de la cloración exhaustiva. Los hidrocarburos o hidrocarburos clorados se pueden adicionar a los pesados finales que contienen los compuestos-cloro indeseados. El proceso de cloración exhaustiva se puede maximizar para producir tetracloruro de carbono al correr el proceso con un alto nivel de exceso de cloro.

Ejemplarmente las olefinas y las olefinas cloradas contempladas por el proceso de esta invención son etileno, cloroetileno, dicloroetileno, tricloroetileno y tetracloroetileno, mientras que la invención se define principalmente en términos de etileno, serán operativos otros derivados de alqueno.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Uno de los aspectos de la invención ahora se describirá con referencia a la FIG. 1, la cual ilustra las etapas del proceso primario del método inventivo.

Los reactantes 1,1-dicloroeteno y tetracloruro de carbono se alimentan al reactor de telomerización 20 a través de las líneas 1 y 2, respectivamente. En el reactor 20, los reactantes están en contacto en la fase líquida en presencia de catalizador de cloruro de cobre y solventes alcanonitrilos C_3 a C_5 , para formar 1,1,1,3,3,3-hexacloropropano y una pequeña cantidad de 1,1,1,3,3,5,5,5-octacloropentano.

El efluente 5 del reactor se alimenta a un recipiente flash al vacío o columna 30. El efluente del reactor se separa en al menos 2 porciones. La primera porción comprende componentes que tiene puntos de ebullición más bajos que el hexacloropropano, y la segunda porción comprende componentes que tienen puntos de ebullición mayor o iguales que el hexacloropropano. El producto de cabeza 6 del recipiente flash al vacío o columna 30 se alimenta a la columna de destilación 70. La columna 70 separa el 1,1-dicloroeteno y el tetracloruro de carbono de cabeza como livianos 13 del solvente alcanonitrilo como fondos 12. Los livianos 13 de la columna 70 y los livianos 14 de la columna 60 se pueden reciclar opcionalmente al reactor.

Los fondos 7 del recipiente flash al vacío o columna 30 i.e., la segunda porción, consiste en una fase líquida que contiene ambos hexacloropropano y

18
17

octacloropentano, así como también una fase sólida de partículas de cloruro de cobre finas. Los fondos 7 se pueden enfriar, y los sólidos se remueven de ellos, por e.g., sedimentación y/o filtración, usando un recipiente de sedimentación, filtración, hidrociclón, centrifuga o cualquier otro dispositivo de separación de sólidos adecuado 40. Preferiblemente, el dispositivo de separación de sólidos es un recipiente de sedimentación y un filtro. Después de llenar el recipiente de sedimentación con los fondos 7, a los sólidos se les permite sedimentarse. Luego el líquido se saca y se filtra. Luego se puede adicionar solvente para disolver cloruro de cobre. Más aún, el cloruro de cobre recuperado en el recipiente de sedimentación se puede redissolver por el solvente, i.e., los alcanonitrilos C_3 a C_5 , contenidos en los fondos de la columna de destilación 70. Este solvente y el catalizador disuelto en la línea 3 pueden ser opcionalmente reciclados al reactor 20.

Subsiguientemente, para la remoción de los sólidos, la corriente líquida 8 se puede alimentar a la columna de destilación 50, donde el(los) compuesto(s) de más bajo punto de ebullición incluyendo hexacloropropano, son destilados como cabeza en línea 9. Los compuestos de punto ebullición más alto, primariamente octacloropentano, son removidos en los fondos 10.

El producto de cabeza 9 de la columna de destilación 50 puede ser alimentado posteriormente a la columna de destilación 60, donde cantidades remanentes de compuestos de más bajo punto de ebullición se pueden destilar

A
B

como cabeza en la línea 14. Estos compuestos se pueden reciclar al reactor 20. El hexacloropropano purificado permanece como producto de fondos 11.

La corriente 10, consiste primariamente de octacloropentano y algo de hexacloropropano, se mezcla con otras alimentaciones de clorohidrocarburos o hidrocarburos C_1 - C_3 , tales como 1,2-dicloropropano, 15. La corriente mezclada se alimenta al reactor de cloración exhaustiva 80 conjuntamente cloro 16. La corriente producto 17 se envía a una columna de enfriamiento 90. La corriente de fondos 18, que consiste primariamente de hexacloroetano, hexaclorobutadieno, y hexaclorobenceno, puede ser dispuesta ya sea de una manera aceptable ambientalmente o parcialmente reciclada al reactor de cloración 80. La cabeza de la columna de enfriamiento 90 se envía a un sistema de purificación y separación del producto. El HCl y cualquier cloro que no haya reaccionado se remueven como corriente 20. El cloro puede opcionalmente separarse y retornar al reactor de cloración 80. El tetracloroetano 21 se recupera como producto o parcialmente retorna al reactor de reacción 80 como un reactivo diluyente. El tetracloruro de carbono se remueve como corriente 22. Una porción de la corriente 22 se puede retornar al reactor de cloración 80 como reactivo diluyente. El resto de la corriente 22 se retorna al reactor de telomerización 20 como material de alimentación.

