

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-285754- -00000-0000

Fecha: 2013-12-05 14:25:57
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 55 56

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO PROCESO PARA LA PRODUCCION DE PROPENOS CLORADOS Y/O
FLUORADOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE DOW AGROSCIENCES LLC

DOMICILIO INDIANAPOLIS, INDIANA, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C., _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

radicación



No. 13-285754- -00000-0000

Fecha: 2013-12-05 14:25:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 56

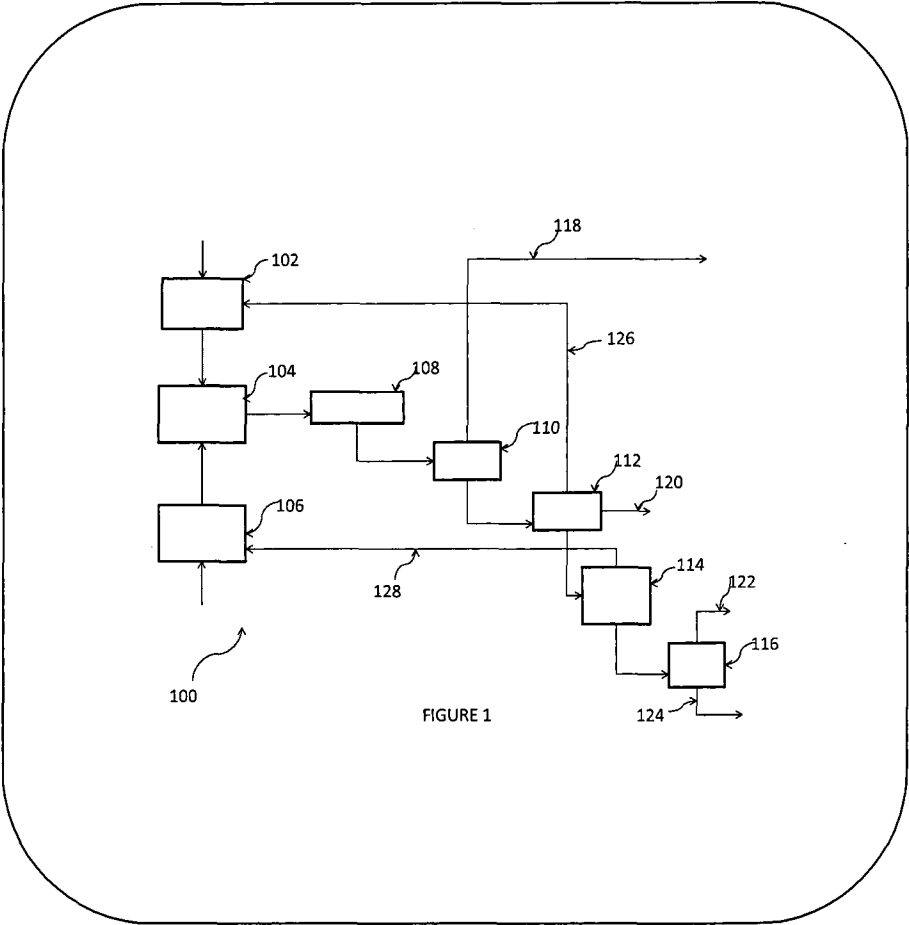
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención	☐ Patente de Modelo de Utilidad
		☒ Capítulo I	☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
	Solicitud Internacional No.	PCT/US2012/039906	Fecha 2012/05/30
	Publicación Internacional No.	WO 2012/170239	Fecha 2012/12/13
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN		
	PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE PROPENOS CLORADOS Y/O FLUORADOS		
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
	C07C 017/020, C07C 017/026		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
	APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL	NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
	DOW AGROSCIENCES LLC		
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
	DIRECCIÓN	9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América	No. TELÉFONO 3 47 36 11
	CIUDAD	Indianapolis	CORREO ELECTRÓNICO clientes@cavelier.com
	DEPARTAMENTO/ESTADO	Indiana	NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN
	PAÍS DE RESIDENCIA	Estados Unidos de América	Estado de Delaware, Estados Unidos de América
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
	APELLIDOS	NOMBRES	NACIONALIDAD
	1. HIRSEKORN	Kurt Frederick	Estadounidense
	2. TIRTOWIDJOJO	Max Markus	Estadounidense
	3. KRUPER	William J. Jr.	Estadounidense
	4. CHAKRABORTY	Debashis	Hindú
	DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:		
8	DATOS INVENTOR (ES)		
	PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD DIRECCIÓN
	1. Estados Unidos de América	Michigan	Midland 5631 Bloomfield Court, Midland, Michigan 48642, Estados Unidos de América
	2. Estados Unidos de América	Texas	Lake Jackson 110 Rosewood, Lake Jackson, Texas 77566, Estados Unidos de América
	3. Estados Unidos de América	Michigan	Sanford 230 Barden Road, Sanford, Michigan 48657, Estados Unidos de América
	4. Estados Unidos de América	Texas	Lake Jackson 109 Northwood Drive, Lake Jackson, Texas 77566, Estados Unidos de América
	OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S) INVENTOR(ES)		
	☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.		

9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO				
APELLIDOS De Páez		NOMBRES Luz Clemencia		IDENTIFICACIÓN C.C . 35.456.344 T.P . 23.555	
DIRECCIÓN Carrera 4ª No. 72-35		No. TELÉFONO 3 47 36 11		CORREO ELECTRÓNICO cavelier@cavelier.com	
CIUDAD BOGOTA		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL			
PAÍS COLOMBIA					
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO				
(33) PAÍS DE ORIGEN U.S.A.		CÓDIGO PAÍS US		(31) NÚMERO 61/494,455	(32) FECHA (AAAA/MM/DD) 2011/06/08
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS				
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>					
☐ SI ☐ NO					
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.					
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES				
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>					
☐ SI ☐ NO					
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.					
13	REDUCCIÓN DE TASAS				
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>					
☐ SI ☐ NO					
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.					
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐					
Universidades públicas o privadas ☐					
Entidades sin ánimo de lucro ☐					
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos					
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO				
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.					
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO		No. 13-125249		Fecha: 2013/12/04
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL				
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)					
Nombre del Firmante LUZ CLEMENCIA DE PAEZ			Firma <i>Luz Clemencia De Páez</i> 72423555		
C.C 35.456.344 de Usaquén			Tarjeta Profesional 23.555		

17 ANEXOS	
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: <u>22</u> 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: <u>22</u> 3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: <u>1</u> 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☒ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital. ☒ Forma PCT/IB/306. Notificación correspondiente a la inscripción del señor Kurt Frederick HIRSEKORN como inventor. ☒ Forma PCT/IB/306. Notificación correspondiente a la inscripción del cambio de nombre del inventor William J. Jr. KRUPER.	Documentación Jurídica 9. ☒ Poder de DOW AGROSCIENCES LLC 10. ☒ Documento que legalmente prueba la cesión de los cuatro (4) inventores al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$500.000. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.

FIGURA CARACTERISTICA



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

**(19) World Intellectual Property
Organization**
International Bureau



(10) International Publication Number

WO 2012/170239 A1

(51) International Patent Classification:
C07C 17/26 (2006.01) *C07C 17/20* (2006.01)

(74) Agent: JORDAHL, Kimberly S.; PO Box 517, Willernie, Minnesota 55090 (US).

(21) International Application Number: PCT/US2012/039906

(22) International Filing Date: 30 May 2012 (30.05.2012)

(25) Filing Language: English

(26) **Publication Language:** English

(30) Priority Data:
61/494,455 8 June 2011 (08.06.2011) US

(71) **Applicants (for all designated States except US): DOW AGROSCIENCES, LLC** [US/US]; 9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268 (US). **HIRSEKORN, Kurt Frederick** [US/US]; 5631 Bloomfield Court, Midland, Michigan 48642 (US).

(72) Inventors; and

(75) **Inventors/Applicants (for US only): TIRTOWDDJOJO, Max Markus** [US/US]; 110 Rosewood, Lake Jackson, Texas 77566 (US). **KRUPER, William J.** [US/US]; 230 Barden Road, Sanford, Michigan 48657 (US). **CHAKRABORTY, Debashis** [IN/US]; 109 Northwood Drive, Lake Jackson, Texas 77566 (US).

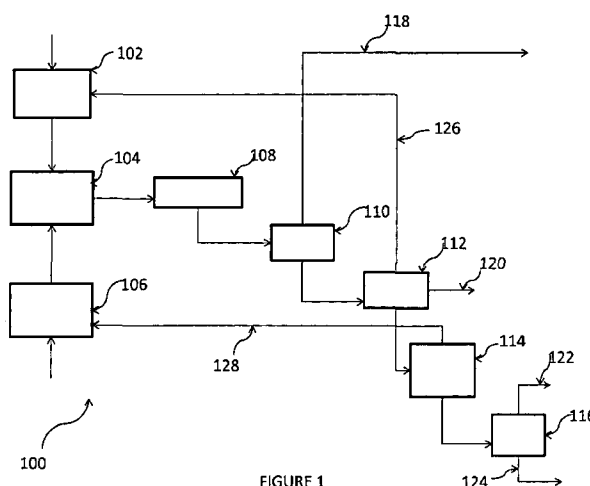
(81) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,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

(84) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CHLORINATED AND/OR FLUORINATED PROPENES



(57) Abstract: Processes for the production of chlorinated and/or fluonated propenes provide good product yield with advantageous impurity profiles in the crude product. Advantageously, the processes may be conducted at lower temperatures than 600°C, or less than 500°C, so that energy savings are provided, and/or at higher pressures so that high throughputs may also be realized. The use of catalysts or initiators may provide additional enhancements to conversion rates and selectivity, as may adjustments to the molar ratio of the reactants.

WO 2012/170239 A1

PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE PROPENOS CLORADOS Y/O FLUORADOS

CAMPO

[0001] La presente invención se refiere a procesos para la producción de propenos clorados y/o fluorados.

ARTE PREVIO

[0002] Los propenos clorados y/o fluorados son conocidos por ser útiles como monómeros en la fabricación de plásticos y resinas y también pueden usarse como intermediarios químicos en la fabricación de, por ejemplo, hidrofluoroolefinas. Muchos de estos compuestos también son conocidos por ser útiles como nematocidas e insecticidas, y de hecho, este puede ser su uso más predominante.

[0003] La disponibilidad comercial de estos compuestos puede ser indeseablemente limitada por los procesos típicamente utilizados en su fabricación. Por ejemplo, los propenos clorados y/o fluorados se han hecho reaccionar con oxígeno y en la presencia de un catalizador y a altas temperaturas para producir propenos clorados. Los propenos clorados y/o fluorados deseados también se han obtenido dehidroclorando tricloropropenos en la presencia de oxígeno o reaccionando dicloropropenos con cloro y/o cloruro de alilo y/o cloropropenos para proporcionar el propeno clorado deseado. Sin embargo, todos estos procesos son procesos de varios pasos complicados, y muchos de ellos requieren el uso de catalizadores y por lo tanto, la eliminación de uno o más catalizadores del producto.

[0004] El proceso en el que más comúnmente se confía para la producción de un propeno clorado ejemplar, 1,3-dicloropropeno, es en realidad un proceso para la producción de cloruros de alilo. En dichos procesos, la cloración térmica del propeno proporciona alrededor de 70-85% de selectividad al cloruro de alilo y 15-30% a los subproductos diclorados. A su vez, hasta aproximadamente el 50% de los subproductos pueden comprender típicamente alrededor de 50% de 1,3-dicloropropeno, con el restante que consiste en otros propenos clorados, 1,2-dicloropropano, seis olefinas de carbono y otros seis compuestos de carbono clorados.