Otro aspecto de la invención ahora se describirá con relación a la FIG.2 que ilustra primariamente las etapas del proceso del método inventivo.

Tributil fosfato (TBP), hierro, cloruro de vinilo, y tetracloruro de carbono se alimentan al reactor de telomerización 20 a través de las líneas 1 a 4, respectivamente. En el reactor 20, los reactantes y el sistema de catálisis están en contacto en la fase líquida para formar 1,1,1,3,3-pentacloropropano y cantidades menores de 1,1,1,2,3-pentacloropropano, 1,1,3,3,5,5- y 1,1,1,3,5,5,-hexacloropentano.

El efluente 8 del reactor se alimenta a un sistema de destilación a vacío flash 30. El efluente del reactor se separa en por lo menos tres porciones. La primera porción comprende componentes que tienen punto de ebullición igual o más bajo que el 1,1,1,3,3-pentacloropropano y consiste primariamente de cloruro de vinilo, tetracloruro de carbono, 1,1,1,3,3-pentacloropropano, 1,1,1,2,3-pentacloropropano, y cantidades menores de los dos isómeros de hexacloropentano. Esta porción se alimenta como corriente 9 a la columna de destilación 40. La columna 40 separa el cloruro de vinilo y el tetracloruro de carbono como livianos finales 13 de la cabeza del pentacloropropano crudo de fondos 14. Los livianos finales 13 de la columna 40 se pueden reciclar al reactor 20.

Los fondos 11 del sistema de destilación a vacío flash 30, consiste de una fase líquida que contiene hierro, TBP, y pequeñas cantidades de isómeros de hexacloropentano. Los fondos 11 se pueden reciclar al reactor de telomerización

20. Una pequeña porción de esta corriente se puede purgar como corriente 12 y enviarse al proceso de disposición.

La tercera porción sistema de destilación a vacío flash 30, consiste primariamente de isómeros de hexacloropentano, mas pequeñas porciones de ambos isómeros de pentacloropropano e impurezas menores de hidrocarburos clorados. Esta corriente está esencialmente libre de hierro o TBP. Esta se alimenta como corriente 10 al reactor de cloración exhaustiva 60.

Los fondos de destilación de la columna 40 contienen el producto deseado 1,1,1,3,3-pentacloropropano mas cantidades menores de los isómeros 1,1,1,2,3-pentacloropropano y hexacloropentano. Esta es alimentada como una corriente 14 a la columna de destilación 50, donde el producto deseado 1,1,1,3,3-pentacloropropano se remueve como cabeza 15. Los compuestos de mas alto punto de ebullición, primariamente isómeros 1,1,1,2,3-pentacloropropano y hexacloropentano se remueven en los fondos 16, los cuales también se alimentan al reactor de cloración exhaustiva 60.

Las corrientes 10 y/o 16, que consisten primariamente de isómeros de hexacloropentano e isómeros de pentacloropropano, se mezclan con alimentaciones de otros hidrocarburos C₁-C₃ o clorohidrocarburos, tales como 1,2-dicloropropano, 17. La corriente mezclada se alimenta al reactor de cloración exhaustiva 60 conjuntamente con cloro 18. La corriente del producto 19 se envía a

la columna de enfriamiento 70. La corriente de los fondos 20, que consiste primariamente de hexacloroetano, hexaclorobutadieno, y hexaclorobenceno, se puede disponer ya sea de una manera ambientalmente aceptable o reciclarse parcialmente al reactor de cloración 60. La cabeza de la columna de enfriamiento 70 se envía como corriente 21 a un sistema de separación y purificación del producto, 80. El HCl y el cloro que no reaccionan se remueven como corriente 22. El cloro se puede opcionalmente separar y retomar al reactor de cloración 60. El tetracloroetano 23 se recupera como un producto o parcialmente se retorna al reactor de cloración 60 como reactivo diluyente. El tetracloruro de carbono se remueve como corriente 24. Una porción de la corriente 24 se puede retomar al reactor de cloración 60 como reactivo diluyente. El resto de la corriente 24 se retorna al reactor de telomerización 20 como material de alimentación.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos se usó un reactor a escala de laboratorio. El reactor fue un tubo de 4" Inconel unido con un revestimiento de carbono, dando un volumen interno de aproximadamente 620 centímetros cúbicos.