[0005] Aunque este proceso constituye una gran mayoría de la producción de 1,3-dicloropropeno, al menos es subóptima porque vincula la producción de 1,3-dicloropropeno a la tasa de producción y demanda de cloruro de alilo. También se puede encontrar el proceso convencional desatendido cuando el producto final es deseablemente un único isómero en lugar de una mezcla racémica. El isómero *cis* de 1,3- dicloropropeno se conoce, por ejemplo, por ser el doble de activo que un nematocida como el isómero *trans*. Sin embargo, mientras que el isómero *cis* es ligeramente más volátil que el isómero *trans*, y por lo tanto debe separarse mediante destilación fraccionada, se ha encontrado que tanto esta destilación como cualquier isomerización posterior del isómero *trans* se dificultan enormemente por la presencia de una pequeña proporción de seis olefinas de carbono que hierven muy cerca de la temperatura de ebullición de la fracción de propeno diclorado.

[0006] Aunque se han desarrollado procesos simplificados de un solo paso para la fabricación de propenos clorados y/o fluorados, estos procesos pueden tener una aplicabilidad comercial limitada debido a su rendimiento limitado. Ya sean de varios o de un solo paso, muchos de los procesos de fabricación convencionales para la producción de propenos clorados y/o fluorados puede típicamente resultar en la formación de grandes cantidades de subproductos de reacción que deben luego separarse del producto y deshacerse, normalmente a un gran costo, limitando aún más su potencial comercial.

[0007] Por lo tanto, sería deseable proporcionar procesos mejorados para la producción de propenos clorados y/o fluorados. Más particularmente, dichos procesos proporcionarían una mejora sobre el actual estado del arte si pudieran desligarse de la fabricación de productos en los que ellos se producen como subproductos, o como una porción de una mezcla de subproductos de la cual es difícil su separación. El ahorro de costos y/o mejoras en la selectividad de la reacción también proporcionarán ventaja comercial y serán apreciadas por el arte.

BREVE DESCRIPCIÓN

[0008] La presente invención proporciona procesos eficientes para la producción de propenos clorados y/o fluorados. Ventajosamente, los procesos son procesos de un solo paso, por lo tanto proporcionan ahorro de costos en tiempo, operación

y capital sobre procesos de varios pasos convencionales para la producción de propenos clorados. Además, los presentes procesos proporcionan una mezcla de reacción de la cual se pueden separar o purificar más fácilmente lo(s) propeno(s) clorado(s) y/o fluorado(s) para proporcionar el producto final deseado que en procesos convencionales, y así, se puede observar el ahorro de costos adicionales.

[0009] Más específicamente, los procesos comprenden hacer reaccionar un dicloroetileno o un clorofluoroetileno con un metano, clorometano, fluorometano, clorofluorometano para proporcionar el propeno clorado o fluorado. El dicloroetileno o el clorofluoroetileno tiene la fórmula $\text{CHCl}=\text{CHX}$, en donde X es Cl o F, mientras que el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano puede tener deseablemente la fórmula $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$, en donde a es 0-3. El propeno clorado o fluorado puede tener, en algunas formas de realización, la fórmula $\text{CHX}=\text{CH}-\text{CH}_{(3-a)}\text{X}_a$, en donde a es 0-3.

[0010] En una forma de realización, el dicloroetileno o el clorofluoroetileno comprende *cis/trans*-1,2-dicloroetileno y el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano comprende cloruro de metilo. En tales formas de realización, al igual que en otras, el propeno clorado o fluorado puede comprender deseablemente *cis/trans* 1,3-dicloropropeno.

[0011] El presente proceso proporciona un producto crudo más fácilmente refinado que el de los procesos convencionales. Esto significa, que mientras que un proceso convencional para la producción de *cis*-1,3-dicloropropeno, la producción de cloruro de alilo, produce *cis*-1,3-dicloropropeno como un subproducto en una mezcla que comprende además propenos clorados, 1,2-dicloropropano, seis olefinas de carbono y otros seis compuestos de carbono clorados, el presente proceso proporciona un producto crudo que comprende *cis/trans*-1,3-dicloropropeno al igual que los subproductos principales tricloropentadieno y tricloroheptadieno. Como resultado, el dicloropropeno deseado puede separarse usando cloración y/o una destilación simple.

[0012] Deseablemente, los procesos se realizarán a presiones ambientales o mayores, o a una presión de al menos 200 psig, o al menos 250 psig. La temperatura de los procesos puede ser ventajosamente más baja que aquellas que se utilizan en procesos convencionales, por ejemplo, la temperatura puede ser

menor que 600 °C, o menos de 500°C, o menos de 400°C. En algunas formas de realización, pueden utilizarse diluyentes para reducir la temperatura dentro del reactor y, si el mismo se desea, puede escogerse de entre unos diluyentes inertes, $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$, HCl, o combinaciones de éstos.

[0013] Los catalizadores pueden utilizarse en el proceso, y en aquellas formas de realización en donde éstos se deseen, los iniciadores de radicales libres, como aquellos que comprenden cloro, por ejemplo, tetracloruro de carbono, hexacloroetano, benzotricloruro, hexacloroacetona, cloro, o combinaciones de éstos pueden utilizarse. La relación de $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ para $\text{CHCl}=\text{CHX}$ puede ser ventajosamente mayor que 1.0. Las combinaciones de una o más de presión elevada, bajas temperaturas, el uso de un catalizador, y la relación de $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ para $\text{CHCl}=\text{CHX}$ pueden utilizarse para proporcionar mejoras adicionales a la tasa de conversión, selectividad y/o ahorro de costos proporcionados por el proceso.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0014] La FIG. 1 muestra un diagrama esquemático de un proceso de acuerdo a una forma de realización.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0015] La presente descripción proporciona ciertas definiciones y métodos para definir mejor la presente invención y guiar a aquellos versados en la materia en la práctica de la presente invención. La disposición, o falta de disposición, de una definición para un término o frase en particular no pretende insinuar ninguna importancia en particular, o la ausencia de la misma. Más bien, y a menos que se indique lo contrario, los términos deben entenderse de acuerdo al uso convencional por aquellos versados en la materia.

[0016] Los términos “primero”, “segundo” y similares, como se usan en la presente no denotan ningún orden, cantidad, o importancia, sino que más bien se utilizan para distinguir un elemento de otro. También, los términos “un” y “unos” no denotan una limitación de cantidad, sino que más bien denotan la presencia de al menos uno de los elementos referenciados, y los términos “delantera”, “posterior”, “inferior” y/o “superior”, a menos que se indique lo contrario, se usan simplemente

13

para comodidad de la descripción, y no están limitados a una posición u orientación espacial específica.

[0017] Si se revelan los rangos, los límites de todos los rangos dirigidos al mismo componente o propiedad son inclusivos y combinables independientemente (por ejemplo, los rangos de “hasta 25 wt.%, o, más específicamente, 5 wt.% hasta 20 wt.%”, incluye los límites y todos los valores intermedios de los rangos de “5 wt.% hasta 25 wt.%”, etc). Como se usa en el presente documento, el porcentaje (%) de conversión quiere indicar cambio en el flujo molar o flujo másico del reactivo en un reactor en relación al flujo entrante, mientras que el porcentaje (%) de selectividad significa el cambio en la tasa de flujo molar del producto en un reactor en relación al cambio de la tasa de flujo molar de un reactivo.

[0018] La referencia a “una forma de realización” o “unas formas de realización”, a lo largo de la descripción, significa que una función, estructura, o característica particular descrita en relación con una forma de realización se incluye en, al menos, una forma de realización. Por lo tanto, la aparición de las frases “en una forma de realización” o “en unas formas de realización” en varias partes a lo largo de la descripción no necesariamente se refiere a la misma forma de realización. Además, las funciones, estructuras, o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más formas de realización.

[0019] Además, “M1” puede usarse como una abreviatura para el cloruro de metilo, “M2” puede usarse como una abreviatura para cloruro de metileno, “M3” puede usarse como una abreviatura para cloroformo, y “M4” puede usarse como una abreviatura para tetracloruro de carbono. De igual forma, “DCE” puede usarse como una abreviatura para 1,2-dicloroetileno, “DCP” puede usarse como una abreviatura para 1,3-dicloropropeno, “DCHDE” puede usarse como una abreviatura para dicloroexadieno, “TCPDE” puede usarse como una abreviatura para tricloropentadieno y “TCHTE” puede usarse como una abreviatura para tricloroheptatrieno.

[0020] A lo largo de la descripción, la fórmula $\text{CHCl}=\text{CHX}$ en donde X es Cl o F indica el cloroetileno o clorofluoroetileno, como sea el caso, mientras que la fórmula $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$, en donde a es 0-3 y cada X es independientemente Cl o F, puede usarse para indicar el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano. Finalmente, la fórmula $\text{CHX}=\text{CH}-\text{CH}_{(3-a)}\text{X}_a$, en donde a es 0-3 y

10

cada X es independientemente Cl o F respectivamente, indica el(los) propeno(s) clorado(s) y/o fluorado(s).

[0021] La presente invención proporciona procesos eficientes para la producción de propenos clorados y/o fluorados. Los presentes procesos comprenden solo un paso, la reacción de un dicloroetileno o un clorofluoroetileno con un metano, clorometano, fluorometano, o clorofluorometano, por lo tanto, proporcionando ahorros significativos en tiempo y materiales comparado con procesos convencionales. Adicionalmente, los presentes procesos pueden realizarse a bajas temperaturas que en procesos convencionales, por lo tanto proporcionando ahorro en costos, mientras que también proporcionan rendimientos aceptables comercialmente que no se alcanzan mediante procesos convencionales de alta temperatura.

[0022] Además, los presentes procesos proporcionan este buen rendimiento del producto mientras que también proporcionan bajo, por ejemplo menos de 20%, o incluso menos del 10% del rendimiento de los residuos/subproductos. El uso de catalizadores puede proporcionar mejoras adicionales, por ejemplo, a las tasas de conversión y selectividad al igual que la optimización de la relación molar de los reactivos.

[0023] En formas de realización adicionales, una o más condiciones de reacción de los procesos de un solo paso pueden optimizarse, con el fin de proporcionar aún más ventajas, por ejemplo, mejoras en selectividad, conversión o producción de subproductos de reacción. En ciertas formas de realización, se optimizan múltiples condiciones de reacción e incluso se pueden ver mejoras adicionales en selectividad, conversión y producción de los subproductos de reacción producidos.

[0024] Debido a dichas mejoras, el proceso de un solo paso de la presente invención puede proporcionar tasas de conversión del metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano de al menos 2%, o 5%, o 10%, o hasta 15%, o en algunos casos, incluso de hasta 20% o más, sin reducir sustancialmente la selectividad del propeno clorado y/o fluorado. Se pueden ver tasas de conversión de dicloroetileno o clorofluoroetileno de al menos 5%, o al menos 10%, o al menos 15%, o incluso hasta 20% o mejores. También se pueden proporcionar concentraciones de impurezas, tales como impurezas redox, de menos de 5 por ciento en moles, menos de 2 por ciento en moles, y en algunas formas de

H
12

realización, incluso menos de 0.5 por ciento en moles. Los presentes procesos también proporcionan sorprendentemente selectividades al propeno clorado y/o fluorado de al menos 50%, o hasta 60%, hasta 70%, hasta 80% cuando la conversión de cloroetileno o clorofluoroetileno es 30% o menos, o hasta 95% cuando la conversión de cloroetileno o clorofluoroetileno es 20% o menos.

[0025] El dicloroetileno o clorofluoroetileno utilizado en los presentes procesos tiene deseablemente la fórmula $\text{CHCl}=\text{CHX}$ en donde X es Cl o F. Los dicloroetenos o clorofluoroetenos adecuados comprenden al menos dos átomos de hidrógeno. Dicloroetenos o clorofluoroetenos ejemplares que pueden utilizarse en el presente proceso por lo tanto incluyen *cis/trans*-dicloroetileno y *cis/trans*-1-dicloro-2-fluoroetileno, o combinaciones de éstos.

[0026] El metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano utilizado en los presentes procesos tienen deseablemente la fórmula $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$, en donde a es 0-3 y cada X es independientemente Cl o F. Clorometanos, fluorometanos y clorofluorometanos adecuados comprenden al menos un átomo de hidrógeno. Por lo tanto, metanos, clorometanos, fluorometanos y clorometanos adecuados incluyen metano, fluoruro de metilo, cloruro de metilo, fluoruro de metileno, cloruro de metileno, difluoruro de metilo, trifluoruro de metilo, clorometano, diclorometano, triclorometano, fluorometano, difluorometano, trifluorometano, cloroformo, clorodifluorometano, diclorofluorometano, clorofluorometano o combinaciones de éstos.

[0027] Los presentes procesos pueden usarse ventajosamente para producir propenos clorados y/o fluorados en un solo paso. En algunas formas de realización, los propenos clorados y/o fluorados que pueden producirse de acuerdo al presente proceso incluyen aquellos que tienen la fórmula $\text{CHX}=\text{CH}-\text{CH}_{(3-a)}\text{X}_a$ en donde a es 0-3. Ejemplos de esto incluye, por ejemplo, *cis/trans*-1-cloropropenos, *cis/trans*-1-fluoropropenos, *cis/trans*-1,3-dicloropropenos, *cis/trans*-1-cloro,3-fluoropropenos, *cis/trans*-3-cloro,1-fluoropropenos, *cis/trans*-1,3-difluoropropenos, *cis/trans*-1,3,3-tricloropropenos, *cis/trans*-1,3-dicloro,3-fluoropropenos, *cis/trans*-1-cloro,3,3-difluoropropenos, *cis/trans*-3,3-dicloro,1-fluoropropenos, *cis/trans*-,3-cloro, 1,3-difluoropropenos, *cis/trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropenos, *cis/trans*-1,3,3-dicloro,3-fluoropropenos, *cis/trans*-1,3-dicloro,3,3-difluoropropenos, *cis/trans*-1-cloro,3,3,3-trifluoropropenos, *cis/trans*-3,3,3-tricloro,1-fluoropropenos, *cis/trans*-3,3-dicloro,1,3-difluoropropenos, *cis/trans*-

12
B

3-cloro,1,3,3-trifluoropropenos, *cis/trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropenos.

[0028] Por ejemplo, en algunas formas de realización en donde el cloroetileno comprende *cis/trans*-dicloroetileno, el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano puede comprender cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, metano, fluoruro de metilo, difluoruro de metilo, trifluoruro de metilo, clorofluorometano, clorodifluorometano, y/o diclorofluorometano y el propeno clorado y/o fluorado puede comprender *cis/trans*-1,3-dicloropropenos, *cis/trans*-1,3,3-tricloropropenos, *cis/trans*-1,3,3,3-tetracloropropenos, *cis/trans*-cloropropenos, *cis/trans*-1-cloro,3-fluoropropenos, *cis/trans*-1-cloro,3,3-difluoropropenos, *cis/trans*-1-cloro-3,3,3-trifluoropropenos, *cis/trans*-1,3-dicloro,3-fluoropropenos, *cis/trans*-1,3-dicloro,3,3-difluoropropenos y/o *cis/trans*-1,3,3-tricloro,3-fluoropropenos, respectivamente.

[0029] En otras formas de realización en donde el dicloroetileno o clorofluoroetileno comprende 1-cloro-2-fluoroetileno, el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano, puede comprender metano, clorometano, diclorometano, triclorometano, fluorometano, difluorometano, trifluorometano, clorofluorometano, diclorofluorometano, y/o clorodifluorometano y el propeno clorado y/o fluorado puede comprender *cis/trans*-1-fluoropropenos, *cis/trans*-3-clor,1-fluoropropenos, *cis/trans*-3,3-dicloro,1-fluoropropenos, *cis/trans*-3,3,3-tricloro,1-fluoropropenos, *cis/trans*-1,3-difluoropropenos, *cis/trans*-1,3,3-trifluoropropenos, *cis/trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropenos, *cis/trans*-3-cloro,1,3-difluoropropenos, *cis/trans*-3,3-dicloro,1-fluoropropenos, y/o *cis/trans*-3-cloro,1,3,3-trifluoropropenos, respectivamente.

[0030] Las condiciones de reacción del proceso de un solo paso que pueden optimizarse incluyen cualquier condición de reacción convenientemente ajustada, por ejemplo, que pueda ajustarse mediante la utilización de equipo y/o materiales ya presentes en la huella de fabricación, o que puedan obtenerse a un costo de los recursos bajo. Ejemplos de dichas condiciones pueden incluir, más no están limitados a, ajustes a temperatura, presión, tasas de flujo, relaciones molares de reactivos, uso de catalizadores o iniciadores, etc.

[0031] En una forma de realización, la presión de reacción se optimiza ventajosamente, y puede proporcionar selectividades mejoradas de propenos clorados y/o fluorados, que aquellas realizadas a presiones ambientales o

presiones más bajas. Más específicamente, se esperan mejoras para al menos la selectividad del propeno clorado y/o fluorado a presiones de más de 0 psig, o mayores que 20 psig, o mayores que 35 psig, con un aumento esperado de la mejora con el aumento de la presión, hasta 200 psig, o hasta 300 psig, o hasta 400 psig, o incluso hasta 500 psig y más. La optimización de al menos la presión de la reacción de esta forma se estima que proporcione selectividad de propeno clorado y/o fluorado de al menos 60%, o hasta 70%, o hasta 80%, o en algunas formas de realización, hasta 95%. En otras formas de realización, los presentes procesos pueden realizarse a una presión ambiental.

[0032] También puede optimizarse la temperatura de la reacción, y se esperan resultados sorprendentes al bajar la temperatura, en particular cuando se hace en combinación con la optimización de la presión. Esto es, que aunque los procesos convencionales suelen requerir temperaturas de al menos 550°C, el presente proceso puede realizarse a menos de 600°C, o menos de 500°C, o menos de 450°C, o menos de 400°C, mientras que todavía proporciona mejoras a las conversiones de reactivo, selectividad del producto y la reducción del costo de capital asociado con el uso del reactor.

[0033] También se puede optimizar la relación molar de los reactivos. Mientras que puede usarse una relación 1:1 de $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ a $\text{CHCl}=\text{CHX}$ o una relación más baja, la provisión de un exceso estequiométrico de $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ puede proporcionar mejoras al presente proceso. Más particularmente, puede utilizarse cualquier relación molar de $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a / \text{CHCl}=\text{CHX}$ en el que $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ se presente en exceso y se espera que resulte en mejoras para el proceso, bien sea en la forma de aumentos a la conversión o selectividad, o disminuciones en la producción de impurezas. Las relaciones molares superiores a 1:1, o mayores que 1.5, o mayores que 2, o incluso mayores que 3:1, pueden proporcionar al menos mejoras incrementales a los productos deseados para la selectividad. Como con las mejoras a la temperatura, cualquier ajuste a la relación molar puede proporcionar efectos sinérgicos, pero al menos mejoras combinatorias, cuando se utilizan conjuntamente con aumentos en la presión de reacción.

[0034] Los catalizadores o iniciadores también pueden utilizarse para mejorar el presente proceso. Sorprendentemente, la utilización de los mismos, en particular conjuntamente con cualquiera de las otras optimizaciones de condición, no resulta en un aumento en la producción de impurezas redox mediante el proceso, pero

proporciona selectividades al propeno clorado y/o fluorado de al menos 60%, o hasta 70%, o hasta 80%, o, en algunas formas de realización, hasta 90%, o incluso mayores.

[0035] Cualquier catalizador o iniciador capaz de al menos marginalmente mejorar la selectividad del proceso inventivo para que el propeno clorado y/o fluorado pueda utilizarse por sí solo o en una combinación con otros. Los catalizadores/iniciadores capaces de hacerlo se cree que incluyen aquellos capaces de eliminar el hidrógeno del metano, clorometanos, fluorometanos o clorofluorometanos para producir el radical correspondiente. Por ejemplo, en el caso del cloruro de metilo, los catalizadores/iniciadores son capaces de eliminar el hidrógeno del cloruro de metilo para formar un radical clorometilo, por ejemplo, $\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$. Dichos iniciadores de radicales libres son bien conocidos para las personas versadas en la materia y han sido revisados, por ejemplo, en "Aspects of Some Initiation and Propagation Processes", Bamford, Clement H. Univ. Liverpool, Liverpool, RU., *Pure and Applied Chemistry*, (1967), 15(3-4), 333-48 y Sheppard, C. S.; Mageli, O. L. "Peroxides and Peroxy Compounds, Organic", Kirk-Othmer Encicl. Quim. Tecnol., 3ra Ed. (1982), 17, 27-90.

[0036] Tales catalizadores pueden comprender típicamente uno o más grupos de cloro o peróxido y/o exhibir movilidad/actividad de la fase del reactor. Como se usa en el presente documento, la frase "movilidad/actividad de la fase del reactor" significa que una cantidad sustancial del catalizador o iniciador está disponible para generar radicales libres o energía suficiente que pueda iniciar y propagar la rotación efectiva del producto, propeno clorado y/o fluorado, dentro de las limitaciones de diseño del reactor.

[0037] En general, el catalizador/iniciador debe tener suficiente energía de disociación homolítica de modo que el máximo teórico de radicales libres se genere a partir de un iniciador dado bajo la temperatura/tiempo de residencia del proceso. Es especialmente útil utilizar iniciadores de radicales libres en concentraciones en donde se impida la cloración por radicales libres de radicales incipientes debido a baja concentración o reactividad. Los diperoxidos ofrecen una ventaja de no poder propagar procesos competitivos (por ejemplo, la cloración por radicales libres de cloruro de metileno a cloroformo y tetracloruro de carbono).

[0038] Los ejemplos de catalizadores/iniciadores adecuados que comprenden cloro incluyen, más no están limitados a, tetracloruro de carbono, hexacloroacetona, cloro, cloroformo, hexacloroetano, fosgeno, cloruro de tionilo, cloruro de sulfurilo, triclorometilbenceno, aquellos que comprenden grupos funcionales alquilarilo perclorado, o hipocloritos orgánicos e inorgánicos, incluyendo ácido hipocloroso, y t-butilhipoclorito, metil hipoclorito, aminas cloradas (cloramina) y amidas cloradas o sulfonamidas como cloroamina-T[®], y similares. También se pueden utilizar combinaciones de cualquiera de éstos.

[0039] El tetracloruro de carbono (CCl₄) y el gas de cloro (Cl₂) son solamente dos ejemplos de catalizadores/iniciadores que están comercialmente disponibles y fácilmente integrados al presente proceso, y su uso puede preferirse en formas de realización en donde se desea el uso de un catalizador o iniciador.