Se midió cloro desde un cilindro de 150 libras a través de un rotámetro de vidrio en la boquilla del reactor. Se usó tetracloruro de carbono como reactivo diluyente para ayudar a controlar la temperatura de la reacción. El diluyente tetracloruro de carbono y la composición de alimentación del líquido deseado fueron

premezclados en un recipiente de un galón y bombeado a la boquilla del reactor donde el líquido se vaporizó y se mezcló con cloro. La reacción se completó a 590 grados C, 30 psig, y un tiempo de residencia del vapor de aproximadamente 15 segundos. Después de la reacción, el efluente de vapor se condensó en un receptor enfriado con agua, del cual se tomaron muestras del líquido para análisis orgánico por cromatografía de gases (GC) y espectrometría de masas (GC/MS). Los gases no condensables pasaron a través de una línea de desfogue y una válvula de control de retorno de presión, y a un depurador de gases cáustico/agua. Se tomaron muestras del desfogue ventilación inmediatamente después de la válvula de control de presión y se titularon para cloro y HCl.

Los pesados finales introducidos en los ejemplos 2-4 fueron materiales subproducto de un proceso en el cual se produjo 1,1,1,3,3,3-hexacloropropano por la adición catalítica de tetracloruro de carbono a 1,1-dicloroetano. Estos pesados finales contenían 43 por ciento de 1,1,1,3,3,3-hexacloropropano y 44 por ciento de 1,1,1,3,3,5,5,5-octacloropentano. Los pesados finales aquí empleados se pueden obtener por el proceso divulgado en la patente US 5,792,893 de Wilson.

Ejemplo 1

El ejemplo 1 fue una corrida de línea de base conducida usando solamente dicloruro de propileno (1,2-dicloropropano o PDC) como la alimentación orgánica y tetracloruro de carbono como reactivo diluyente. Los resultados experimentales se

4A
23

muestran en la tabla 1. La producción neta de tetracloruro de carbono y tetracloroetano fueron 143,88 y 100,79 gramos por hora, respectivamente, para un total de 244,67 gramos por hora de productos deseados. Pequeñas cantidades de hexacloroetano, hexaclorobutadieno, hexaclorobenceno se produjeron también como subproductos normales de la reacción. El hexacloroetano se puede reciclar al reactor para ser convertido al producto tetracloroetano deseado. El hexaclorobutadieno y el hexaclorobenceno normalmente se consideran residuos y se pueden disponer por incineración o prácticas ambientalmente aceptables. Un total de 1,25 gramos por hora de (hexaclorobutadieno+hexaclorobenceno) se produjeron en este ejemplo.

Ejemplo 2

En el ejemplo 2, la alimentación aproximadamente 4,9% p/p de 1,2-dicloropropano se reemplazo con una mezcla de pesados finales descrita anteriormente. La misma cantidad de tetracloruro de carbono se usó como reactivo diluyente como en el ejemplo 1. El tetracloruro de carbono neto y la producción de tetracloroetano fueron 154,20 y 90,67 gramos por hora, respectivamente, para un total de 244,87 gramos por hora de los productos deseados. Un total de 1,38 gramos por hora de (hexaclorobutadieno+hexaclorobenceno) fueron producidos en este ejemplo.

Ejempl 3

En el ejemplo 3, la alimentación de aproximadamente 14,3 por ciento en peso de 1,2-dicloropropano se reemplazó con la mezcla de los pesados finales descritos anteriormente. Aproximadamente la misma cantidad de tetracloruro de carbono se usó como reactivo diluyente como en el ejemplo 1. El tetracloruro de carbono neto y la producción de tetracloroetano fueron 157,75 y 73,80 gramos por hora, respectivamente, para un total de 231,55 gramos por hora de los productos deseados. Un total de 1,36 gramos por hora de (hexaclorobutadieno+hexaclorobenceno) fueron producidos en este ejemplo.

Ejemplo 4

En el ejemplo 4, la alimentación fue aproximadamente 31,2 por ciento en peso de 1,2-dicloropropano se reemplazó con la mezcla de pesados finales descrita anteriormente. Aproximadamente la misma cantidad de tetracloruro de carbono que se utilizó en el ejemplo 1 se usó como reactivo diluyente. La tasa de alimentación de cloro se aumentó respecto a los ejemplos 2 y 3 para ilustrar una manera de aumentar la producción de tetracloruro de carbono respecto al tetracloroetano. El tetracloruro de carbono neto y la producción de tetracloroetano fueron 165,20 y 55,34 gramos por hora, respectivamente, para un total de 222,54 gramos por hora de los productos deseados. Un total de 1,02 gramos por hora de (hexaclorobutadieno+hexaclorobenceno) fueron producidos en este ejemplo.

76
25

Se detectó en el producto líquido condensado de cualquier ejemplo 1,1,1,3,3,3-hexacloropropario o 1,1,1,3,3,5,5,5-octacloropentano que no reaccionaron a un nivel de detección de 1ppm en peso.

Obviamente, se pueden hacer muchas modificaciones sin apartarse del espíritu básico de la presente invención. De esta manera, se apreciará por aquellos versados en el arte que dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, la invención puede ser practicada de otra manera diferente de la que aquí se describe específicamente.