[0040] Los ejemplos de catalizadores/iniciadores adecuados que comprenden uno o más grupos peróxido incluyen peróxido de hidrógeno, ácido hipocloroso, peróxidos alifáticos y aromáticos o hidroperóxidos, incluyendo peróxido de di-t-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de cumilo y similares.

[0041] Adicionalmente, los iniciadores bis-azo pueden tener utilidad en afectar la adición de CH_(4-a)X_a a CHCl=CHX bajo las condiciones de esta invención.

[0042] Cualquiera que sea el catalizador o iniciador deseado, aquellas personas versadas en la materia son muy conscientes de los métodos para determinar la concentración adecuada y el método de introducción de las mismas. Por ejemplo, muchos catalizadores/iniciadores se introducen típicamente en la zona del reactor como un suministro separado, o en solución con otros reactivos, por ejemplo, CHCl=CHX, que pueden evaporarse antes de la zona de reacción. También pueden introducirse iniciadores con un punto de ebullición bajo con diluyentes gaseosos inertes tales como N₂.

[0043] La cantidad utilizada de cualquier catalizador o iniciador dependerá del catalizador/iniciador particular escogido al igual que de las otras condiciones de reacción. Hablando en términos generales, en aquellas formas de realización de la invención en donde se desea la utilización de un catalizador/iniciador, se debe usar suficiente catalizador/iniciador para proporcionar alguna mejora a las condiciones del proceso de reacción (por ejemplo, una reducción en la

16
17

temperatura requerida) o productos realizados, sin que sea demasiado como para proporcionar algún beneficio adicional, aunque sólo sea por razones de practicidad económica. Para fines de ilustración solamente, entonces, se espera que en aquellas formas de realización en donde se utilice deseablemente un catalizador o iniciador que comprende tetracloruro de carbono, aquellas concentraciones útiles de las mismas oscilarán entre 5 ppm hasta 200000 ppm, o desde 10 ppm hasta 100000ppm, o desde 20 ppm hasta 50000 ppm, incluidos todos los subintervalos entre los mismos.

[0044] El proceso puede mejorarse aún más sometiendo el proceso o zona del reactor a pulso de láser o fuentes de luz UV/visible continua a una longitud de onda adecuada para inducir fotólisis del catalizador/iniciador de radical, como lo enseña Breslow, R. en *Organic Reaction Mechanisms* W.A. Benjamin Pub, Nueva York p 223-224. Las longitudes de onda desde 300 nm hasta 700 nm de la fuente de luz son suficientes para disociar iniciadores de radicales disponibles comercialmente. Dichas fuentes de luz incluyen, por ejemplo, lámparas de descarga Hanovia UV, lámparas solares o incluso rayos de láser pulsado de longitud de onda o energía apropiada que se configuran para irradiar la cámara del reactor. Alaternativamente, los radicales de clorometilo pueden generarse a partir de descarga de microondas en una fuente de alimentación de bromoclorometano introducida en el reactor como lo enseña Bailleux et al., en *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2005, vol. 229, pp. 140-144.

[0045] Como se mencionó anteriormente, la presente invención proporciona procesos económicos para la producción de propenos clorados y/o fluorados, por ejemplo, en donde se optimizan una o más de las condiciones de reacción. En ciertas formas de realización preferidas, un iniciador puede utilizarse en conjunto con una baja temperatura y presión aumentada para proporcionar un proceso que resulte en una corriente de producto con una menor cantidad de impurezas. Por ejemplo, el uso de tetracloruro de carbono como un iniciador en cantidades tan bajas como 6%, se espera que proporcione conversiones de dicloroetileno mayores a 15% a temperaturas de 420°C y presiones de 260 psig.

[0046] Al ponerse en funcionamiento a temperaturas más bajas que 600°C, o menores a 500°C, no solamente se proporciona ahorro de costos del proceso, sino que los costos de capital más bajos se asocian al uso del reactor. Y sin embargo, en estas formas de realización de la invención, se pueden observar las

conversiones $\text{CHCl}=\text{CHX}$ de al menos 5%, o al menos 10%, o al menos 15%, o incluso hasta 20% o incluso mayores, junto con conversiones $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ de al menos 2%, o 5%, o 10%, o hasta 20%, o en algunos casos, incluso hasta 40% o mayores y selectividades de propeno clorado y/o fluorado de al menos 50%, o hasta 60%, hasta 70%, o hasta 80% cuando la conversión $\text{CHCl}=\text{CHX}$ es 30% o menos, o incluso hasta 95% cuando la conversión $\text{CHCl}=\text{CHX}$ es 20% o menos.

[0047] Sorprendentemente, las condiciones de la fase gaseosa descritas en el presente documento para la producción de propenos clorados y/o fluorados a partir de la reacción del metano, clorometanos, fluorometanos, o clorofluorometanos que tienen la fórmula $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ en donde a es desde 0-3 y el cloroetileno o clorofluoroetilenos que tienen la fórmula $\text{CHCl}=\text{CHX}$ en donde X es Cl o F muestran una regioselectividad preferida para el *cis*-1,3-dicloropropeno para el *trans* correspondiente por 10% o la relación molar de *cis/trans* de 1.1.

[0048] El presente proceso puede realizarse en cualquier reactor adecuado. Deseablemente, el reactor a utilizar será uno en donde las condiciones de reacción se alteren rápida y fácilmente si se desea, y también, que puedan funcionar sin daño o contaminación en las condiciones seleccionadas. Estos se espera que incluyan armazones casi isotérmicos y reactores multitubulares cuando se pueda alcanzar la temperatura deseada por medio de la utilización de un campo de transferencia de calor.

[0049] También pueden usarse reactores cilíndricos adiabáticos o reactores tubulares, y si se usan pueden tener cualquier relación de aspecto de la longitud/diámetro deseada siempre y cuando sea posible el precalentamiento a la temperatura de reacción deseada. Si se utiliza un reactor adiabático, se puede utilizar una relación más grande de $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a / \text{CHCl}=\text{CHX}$, por ejemplo, 1.3 o mayores, o un diluyente adecuado, como diluyentes inertes o $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$, con el fin de limitar el aumento de la temperatura adiabática, por ejemplo, a un aumento de la temperatura de menos de 50°C , preferiblemente un aumento de la temperatura solo desde 10°C hasta 20°C . Alternativamente, también pueden usarse una serie de reactores adiabáticos con al menos un intercooler operativamente dispuesto en relación con los mismos para obtener la conversión total deseada mientras se mantiene el aumento de temperatura deseado dentro de cada reactor.

[0050] Una forma de realización del proceso previsto se muestra en la Figura 1. Más particularmente, como se muestra en la Figura 1, el proceso 100 utiliza evaporadores 102 y 106, reactor 104, tambor de enfriamiento 108, y columnas de separación 110, 112, 114 y 116. Durante la operación del proceso 100, el metano, clorometano, fluorometanos o clorofluorometano se evapora y/o se calienta en el evaporador 102, mientras que el dicloroetileno o clorofluoroetilenos y cualquier catalizador/iniciador deseado se evapora y/o calienta en el evaporador 106. Después de evaporar los reactantes y el iniciador y precalentarlos a la temperatura deseada, los reactantes se introducen en el reactor 104 para alcanzar una conversión deseada y selectividad para DCP.

[0051] La mezcla de reacción se enfría entonces en el tambor de enfriamiento 108, para detener la reacción y obtener un producto. El producto crudo se introduce entonces en la primera columna de separación 110 para recuperar HCl anhidro en la corriente de destilado 118. Luego, la corriente de fondo de la primera columna de separación 110 se introduce en una segunda columna de separación 112 para purificar $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ sin reaccionar en la corriente de destilado 126. La corriente de destilado 126 entonces se recicla para el reactor 104 luego de haberse mezclado con la composición fresca $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ en el evaporador 102.

[0052] Los subproductos del hervidor medio, por ejemplo, subproductos con puntos de ebullición entre $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ y $\text{CHCl}=\text{CHX}$, pueden purgarse por extracción lateral 120 a partir de la segunda columna de separación 112 o como una purga desde la corriente de destilado 126. La corriente de fondo de la segunda columna de separación 112 luego se introduce a la tercera columna de separación 114, donde el $\text{CHCl}=\text{CHX}$ sin reaccionar se lleva hacia el destilado mediante la línea 128 para reciclarse en el reactor 104 después de mezclarse con el $\text{CHCl}=\text{CHX}$ fresco introducido en el evaporador 106. Alternativamente, los subproductos de caldera media también pueden purgarse a partir de la catenaria 128.

[0053] El DCP crudo que sale del fondo de la tercera columna de separación 114 se purifica de nuevo de subproductos pesados como corriente de destilado 122 en la última columna de separación 116. Alternativamente, antes de introducir el DCP crudo en la columna de separación 116, algunos de los subproductos pesados identificados en el crudo como pentadieno y heptatrieno clorados pueden clorarse una vez más para mejorar aún más la pureza del DCP en el destilado de la columna final 122.

16
20

[0054] *Ejemplo 1*

[0055] Materiales. El cloruro de metilo (M1) se compró en Airgas. La hexacloroacetona (HCA) y el tetracloruro de carbono (M4) se utilizaron como se recibieron de Aldrich. El 1,2-dicloroetileno (DCE) se compró en Aldrich (98% de pureza) como una mezcla de isómeros (85% *trans*, 15% *cis*) y se almacenó bajo nitrógeno en todo momento. El 1,3-dicloropropeno (DCP) se compró en Aldrich (98% de pureza) como una mezcla de isómeros (53% *cis*, 47% *trans*).

[0056] Un reactor que tiene un tubo de reactor con un O.D. de 0.75 pulgadas está construido en material Hastelloy-C para permitir altas temperaturas (>450 °C) y presiones (400 psig) además de su resistencia a la corrosión por HCl. La pared exterior de la zona de reacción (10 pulgadas de largo, volumen de 49.5 cc) se calienta mediante calentadores de banda controlados por termopares. Los gases reactantes, a una relación de la mezcla de M1/DCE de 1 a 4, se usan a temperaturas desde 350°C hasta 420°C y presión desde 260 hasta 400 psig y se mezclan o precalientan antes de entrar a la zona de reacción, que está a una temperatura de desde 230°C hasta 240°C.

[0057] Debajo de la zona de reacción se instala un tambor de separación vapor-líquido (1 galón) a temperatura ambiente para recolectar el condensado del efluente del reactor. Después de la purga de nitrógeno, HCl y luces, las muestras del producto de reacción se recolectan para análisis.

[0058] Después de cada puesta en funcionamiento, el tubo del reactor se limpia para remover depósitos de coque. Para puestas en funcionamiento en las que el total de producción de coque debe cuantificarse, el coque se recolecta y se pesa. Para evaluar la cantidad de coque suspendido dentro de una muestra del producto de reacción, todos los volátiles se remueven mediante baja temperatura, destilación a presión reducida seguido del secado de sólidos durante la noche en un horno de vacío.

[0059] La muestra del producto de reacción se aplica ligeramente con aire para remover la mayor cantidad de cualquier residuo de M1 o HCl. Las porciones de las soluciones, usualmente de color oscuro, se filtran (0.1 µm membrana PTFE) para remover partículas de coque suspendidas en la muestra. La muestra filtrada luego se analiza con un Agilent 6890 GC equipado con una torre de muestreo

automatizada y un detector de conductividad térmica (TCD). Los detalles del método se dan a continuación.

[0060] Columna: J&W Scientific DB-5 (Cat. 122-5032) 30 m x 0.25 mm (película de 0.25 μ m)

[0061] Temperaturas: Columna 40°C hasta 250°C (2 min) a 10°/min

[0062] Inyector: 250°C

[0063] Detector: 275°C

[0064] Flujos: Flujo – 1.0 ml/min (He)-flujo constante

[0065] Separación: 100:1

[0066] Detector: TCD

[0067] Para los siguientes componentes son posibles los análisis precisos wt.% mediante calibraciones multipunto con estándares conocidos: M2, M3, M4, DCE, DCP y HCA. A todos los otros productos de reacción, generalmente más pesados que DCP, se les asigna el mismo factor de respuesta que al DCP dado que muchos no están disponibles para calibración. Se usa la espectroscopía ^1H NMR para confirmar la identidad de los isómeros de DCP que trabajan bajo el supuesto de que los isómeros *trans* deben poseer una constante de acoplamiento $J_{\text{H-H}}$ ($\text{CHCl}=\text{CH-}$) más alta que la del *cis*. El análisis de DCP en CH_2Cl_2 produjo un $J_{\text{H-H}}$ de ~15 Hz para el isómero *trans* y un $J_{\text{H-H}}$ de ~7 Hz para el isómero *cis*. Los isómeros *cis* y *trans* de DCE se asignan dentro del método GC que se basa en los puntos de ebullición conocidos, 60°C y 48°C respectivamente.

[0068] Los análisis GC/MS de la mezcla de reacción en crudo identifica los isómeros *cis* y *trans* de 1,3-dicloropropeno como los principales productos, junto con pequeñas cantidades de compuestos C5, C6 y C7. Las asignaciones para el número de equivalentes DCE y M1 dentro de cada producto se enumeran en la Tabla 1 a continuación, junto con los tiempos de retención GC.

224

[0069] Tabla 1.

Tiempo de retención (min)	Compuesto ^a	Equiv. DCE en el producto	Equiv. MI en el producto
2.20	CH ₃ Cl (M1)	-	1
2.51	CH ₂ Cl ₂ (M2)	-	1
2.60	<i>cis</i> -CHCl=CHCl (DCE)	1	-
2.82	<i>trans</i> -CHCl=CHCl (DCE)	1	-
2.90	CHCl ₃ (M3)	-	-
3.20	CCl ₄ (M4)	-	-
3.95	<i>cis</i> -CHCl=CH-CH ₂ Cl (DCP)	1	1
4.24	<i>trans</i> -CHCl=CH-CH ₂ Cl (DCP)	1	1
5.38	CHCl=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ Cl (DCHDE)	2	2
8.26	CCl=CH-CHCl-CH=CHCl (TCPDE)	2	1
8.97	CCl=CH-CHCl-CH=CHCl (TCPDE)	2	1
13.66	C ₇ H ₅ Cl ₆ (TCHTE)	3	1
^a Cuando figure, los regioisómeros se determinan mediante NMR.			

[0070] Al recolectar las muestras del producto de reacción, coque crudo líquido y sólido, están disponibles evaluaciones de conversión/selectividad mediante los siguientes cálculos. Ecuaciones 1.1 y 1.2 arrojaron porcentaje de conversión DCE y selectividad a DCP respectivamente, con base en el análisis GC de las muestras del producto de reacción usando las asignaciones equivalentes DCE enumeradas en la Tabla 9.

$$Conv_{liq}^{DCE} = \frac{\sum (\%mol \text{ DCE producto derivado}) * (\# \text{ equiv. DCE en el producto})}{(\sum (\%mol \text{ DCE producto derivado}) * (\# \text{ equiv. DCE en el producto})) + \%mol \text{ DCE}} \quad (1.1)$$

$$Select_{liq}^{DCE} = \frac{(\%mol \text{ DCP})}{(\sum (\%mol \text{ DCE producto derivado}) * (\# \text{ equiv. DCE en el producto}))} \quad (1.2)$$

[0071] La cuantificación del coque producido a partir de puestas en funcionamiento seleccionadas permite el cálculo de conversión de DCE a coque de acuerdo a la ecuación 1.3; un peso molecular de 24 gramos por mol de DCE consumida se estima para el material de coque. Sumando los resultados de las ecuaciones 1.1 y 1.3 se produce una conversión total DCE (ecuación 1.4).

$$Conv_{coque}^{DCE} = \frac{\text{g de coque producido}}{\text{g de DCE introducido}} * \frac{MW \text{ DCE}}{24} \quad (1.3)$$

$$Conv_{Total}^{DCE} = Conv_{liq}^{DCE} + Conv_{coque}^{DCE} \quad (1.4)$$

[0072] La selectividad de la conversión DCE a coque se obtiene entonces mediante el porcentaje de DCE convertido a coque en relación a la conversión total de DCE (ecuación 1.5). La selectividad total de DCE se calculó como la cantidad de DCE convertida a DCE en relación a la conversión total (ecuación 1.6).

$$Select_{coque}^{DCE} = \frac{Conv_{coque}^{DCE}}{Conv_{Total}^{DCE}} \quad (1.5)$$

$$Select_{Total}^{DCE} = \frac{Conv_{liq}^{DCE} * Select_{liq}^{DCE}}{Conv_{Total}^{DCE}} \quad (1.6)$$

[0073] La inspección de los datos enumerados en la tabla 2 revela una alta selectividad para DCP, mayor a 97%, sobre la base del análisis de los productos fase líquida. Como se señala en la Tabla 1 anterior, no se ve evidencia de productos derivada de una segunda adición de M1 (por ejemplo, 1,4-dicloro-2-buteno), incluso para puestas en funcionamiento con una alta proporción de M1:DCE. Más bien, los subproductos de reacción principales son tricloropentadieno y tricloroheptatrieno.

[0074] Mientras que la selectividad para DCP es bastante alta con base en el análisis GC de las muestras de los productos de reacción, la inclusión de formación de coque disminuye drásticamente la selectividad total de DCE. Por ejemplo, la selectividad en fase líquida para DCP en la puesta en funcionamiento 4 (Tabla 2) es 97.95 a 6.9% conversión de DCE. Sin embargo la cuantificación del coque que se forma en el transcurso de 80 g DCE suministrado sugiere que el 2 %mol de DCE se convierta a coque (22.9% selectividad), produciendo una selectividad total DCP de 75.5% a 9.0% de conversión DCE.

[0075] Tabla 2

Condiciones				Fracciones molares de alimentación						Análisis							
Puesta en funcionamiento	Temp	Pres	GHSV	X	X	X	X	X	Mi:	DCE	DCP	Coque	DCEE	DCP	Trans:	Cis :	
#	(C)	(psig)	(hr ⁻¹)	N2	M1	DCE	HCA	M4	DCE	Conv. <i>(liq.)^a</i>	Select. <i>(liq.)^b</i>	Select.	Conv. (total)	Select. (total)	Cis DCE Crudo	Trans DCP Crudo	
1	420	260	1150	-	0.52	0.48	0.002	-	1.06	14.2%	92.5%	-	-	-	2.3	1.1	
2	350	400	911	-	0.52	0.48	0.002	-	1.06	4.2%	97.7%	-	-	-	4.4	1.1	
3	380	260	883	-	0.50	0.50	0.002	-	1.02	5.9%	98.5%	-	-	-	3.6	1.1	
4	380	400	871	-	0.51	0.49	0.002	-	1.05	6.9%	97.9%	22.9%	9.0%	75.5%	3.3	1.1	
5	380	400	848	-	0.68	0.31	0.001	-	2.20	7.7%	97.6%	-	-	-	3.7	1.1	
6	380	400	864	-	0.80	0.20	0.001	-	4.05	9.0%	98.7%	8.8%	9.9%	90.0%	4.5	1.1	
7	380	400	879	0.37	0.33	0.30	0.002	-	1.08	6.5%	97.2%	8.9%	7.2%	88.5%	2.9	1.1	
8	380	400	866	-	0.50	0.48	-	0.02	1.05	4.9%	98.6%	-	-	-	3.7	1.1	
9	400	400	880	-	0.50	0.47	-	0.02	1.06	7.5%	96.7%	-	-	-	2.7	1.1	
10	380	400	867	-	0.51	0.49	-	-	1.05	4.3%	99.3%	-	-	-	3.8	1.1	
11	400	400	873	-	0.51	0.49	-	-	1.04	7.3%	97.9%	-	-	-	3.1	1.1	
															DCE de Aldrich	5.9	-
															DCP de Aldrich	-	1.1

^a Con base en el análisis GC de líquido crudo usando la ecuación 1.1. ^b Con base en el análisis GC de líquido crudo usando la ecuación 1.2.

25
26

[0076] Tabla 3

Puesta en función. #	Temp (C)	Pres (psig)	GHSV (hr ⁻¹)	X N2	X DCP	DCP Conv. (liq.)	Select. para DCE (liq.)	Select. para TCPDE (liq.)	Select. para TCHTE (liq.)	DCP Conv. a Coque	DCP Conv. (total)	DCP Select. a Coque	Cis : Trans DCP Crudo
12	400	400	342	95.6	4.4	1.1%	49.8%	34.6%	15.6%	6.9%	8.0%	86.2%	1.7

[0077] Como se muestra en la Tabla 2, se observa un ~17% de incremento en conversión de DCE cuando la presión de reacción alcanza desde 260 psig (Puesta en funcionamiento 3) hasta 400 psig (Puesta en funcionamiento 4) a una velocidad de flujo constante y composición de alimentación. Y, varias puestas en funcionamiento comparativas (puesta en funcionamiento 1/puesta en funcionamiento 3, puesta en funcionamiento 2/puesta en funcionamiento 4, puesta en funcionamiento 8/puesta en funcionamiento 9, puesta en funcionamiento 10/puesta en funcionamiento 11) demuestran un incremento en la conversión DCE (análisis fase líquida) en la medida en que se aumenta la temperatura de reacción.

[0078] La duplicación de la relación de alimentación de M1:DCE (puesta en funcionamiento 4/puesta en funcionamiento 6) reduce significativamente la selectividad del coque, ~9% (puesta en funcionamiento 6) en relación a ~23% (puesta en funcionamiento 4), incluso a una mayor conversión DCE. Mientras que la reacción del radical DCP con M1 puede ser parcialmente responsable por el incremento en selectividad, el uso de nitrógeno (puesta en funcionamiento 7) como un diluyente (37% de la alimentación total) con la relación N1:DCE estándar de 1:1 también lleva a una disminución significativa en la selectividad del coque (~9%) comparado con una puesta en funcionamiento sin diluir (23% de selectividad de coque).

[0079] Como se muestra en la Tabla 3, (puesta en funcionamiento 12), una alimentación de 4.4 %mol de DCP en nitrógeno, diseñado para simular las concentraciones típicas de salida durante la producción de DCP a partir de M1 y DCE, pasa a través del reactor a 400 °C y 400 psig. Mientras que los análisis de las muestras de producto de reacción (~50% 12DCE, ~35% TCPDE, y ~ 15% TCHTE) sugieren una conversión DCP de 1.1%, el coque que se recoge (1.3 g de coque) de la puesta en funcionamiento (87.8 g de alimentación de DCP) sugiere una conversión total DCP de 8% con un 86% de selectividad para el coque.