Tabla 1				
Ejemplo #	1	2	3	4
% en peso, pesados finales en PDC alimentado	0	4,9	14.3	31,2
Tasas de alimentación				
Cl ₂ g/hr	361.62	345.54	328.24	361.62
PDC g/hr	82,56	78,68	68.50	55.79

26 27

CCl₄ g/hr	100,09	100,59	96.82	96.16
Pesados finales g/hr	0.00	4.05	11.40	25.27
Total	544.27	528.86	504.96	538.84
Efluente				
g/hr Cl₂	30.71	29.48	31.05	84.10
g/hr HCl	165.12	149.70	140.52	131.21
g/hr CCl₄	243.98	254.79	254.57	261.35
g/hr tetracloroetano	100.79	90.67	73.80	57.34
g/hr hexacloroetano	2.43	2.84	3.65	3.81
g/hr hexaclorobutadieno	1.02	1.14	1.02	0.78
g/hr hexaclorobenceno	0.23	0.24	0.34	0.25
Total	544.27	528.86	504.96	538.84
g/hr Neto CCl₄	143.88	154.20	157.75	165.20
g/hr Neto Tetracloroetano	100.79	90.67	73.80	57.34
g/hr (hexaclorobutadieno+hexaclorobenceno)	1.25	1.38	1.36	1.02

REIVINDICACIONES

1-Un método para recuperar mucho del valor de carbono y cloro de los pesados finales y otros subproductos indeseados formados durante la producción de alcanos policlorados C_3 o más altos por la reacción de tetracloruro de carbono y una olefina o una olefina clorada, la mejora comprende la etapa de primero separar los pesados finales y cualquier otra impureza clorohidro-carbonadas de punto de ebullición más alto o más bajo de la mayoría del producto deseado, y someter los pesados finales separados y las impurezas con ellos a un proceso de cloración exhaustiva a alta temperatura para producir tetracloruro carbono, tetracloroetano, y cantidades menores de subproductos de hexaclorobutadieno y hexaclorobenceno.

2- El método de la reivindicación 1 donde la cloración exhaustiva a alta temperatura se conduce entre 500 y 700 °C .

3- El método de la reivindicación 2 donde la presión durante la cloración exhaustiva está entre la atmosférica y 100 psig.

4- El método de la reivindicación 3 donde el proceso durante la cloración exhaustiva se lleva a cabo a cerca de 600°C y cerca de 30 psig.

5- El método de la reivindicación 1 donde la producción de alcanos policlorados C_3 o más altos es por adición catalítica de tetracloruro de carbono a una olefina u olefina clorada.

6- El método de la reivindicación 5 donde la olefina es eteno.

7- El método de la reivindicación 5 donde la olefina clorada es un miembro del grupo consistente de cloroetileno, dicloroetileno, tricloroetileno y tetracloroetileno.

8- El método de la reivindicación 1 donde el proceso de cloración exhaustiva a alta temperatura para producir tetracloruro de carbono y tetracloroeteno y cantidades menores de subproductos hexaclorobutadieno y hexaclorobenceno bien sea catalítico o no catalítico.

9- El método de la reivindicación 1 donde el tetracloruro de carbono se purifica por destilación y retorna al reactor como material de alimentación para producción adicional de alcanos policlorados C₃ o más altos deseados.

10- El método de la reivindicación 1 donde los pesados finales del proceso para producir hidrocarburos policlorados C₃ o más altos contienen una porción sustancial de hidrocarburos policlorados C₃ o más altos deseados debido a ineficiencias en las etapas de purificación y sometidos a cloración exhaustiva a alta temperatura sin esfuerzo adicional para remover el remanente de hidrocarburos policlorados C₃ o más altos deseados.

11- El método de la reivindicación 1 donde los pesados finales del proceso para producir hidrocarburos policlorados C_3 o más altos se someten a la cloración exhaustiva a alta temperatura solos, o mezclados con otros materiales de alimentación hidrocarburos o clorohidrocarburos.

12- El método de la reivindicación 11 donde los pesados finales son mezclados con otros hidrocarburos o clorohidrocarburos C_1 a C_3 , para minimizar los subproductos que no se desean en la etapa de cloración exhaustiva.