[0080] Estos ejemplos muestran que la producción de 1,3-dicloropropeno (DCP) a partir de 1,2-dicloroetileno (DCE) y cloruro de metilo (M1) es un proceso

26/29

alternativo viable para la producción de DCP como un subproducto de la producción de cloruro de alilo. Más específicamente, estos ejemplos muestran que las condiciones de reacción que incluyen temperaturas desde 390°C hasta 420°C y presiones desde 200 psig hasta 400 psig con <5%mol de nivel de iniciador M4 son comercialmente viables. Estos ejemplos muestran además que la alta temperatura, la presión, la relación M1/DCE y el nivel de iniciador son beneficiosos para incrementar la productividad del reactor y que la alta selectividad (por ejemplo, mayor a 90%) puede alcanzarse con alta conversión de DCE.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de un solo paso para la producción de propenos clorados y/o fluorados que comprende: la reacción de i) un dicloroetileno o un clorofluoroetileno que tiene la fórmula $\text{CHCl}=\text{CHX}$ en donde X es Cl o F; y ii) un metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano que tiene la fórmula $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$, en donde a es 0-3, para proporcionar al menos un propeno clorado y/o fluorado.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el propeno clorado y/o fluorado tiene la fórmula $\text{CHX}=\text{CH}-\text{CH}_{(3-a)}\text{X}_a$ en donde a es 0-3.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el proceso se lleva a cabo a una temperatura menor a 600°C .
4. El proceso de la reivindicación 3, en el que el proceso se lleva a cabo a una temperatura menor a 500°C .
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el proceso se lleva a cabo a una presión ambiente o mayor.
6. El proceso de la reivindicación 5, en el que el proceso se lleva a cabo a una presión mayor a 200 psig.
7. El proceso de la reivindicación 1, en el que la reacción se lleva a cabo en la presencia de uno o más catalizador(es) y/o iniciador(es).
8. El proceso de la reivindicación 7, en el que el iniciador comprende tetracloruro de carbono, cloro, hexacloroetano, benzotricloruro, hexacloroacetona, o combinaciones de los mismos.
9. El proceso de la reivindicación 1, en el que el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano y el cloroetileno o clorofluoroetileno se proporcionan en una relación de $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a / \text{CHCl}=\text{CHX}$ mayor que o igual a 1.0.
10. El proceso de la reivindicación 9, en el que el reactor hace un mayor uso de un diluyente para reducir la temperatura dentro del reactor, en donde el diluyente comprende un diluyente inerte, $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$, HCl, o combinaciones de los mismos.
11. El proceso de la reivindicación 1, en el que el propeno clorado y/o fluorado comprende *cis/trans* 1,3-dicloropropeno.

12. El proceso de la reivindicación 11, en el que el dicloroetileno o clorofluoroetileno comprende *cis/trans* 1,2-dicloroetileno y el metano, clorometano, fluorometano o clorofluorometano comprende cloruro de metilo.

13. El proceso de la reivindicación 12, en el que el cloruro de metilo y/o 1,2-dicloroetileno se genera para su uso en el proceso.

14. El proceso de la reivindicación 4, en el que la presión es mayor a 15 psia y el proceso se lleva a cabo en la presencia de un catalizador/iniciador, y la relación molar de $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ / $\text{CHCl}=\text{CHX}$ es mayor a 1.0.

15. El proceso de la reivindicación 1, en el que el $\text{CHCl}=\text{CHX}$ y/o $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ se reciclan dentro del proceso.

16. El proceso de la reivindicación 15, donde los subproductos con puntos de ebullición entre $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ y $\text{CHCl}=\text{CHX}$ se eliminan del proceso mediante purga o destilación previo al reciclaje de $\text{CH}_{(4-a)}\text{X}_a$ y $\text{CHCl}=\text{CHX}$.

17. Un proceso de un solo paso para la producción de propenos clorados que comprende: la reacción de i) un dicloroetileno que tiene la fórmula $\text{CHCl}=\text{CHCl}$; y ii) un metano o clorometano que tiene la fórmula $\text{CH}_{(4-a)}\text{Cl}_a$, en donde *a* es 0-3, para proporcionar al menos un propeno clorado.

18. El proceso de la reivindicación 17, en el que el propeno clorado tiene la fórmula $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_{(3-a)}\text{Cl}_a$ en donde *a* es 0-3.

19. El proceso de la reivindicación 17, en el que el proceso se lleva a cabo a una temperatura de menos de 600°C.

20. El proceso de la reivindicación 17, en el que el proceso se lleva a cabo a una presión de más de 200 psig.

21. El proceso de la reivindicación 17, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de uno o más catalizador(es) y/o iniciador(es).

22. Un proceso de un solo paso para la producción de 1,3-dicloropropenos que comprende la reacción de 1,2-dicloroetileno y cloruro de metilo en una relación de al menos 1:1, a una temperatura de menos de 600°C, y presión ambiente o mayor para proporcionar una mezcla de 1,3-dicloropropenos.

29
3

RESUMEN

Procesos para la producción de propenos clorados y/fluorados proporcionan un buen rendimiento del producto con perfiles de impureza ventajosos en el producto crudo. Ventajosamente, los procesos pueden realizarse a temperaturas más bajas de 600°C o menores que 500°C, de modo que se proporcionan ahorros de energía, y/o a altas presiones de modo que también se pueden realizar altos rendimientos. El uso de catalizadores o iniciadores puede proporcionar mejoras adicionales a las tasas de conversión y selectividad, al igual que ajustes a la relación molar de los reactivos.

3120

1/1

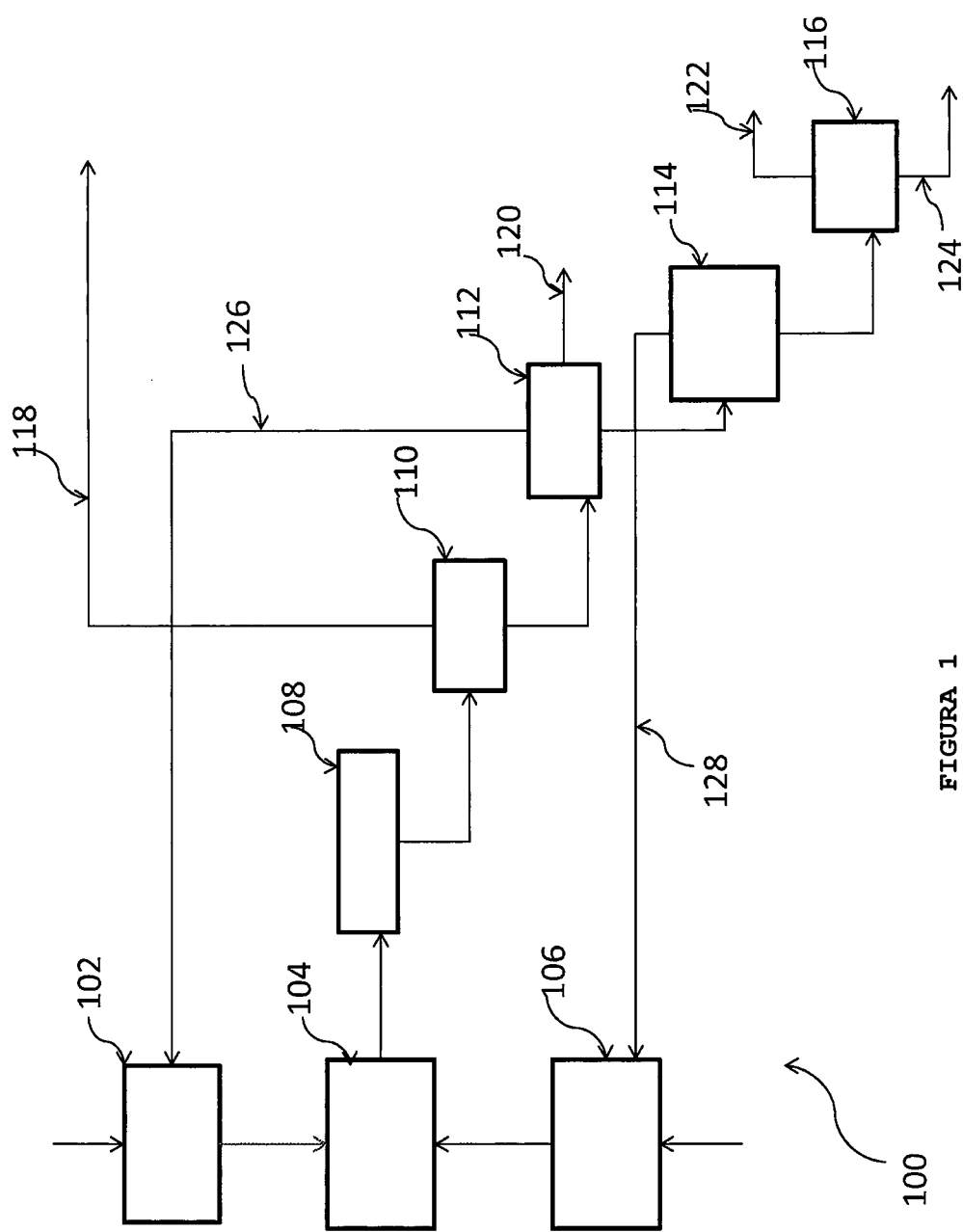


FIGURE 1

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/US2012/039906

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

JORDAHL, Kimberly S.
PO Box 517
Willernie, Minnesota 55090
ETATS-UNIS D'AMERIQUEDate of mailing (day/month/year)
20 November 2013 (20.11.2013)Applicant's or agent's file reference
70255-WO-PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/US2012/039906International filing date (day/month/year)
30 May 2012 (30.05.2012)

1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address

HIRSEKORN, Kurt Frederick
5631 Bloomfield Court
Midland, Michigan 48642
United States of America

State of Nationality

US

State of Residence

US

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

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

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

The person identified in Box 1 is now recorded as applicant for US only and inventor for all designated States.

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

☒ the receiving Office☐ the International Searching Authority☐ the Authority(ies) specified for supplementary search☐ the International Preliminary Examining Authority☐ the designated Offices concerned☒ the elected Offices concerned☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

He Yi

e-mail pt02.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 02

Facsimile No. +41 22 338 89 65

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

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

To:

JORDAHL, Kimberly S.
PO Box 517
Willernie, Minnesota 55090
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 24 October 2013 (24.10.2013)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 70255-WO-PCT	
International application No. PCT/US2012/039906	International filing date (day/month/year) 30 May 2012 (30.05.2012)

1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address KRUPER, William J. 230 Barden Road Sanford, Michigan 48657 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

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 KRUPER, William J., Jr. 230 Barden Road Sanford, Michigan 48657 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

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

☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the International Searching Authority	☐ the designated Offices concerned
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☒ the elected Offices concerned
	☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Boccard Paulette
Facsimile No. +41 22 338 89 65	e-mail pt02.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 02

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4ª N° 72-35
BOGOTÁ, D. C. COLOMBIA

REPRESENTACION, RATIFICACION Y PODER

For patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, slogans.

Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñanzas, lemas comerciales.