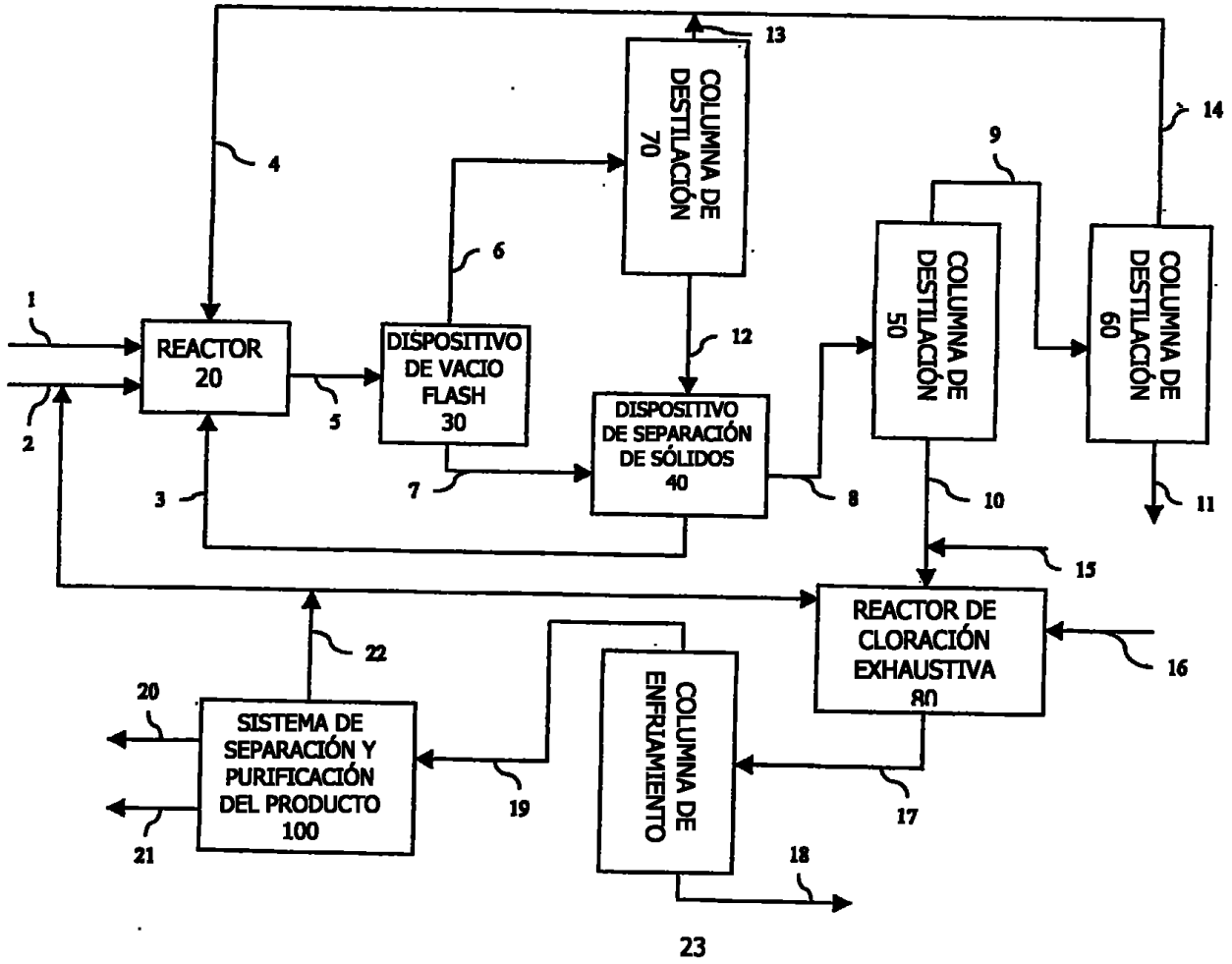
13- El método de la reivindicación 1 donde otros hidrocarburos o hidrocarburos clorados se adicionan a los pesados finales que contienen los cloro-compuestos no deseados.

14- El proceso de la reivindicación 1 donde el proceso se maximiza para producir tetracloruro de carbono.

15 - El proceso de la reivindicación 1 donde el tetracloruro de carbono además se purifica.

16- El proceso de la reivindicación 1 donde el tetracloruro de carbono se retorna al reactor para además reaccionar con la olefina o con la olefina clorada.

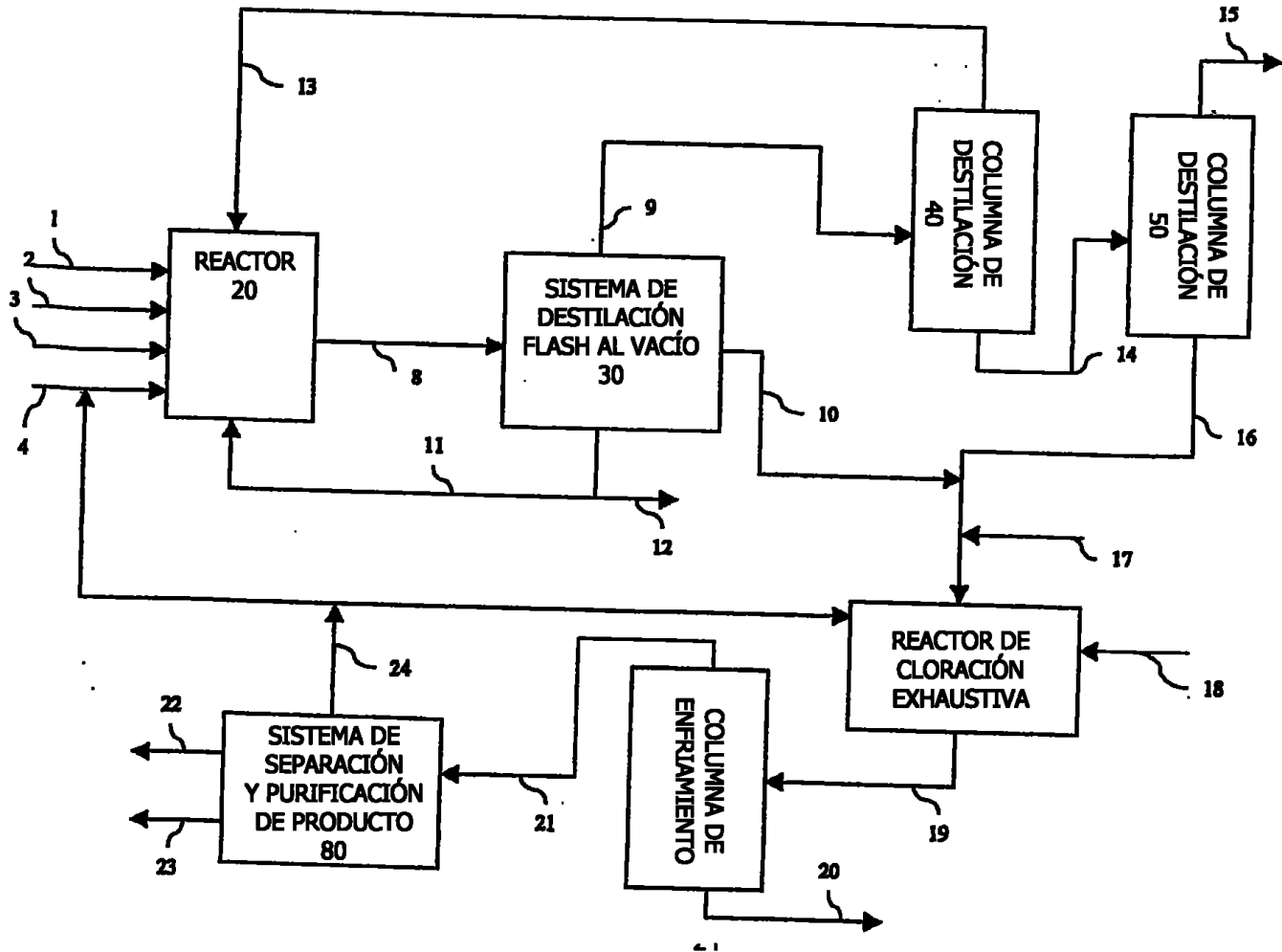
PROCESO DE 1,1,1,3,3,3-HEXACLOROPROPANO



1/2

21

PROCESO DE 1,1,1,3,3-PENTACLOROPROPANO



22

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
24 March 2005 (24.03.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/026082 A2

(51) International Patent Classification⁷: C07C
(21) International Application Number: PCT/US2004/028298
(22) International Filing Date: 31 August 2004 (31.08.2004)
(25) Filing Language: English
(26) Publication Language: English
(30) Priority Data: 10/657,895 9 September 2003 (09.09.2003) US
(71) Applicant: VULCAN CHEMICALS A BUSINESS GROUP OF VULCAN MATERIALS COMPANY [US/US]; 1300 Urban Center Drive, Birmingham, AL 35242 (US).

(72) Inventor: KLAUSMEYER, Rodney, L.; 1315 South Hydraulic, Wichita, KS 67211 (US).
(74) Agent: GAMSON, Robert, M.; Armstrong, Kratz, Quintos, Hanson & Brooks, LLP, 502 Washington Avenue, Suite 220, Towson, MD 21204 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

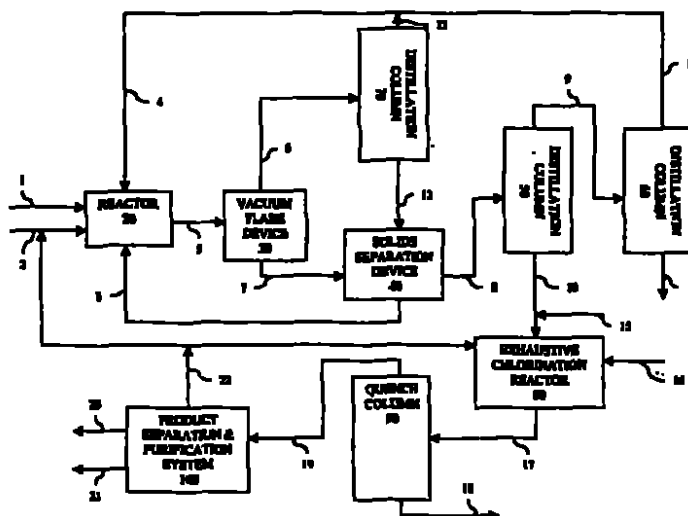
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: METHOD FOR REUSING HEAVY END BY-PRODUCTS IN THE MANUFACTURE OF POLYCHLORINATED ALKANES