REPRESENTATION, RATIFICATION AND POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned / Yo (nosotros), abajo firmado (s)

Dow AgroSciences LLC

of/domiciliado (s) en 9330 Zionsville Road,
Indianapolis, Indiana 46268, United
States of America,

por el presente ratificamos la

presentada por

como agente oficioso ante

en

el y por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa. 31929; y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñanzas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad,

hereby ratify the

filed without a Power of Attorney by

before

in

on and do hereby appoint GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; EMILIO FERRERO, tpa. 31929; and LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555; domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, in due compliance with the terms of Paragraph 1st. of Article 543 of the Commercial Code, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them; second. In such cases, the principal representative, or the shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of

A la vuelta →

Over →

CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-21 (MINUTA N° 12.1.12.9.r USA)

medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Given and signed this/Dado y firmado hoy _____

February 6, 1998

In/en Indianapolis, Indiana 46268

United States of America

Kenneth L. Loertscher

Signature

Firma

Kenneth L. Loertscher
Assistant Secretary
& General Patent Counsel





Consulado General de Colombia

500 NORTH MICHIGAN AVENUE, SUITE 2040
CHICAGO, ILLINOIS 60611

TEL (312) 923-1196 FAX (312) 923-1197

No. 254

Chicago, FEB 20 1998

El suscrito Cónsul General de Colombia, CERTIFICA, que el señor (a)
MARY REEVER, quien como

SECRETARIA DELEGADA ESTADO, IN., autenticó la

firma del signatario del poder precedente, ejercía en la fecha las
funciones indicadas y su firma corresponde a la registrada en este
Consulado; que la compañía DOW AGROSCIENCES LLC

es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes de
DELAWARE y cumple su objeto conforme a las mismas;

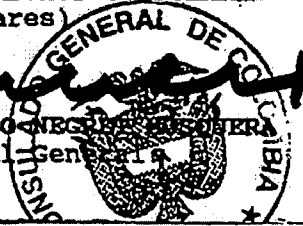
que el (a) señor (a) KENNETH L. LOERTSCHER,
quien en su carácter de REPRESENTANTE LEGAL

de la citada compañía confiere el poder precedente, es su
representante legal en este país.

El Cónsul General no asume responsabilidad alguna por el contenido
del documento.

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE Y DERECHOS CONSULARES
US\$56.00 (Cincuenta y seis dólares)


CARLOS ALFONSO NEGRET
Cónsul General



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Carlos
221220

LA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO QUE SE LE
DESEMPEÑA
FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

1998 MAR 11 11:55

m
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

Bernarda R. de Martínez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 653 Minjusticia 1991

278

UNITED STATES OF AMERICA
CERTIFICATE OF OFFICE
STATE OF INDIANA

I, Sue Anne Gilroy, Secretary of State of Indiana, DO HEREBY CERTIFY: That,
according to records on file in my office, Lydia S. Owens was duly elected
or appointed to the office of Notary Public in and for Hendricks County
and that the term of said office included the date of February 6, 1998; that to all his/her official acts as said official, full faith and credit ought to be given in all Courts of Justice and elsewhere. In testimony whereof, I have here unto set my hand and affixed the Great Seal of the State of Indiana, at Indianapolis, this Tenth day of February, 1998



Sue Anne Gilroy
Secretary of State

by: CHICAGO Harry Reever
Deputy

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 6 días del mes de FEBRERO de 19 98
ante mí, Notario Público de ESTADO DE INDIANA
compareció(eron) personalmente KENNETH L. LOERTSCHER

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s) persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

Notario Público Notary Public

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 6th day of February 19 98
before me, a Notary Public of State of Indiana
personally appeared Kenneth L. Loertscher

to me known, and known to me, to be the person(s) who executed that foregoing document, and who has(have) legal capacity to execute it.

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 6 de FEBRERO de 19 98
compareció(eron) ante mí
KENNETH L. LOERTSCHER

a quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en representación de la Sociedad/compañía denominada Dow AgroSciences LLC

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:
CERTIFICADO DE CONSTITUCION, FECHADO 1 JULIO 1997
CERTIFICADO DE MODIFICACION, FECHADO 1 OCT. 1997
RESOLUCION JUNTA DIRECTIVA, FECHADO 23 OCT. 1997
CONSENTIMIENTO ESCRITO DE LA JUNTA, 1 JULIO 1997

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que Dow AgroSciences LLC
es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de 1 Estado de Delaware, Estados Unidos de América

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es 9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, Estados Unidos de América.

2.3. Que el objeto u objeto para los cuales se otorga el presente poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) KENNETH L. LOERTSCHER
SECRETARIO ASISTENTE Y ASESOR LEGAL PATENTES
está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad INDIANAPOLIS
Estado INDIANA
Hoy 6 FEB. de 19 98

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 6th day of February 19 98
appeared before me
Kenneth L. Loertscher

who(m) I know personally and who(m) signed this document as representative(s) of the Dow AgroSciences LLC Limited Liability Company, named Dow AgroSciences LLC

I Certify:

1. That I have seen the following documents:
Certificate of formation, dated July 1, 1997
Certificate of amendment, dated October 1, 1997
Board resolution, dated October 23, 1997
Board written consent, dated July 1, 1997

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That Dow AgroSciences LLC
Limited Liability
is a LLC Company legally constituted and in existence in accordance with the laws of the State of Delaware, United States of America

2.2. That the domicile of said Limited Liability Company is 9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268, United States of America.

2.3. That the purpose of purposes for which the present Power of Attorney is granted are comprised within the corporation purposes set forth in the charter of the mentioned Limited Liability company.

2.4. That Mr.(Messrs.) Kenneth L. Loertscher
Assistant Secretary and General Patent Counsel
is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City Indianapolis
State Indiana
This 6th day of Feb. 19 98

Lydia S. Owens

Notario Público Notary Public

Lydia S. Owens
Notary Public, State of Indiana
Hendricks County
My Commission Expires 03/05/00

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

* Documents must be identified with date and origin.

**CERTIFICACION NOTARIAL
Y AUTENTICACION CONSULAR**

1. Es necesaria la legalización con certificado notarial. El Notario Público debe certificar:
 - 1.1. Que la compañía está legalmente constituida y actualmente existente.
 - 1.2. Su domicilio.
 - 1.3. Que el propósito del poder está incluído en el objeto social de la compañía.
 - 1.4. Que el poderdante está autorizado para dar el poder en nombre de la compañía.
2. Los documentos que hay que mostrarle al Notario Público para probar los puntos anteriores, deben estar expresados en el Certificado Notarial con fecha y origen:
 - 2.1. Respecto a los puntos 1.1, 1.2 y 1.3 sugerimos referirse a los artículos de constitución con fecha y lugar de otorgamiento; y
 - 2.2. Para el punto 1.4 sugerimos mencionar la resolución de la Junta Directiva o los estatutos, según los cuales la persona que otorga el poder está autorizada para ello.
3. Enseguida el Señor Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

**NOTARIAL CERTIFICATION AND
CONSULAR AUTHENTICATION**

1. Notarial legalization is necessary. The Notary Public must certify:
 - 1.1. That the company is legally constituted and presently existent.
 - 1.2. Its place of business.
 - 1.3. That the purpose of the Power-of-Attorney is included in the activities of the company.
 - 1.4. That the grantor is empowered to give the Power of Attorney in the name of the company he represents.
2. The documents which the Notary Public had before him to prove the above points must be listed by him in the Notarial Certificate with dated and origin:
 - 2.1. In connection with points 1.1., 1.2. and 1.3 we suggest referring to the articles of incorporation with date and place of execution.
 - 2.2. For point 1.4 we suggest to mention the resolution of the Board of Directors and/or the by-laws whereby the person who grants the Power of Attorney has been authorized to give it.
3. Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según el artículo 259 del C. de P.C. el Señor Cónsul debe autenticar la última precedente autenticación.

29
A

TRADUCCION OFICIAL No.03.075.98 de un documento escrito en inglés el cual para su identificación se sella con el sello del Traductor al mismo tiempo que la presente. Esta traducción ha sido preparada por Bernarda R. de Martínez, Traductora Oficial debidamente reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores y aprobada por el Ministerio de Justicia de Colombia mediante Resolución No. 683 de 1991.

(Se traducen sellos y legalizaciones que aparecen a continuación de un documento escrito en inglés y español por medio del cual Dow AgroSciences LLC, otorga Poder a favor de GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, EMILIO FERRERO y LUZ CLEMENCIA DE PAEZ.)

Dado y firmado hoy 6 de febrero de 1998, en Indianápolis, Indiana, E.E.U.U., por Kenneth L. Loertscher, Subsecretario y Asesor General de Patentes.

(Sellos parciales en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO), en inglés y español referente a la capacidad legal que tenía KENNETH L. LOERTSCHER para otorgar el documento antes mencionado, expedido el 6 de febrero de 1998 en el Estado de Indiana.

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD), en inglés y español referente a la existencia legal de la sociedad Dow AgroSciences LLC, expedido en la Ciudad de Indianápolis, Indiana, E.E.U.U., el 6 de febrero de 1998.

(Firmado), Lydia S. Owens, Notario Público
(Sello notarial en tinta), LYDIA S. OWENS Notario Público,
Estado de Indiana, Condado de Hendricks Mi comisión expira el
03/05/00

(Sello notarial seco), LYDIA S. OWENS NOTARIO PUBLICO INDIANA
(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en
Chicago.)

ESTADO UNIDOS DE AMERICA

CERTIFICADO DEL CARGO

ESTADO DE INDIANA

Yo, SUE ANN GILROY, Secretario de Estado de Indiana, POR EL
PRESENTE CERTIFICO: que, de acuerdo con los archivos que obran
en mi oficina, LYDIA S. OWENS fue debidamente elegido y
nombrado para el cargo de NOTARIO PUBLICO en y para el Condado
de Hendricks y que el término de dicho cargo incluía la fecha
del 6 de febrero de 1998: que a todos sus actos oficiales se
les debe dar completa fe y crédito dentro y fuera de todas las
Corte de Justicia. EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he firmado y
estampado el Gran Sello del Estado de Indiana, en Indianápolis,
hoy 10 de febrero de 1998.

(Firma facsimilar), Sue Ann Gilroy

Secretario de Estado

(Firmado),

Por: Mary Reeve

Suplente

(Adherido se encuentra sello de oblea dorado con texto en
relieve) SELLO DEL ESTADO DE INDIANA 1816

(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

(En español), Certificación de la firma y cargo de MARY REEVER, de la existencia legal de la compañía DOW AGROSCIENCES LLC y de la autoridad que tenía su representante Legal, KENNETH L. LOERTSCHER, para otorgar el poder mencionado arriba. Esta certificación fue expedida por el CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA EN CHICAGO, ILLINOIS, bajo el N° 254, de fecha 20 de febrero de 1998 y firmada por Carlos Alfonso Negret Mosquera, Cónsul General. Pagados Impuesto de Timbre y Derechos Consulares por valor de veintidós dólares.

(Sello parcial en tinta del Consulado General de Colombia en Chicago.)

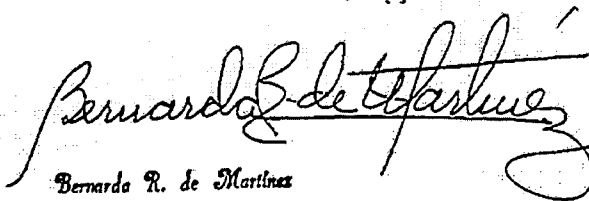
(al dorso), Legalización de la firma que antecede expedida el MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES bajo el No. 221220, de fecha 11 de marzo de 1998 y firmada por el Jefe de Legalizaciones.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual remito.