1,1,1,1-TETRACHLOROETHYLENE PROCESS



(57) Abstract: A method for recovering much of the carbon and chlorine value in the heavy ends and other undesired by-products formed during the production of a C₃ or higher polychlorinated alkane through the reaction of carbon tetrachloride with an olefine or chlorinated olefine, the improvement comprising the step of first separating the heavy ends and any other higher or lower boiling chlorohydrocarbon impurities from most of the desired product, and subjecting the separated heavy ends and impurities therewith to a high temperature exhaustive chlorination to produce carbon tetrachloride, tetrachloroethene, and minor amounts of hexachlorobutadiene and hexachlorobenzene by-products.

WO 2005/026082 A2

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 04254-PA-PCT	FOR FURTHER ACTION	see Form PCT/ISA-720 as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. PCT/US04/28298	International filing date (day/month/year) 31 August 2004 (31.08.2004)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 09 September 2003 (09.09.2003)
Applicant VULCAN CHEMICALS		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.



It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the Report

- a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.



The international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).



- b. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box No. II)

3. ☐ Unity of invention is lacking (See Box No. III)

4. With regard to the title,



the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,



the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

- a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____



as suggested by the applicant.



as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.



as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.



- b. none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US04/28298

38
34

Box No. 1 Nucleotide and/or amino acid sequence(s) (Continuation of item 1.b of the first sheet)

1. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, the international search was carried out on the basis of

a. type of material

☐

a sequence listing

☐

table(s) related to the sequence listing

b. format of material

☐

in written format

☐

in computer readable form

c. time of filing/furnishing

☐

contained in the international application as filed

☐

filed together with the international application in computer readable form

☐

furnished subsequently to this Authority for the purposes of search

2. ☐

In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

3. Additional comments:

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US04/28298

36
35

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a):

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US04/28298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : C07C 17/02, 17/04, 17/093, 17/35

US CL : 570/216, 231, 234, 238, 246, 251, 252, 255, 261, 262

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)

U.S. : 570/216, 231, 234, 238, 246, 251, 252, 255, 261, 262

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)
STN; East

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,569,799 A (LEVY et al.) 29 October 1996 (29.10.1996), entire Patent.	1-16
A	5,149,892 A (FEATHERS et al.) 22 September 1992 (22.09.1992), entire Patent.	1-16
A	US 5,198,000 A (GRASSO et al.) 30 March 1993 (30.03.1993), entire Patent.	1-16

☐ 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

"B" another application or patent published on or after the international filing date

"I" 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 documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application for which is undertaken 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 combinations being relevant to a person skilled in the art

"Z"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2005 (21.03.2005)

Date of mailing of the international search report

17 MAY 2005

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US

Commissioner for Patents

P.O. Box 1430

Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

Elvis O. Price

Telephone No. 703 308-1235

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:
ROBERT M. GAMSON
ARMSTRONG, KRATZ, QUINTOS, HANSON & BROOKS,
LLP
502 WASHINGTON AVENUE, SUITE 220
TOWSON, MD 21204

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) **17 MAY 2005**

Applicant's or agent's file reference

04254-PA-PCT

FOR FURTHER ACTION

See paragraph 2 below

International application No.

PCT/US04/28298

International filing date (day/month/year)

31 August 2004 (31.08.2004)

Priority date (day/month/year)

09 September 2003 (09.09.2003)

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

IPC(7): C07C 17/02, 17/04, 17/093, 17/35 and US Cl.: 570/216, 231, 234, 238, 246, 251, 252, 255, 261, 262

Applicant

VULCAN CHEMICALS

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1(b)(ii) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/US

Mall Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

Elvis O. Price

Telephone No. 703 308-1235

Form PCT/ISA/237 (cover sheet) (January 2004)

38
37

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US04/2829X

39
30

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)).

2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:

a. type of material

☐ a sequence listing

☐ table(s) related to the sequence listing

b. format of material

☐ in written format

☐ in computer readable form

c. time of filing/furnishing

☐ contained in international application as filed.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating therein has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

4. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US04/25298

40
39

Box No. V Reasoned statement under Rule 43 *bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

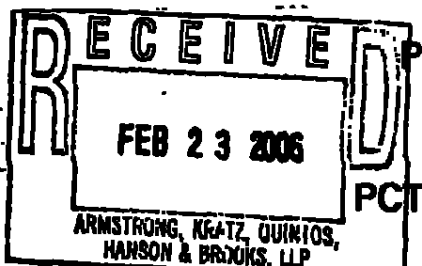
1. Statement

Novelty (N)	Claims 1-16	YES
	Claims NONE	NO
Inventive step (IS)	Claims 1-16	YES
	Claims NONE	NO
Industrial applicability (IA)	Claims 1-16	YES
	Claims NONE	NO

2. Citations and explanations:

Claims 1-16 meet the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest generating carbon tetrachloride, tetrachloroethene, and minor amounts of hexachlorobutadiene and hexachlorobenzene by high temperature exhaustive chlorination of heavy ends and impurities.

Claims 1-16 meet the criteria set out in PCT Article 33(4), and thus have industrial applicability because the subject matter claimed can be made or used in industry.



PATENT COOPERATION TREATY

AT
40

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

GAMSON, Robert, M.
Armstrong, Kratz, Quintos, Hanson
& Brooks, LLP
502 Washington Avenue
Suite 220
Towson, MD 21204
United States of America

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year) 15 February 2006 (15.02.2006)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 04254-PA-PCT	
International application No. PCT/US2004/028298	International filing date (day/month/year) 31 August 2004 (31.08.2004)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

VULCAN CHEMICALS A BUSINESS GROUP
OF VULCAN MATERIALS COMPANY
1200 Urban Center Drive
Birmingham, AL 35242
United States of America

State of Nationality

US

State of Residence

US

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BASIC CHEMICALS COMPANY, LLC
6005 LBJ Freeway
Dallas, TX 75244
United States of America

State of Nationality

US

State of Residence

US

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

Please confirm the nationality and residence of the new applicant as US.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 7090

Authorized officer

Juan CRUZ

Telephone No. (41-22) 338 8238



2

Fecha:

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
24 March 2005 (24.03.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/026082 A2

(51) International Patent Classification⁷: C07C
(21) International Application Number: PCT/US2004/028298
(22) International Filing Date: 31 August 2004 (31.08.2004)
(25) Filing Language: English
(26) Publication Language: English
(30) Priority Data: 10/657,895 9 September 2003 (09.09.2003) US

(71) Applicant: VULCAN CHEMICALS A BUSINESS
GROUP OF VULCAN MATERIALS COMPANY
[US/US]; 1200 Urban Center Drive, Birmingham, AL
35242 (US).

(72) Inventor: KLAUSMEYER, Rodney, L.; 1315 South Hy-
draulic, Wichita, KS 67211 (US).

(74) Agent: GAMSON, Robert, M.; Armstrong, Kratz, Quin-
tos, Hanson & Brooks, L.L.P., 502 Washington Avenue, Suite
220, Towson, MD 21204 (US).

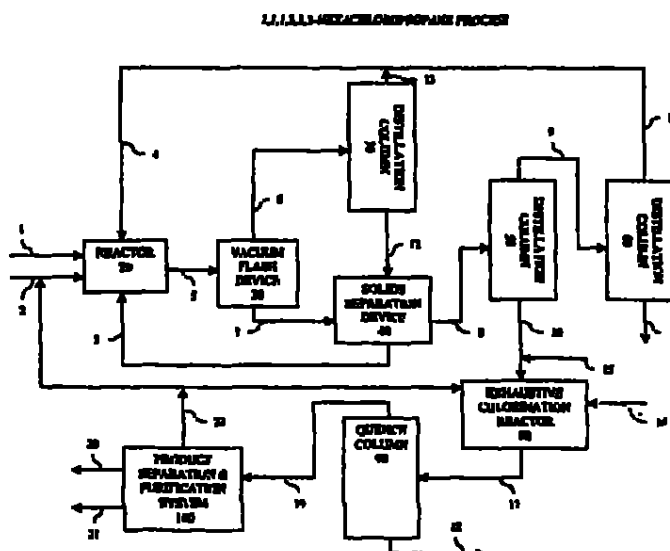
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: METHOD FOR REUSING HEAVY END BY-PRODUCTS IN THE MANUFACTURE OF POLYCHLORINATED
ALKANES



(57) Abstract: A method for recovering much of the carbon and chlorine value in the heavy ends and other undesired by-products formed during the production of a C₃ or higher polychlorinated alkane through the reaction of carbon tetrachloride with an olefine or chlorinated olefine, the improvement comprising the step of first separating the heavy ends and any other higher or lower boiling chlorohydrocarbon impurities from most of the desired product, and subjecting the separated heavy ends and impurities therewith to a high temperature exhaustive chlorination to produce carbon tetrachloride, tetrachloroethene, and minor amounts of hexachlorohu-
tadiene and hexachlorobenzene by-products.

WO 2005/ 26082 A2

46
43

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
ESCOBAR URIBE JIMENA
Apoderado(a) y/o Representante de
BASIC CHEMICALS COMPANY, LLC

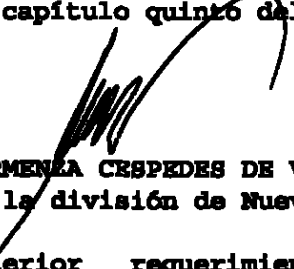
REFERENCIA	Radicación No.	6 20920
	Solicitud internacional	US2004/028298
	Fecha inicio fase nacional	10/04/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	4614

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMEN CRESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 28 ABR. 2006
adpall