Bogotá, 17 de marzo de 1998

COLO 6641-801-001-3

BRM.137


Bernardo R. de Martínez
Traductora e Interprete Oficial
Resolución 683 Minjusticia 1994

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) ANTERIOR(ES) FIRMA(S) PUESTA(S) POR

[Signature]

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s)

SE(SON) AUTENTICA(S)

SANTAFE DE BOGOTA, 17 MAR 1998

[Circular Notary Seal]

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

98 MAR 18 AMU 56

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

022686

CUYA FIRMA APARECE EN
DOCUMENTO DESEMPEN
LAS FUNCIONES INDICADAS

42
43

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE: www.cavelier.com
E-MAIL: cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72-35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

TELÉFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

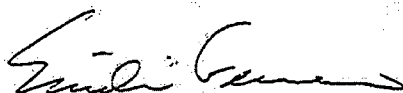
E. S. D.

Poderdante : DOW AGROSCIENCES LLC

Poder conferido el : 06/02/1998 .

Yo, EMILIO FERRERO, obrando como apoderado principal del poderdante arriba mencionado, mediante el presente escrito sustituyo el poder a mi otorgado a la doctora LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, identificada con cédula de ciudadanía No. 35.456.344 y Tarjeta Profesional N°23.555, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil.



EMILIO FERRERO

T.P.A. N° 31.929

C.C. N° 438.019 de Usaquén

Acepto:



LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

T.P.A. N° 23.555

C.C. No. 35.456.344 de Usaquén.

NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
 RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL
 Bogotá, D.C. **22 OCT 2009**
 Ante mi AMPARO QUINTERO ARIAS
 NOTARIA SEXTA DEL CÍRCULO DE
 BOGOTÁ, D.C.
 Comparado(aron) *Emilio Fernando Williamson y Luz Clemencia Suárez de Paez*
 Quien(es) se exhibieron la(s) C.C.
 CC 438019 TP 31929
 CC 35456344 TP 23535
 y declaró(aron) que la(s) firma(s) que se exhiben
 en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y
 que el contenido del mismo es cierto.
 En constancia se firma esta diligencia.

Emilio Fernando Williamson
Luz Clemencia Suárez de Paez



443

ASSIGNMENT BY INVENTORS

THIS ASSIGNMENT, made effective this 8th day of June, 2011, by Max M. Tirtowidjojo; William J. Kruper, Jr.; Kurt F. Hirsekorn; and Debashis Chakraborty (hereinafter referred to as Assignors), residing at 110 Rosewood, Lake Jackson, Texas 77566; 230 Barden Road, Sanford, Michigan 48657; 5631 Bloomfield Ct., Midland, Michigan 48642; and 109 Northwood Dr., Lake Jackson, Texas 77566, respectively;

WHEREAS, Assignors have invented certain new and useful improvements in PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CHLORINATED AND/OR FLUORINATED PROPENES, set forth in a Provisional application for Letters Patent of the United States, already filed on June 8, 2011 as U.S. Application No. 61/494,455; and

WHEREAS, Dow AgroSciences LLC, a Limited Liability Company organized under and pursuant to the laws of Delaware having its principal place of business at 9330 Zionsville Road, Indianapolis, Indiana 46268 (hereinafter referred to as Assignee), is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to said inventions and said Application for Letters Patent of the United States, and in and to any Letters Patent of the United States to be obtained therefore and thereon.

NOW, for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work and/or other goods and sufficient consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, Assignors have sold, assigned, transferred and set over, and by these presents do sell, assign, transfer and set over, unto Assignee, its successors, legal representatives and assigns, the entire right, title and interest in and to the above-mentioned inventions and application for Letters Patent, and in and to any and all direct and indirect divisions, continuations and continuations-in-part of said application, and any and all Letters Patent in the United States and all foreign countries which may be granted therefor and thereon, and reissues, reexaminations and extensions of said Letters Patent, and all rights under the International Convention for the Protection of Industrial Property, the same to be held and enjoyed by Assignee, for its own use and benefit and the use and benefit of its successors, legal representatives and assigns, to the full end of the term or terms for which Letters Patent may be

granted and/or extended, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by Assignors, had this sale and assignment not been made.

AND for the same consideration, Assignors hereby represent and warrant to Assignee, its successors, legal representatives and assigns, that, at the time of execution and delivery of these presents, except for any rights, titles and/or interests that have arisen to Assignee under law or that have already been transferred to Assignee, Assignors are the sole and lawful owners of the entire right, title and interest in and to the said inventions and application for Letters Patent above-mentioned, and that the same are unencumbered and that Assignors have good and full right and lawful authority to sell and convey the same in the manner herein set forth.

AND for the same consideration, Assignors hereby covenant and agree to and with Assignee, its successors, legal representatives and assigns, that Assignors will sign all papers and documents, take all lawful oaths and do all acts necessary or required to be done for the procurement, maintenance, enforcement and defense of any Letters Patent and applications for Letters Patent for said inventions, without charge to Assignee, its successors, legal representatives and assigns, whenever counsel of Assignee, or counsel of its successors, legal representatives and assigns, shall advise: that any proceeding in connection with said inventions, or said Provisional application for Letters Patent, or any proceeding in connection with any Letters Patent or applications for Letters Patent for said inventions in any country, including but not limited to interference proceedings, is lawful and desirable; or, that any division, continuation or continuation-in-part of any application for Letters Patent, or any reissue, reexamination or extension of any Letters Patent, to be obtained thereon, is lawful and desirable.

AND Assignors hereby request the Commissioner of Patent and Trademarks to issue said Letters Patent of the United States to Assignee, as Assignee of said inventions and the Letters Patent to be issued thereon, for the sole use and benefit of Assignee, its successors, legal representatives and assigns.

AND Assignors hereby grant the following individuals the power to insert on this Assignment any further identification which may be necessary or desirable in order to comply

#45
with the rules of the United States Patent and Trademark Office for recordation of this document:

DOW AGROSCIENCES LLC

All practitioners at Customer Number 25212

AND Assignors acknowledge an obligation of assignment of this invention to Assignee at the time the invention was made.

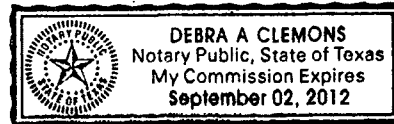
Max M. Tirtowidjojo
Max M. Tirtowidjojo

Date: 9/7/2011

United States of America)
State of Texas) ss.:
County of Brazoria)

On this 7th day of September, 2011, before me
personally came Max M. Tirtowidjojo, to me known to be the individual
described in and who executed the foregoing instrument, and acknowledged execution
of the same.

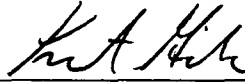
Debra A. Clemons
Notary Public



William J. Kruper, Jr.

Kathy Sue Wertz
NOTARY PUBLIC, MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
MY COMMISSION EXPIRES APRIL 07, 2012

[Handwritten signature]



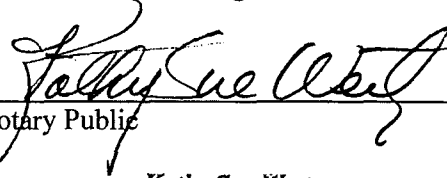
Kurt F. Hirsekorn

Date: 9/1/11

United States of America)
State of Michigan) ss.:
County of Midland)

On this 1 day of September, 2011, before me
personally came Kurt F. Hirsekorn, to me known to be the individual
described in and who executed the foregoing instrument, and acknowledged execution
of the same.

ew



Notary Public

Kathy Sue Wertz
NOTARY PUBLIC, MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
MY COMMISSION EXPIRES APRIL 07, 2012

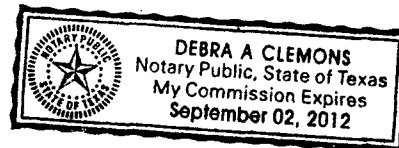
Debashis Chakraborty
Debashis Chakraborty

Date: 09.07.11

United States of America)
State of Texas) ss.:
County of Brazoria)

On this 7th day of September, 2011, before me
personally came Debashis Chakraborty, to me known to be the individual
described in and who executed the foregoing instrument, and acknowledged execution
of the same.

Debra A. Clemons
Notary Public



TRADUCCIÓN SIMPLE AL ESPAÑOL REALIZADA POR MELISSA AGUDELO MAGALHÃES DEL SIGUIENTE DOCUMENTO, ESCRITO ORIGINALMENTE EN INGLÉS.

CESIÓN DE INVENTORES

LA PRESENTE CESIÓN, efectiva a partir del 8 de junio del 2011, por parte de Max M. Tirtowidjojo; William J. Kruper, Jr.; Kurt F. Hirsekorn; y Debashis Chakraborty (conocidos en adelante como los Cedentes), domiciliados en 110 Rosewood, Lake Jackson, Texas 77566; 230 Barden Road, Sanford, Michigan 48657; 5631 Bloomfield Ct., Midland, Michigan 48642; y 109 Northwood Dr., Lake Jackson, Texas 77566, respectivamente;

CONSIDERANDO QUE los Cedentes han inventado una serie de mejoras nuevas y útiles para el PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE PROPENOS CLORADOS Y/O FLUORADOS, establecidas en una solicitud provisional de Cartas de Patente de los Estados Unidos, presentada el 8 de junio de 2011 como Solicitud de EE.UU. No. 61/494,455; y

CONSIDERANDO QUE Dow AgroSciences LLC, una Compañía de Responsabilidad Limitada constituida conforme a las leyes de Delaware, cuya sede principal se encuentra ubicada en 9330 Zionsville Road, Indianápolis, Indiana 46268 (conocido en adelante como el Cesionario), está interesada en adquirir la totalidad de los derechos, títulos e intereses en relación a dichas invenciones y dicha Solicitud de Carta Patente de los Estados Unidos, y en relación a todas y cada una de las Cartas Patente de Estados Unidos que se obtengan a partir de y en relación a las mismas.

EN VIRTUD DE LO ANTERIOR, por contraprestación válida y onerosa y/o remuneración recibida por mi/nuestro trabajo y/o por otras contraprestaciones

48
CP

válidas y suficientes, cuyo recibo se reconoce por la presente, los Cedentes han vendido, cedido, transferido y pasado, y por la presente venden, ceden, transfieren y pasan al Cesionario, sus sucesores, representantes legales y cesionarios, la totalidad de los derechos, títulos e intereses relacionados a las invenciones anteriormente mencionadas y las solicitudes de Cartas Patente, y en relación a todas y cada una de las divisiones, continuaciones y continuaciones parciales directas e indirectas de dicha solicitud, y todas y cada una de las Cartas Patente de Estados Unidos y de todos los países extranjeros que se obtengan a partir de y en relación a las mismas, y las reemisiones, reexaminaciones y extensiones de dichas Cartas Patente, así como todos los derechos de acuerdo a la Convención Internacional para la Protección de la Propiedad Industrial, con los cuales también contará y gozará el Cesionario, para su propio uso y disfrute y para el uso y disfrute de sus sucesores, representante legales y cesionarios, durante todo el término o términos de las Patentes otorgadas y/o extendidas, de la misma manera y por el mismo tiempo que tendrían los Cedentes si no hubiesen ocurrido la presente venta y cesión.

Y por la misma consideración, por medio de la presente los Cedentes declaran y garantizan al Cesionario, sus sucesores, representantes legales y cesionarios que, en el momento de ejecución y entrega del presente documento, a excepción de los derechos, títulos y/o intereses surgidos para el Cesionario conforme a la ley o que ya han sido transferidos al Cesionario, los Cedentes son los únicos y legítimos propietarios de la totalidad de los derechos, títulos e intereses relacionados a dichas invenciones y solicitud de Carta Patente mencionados anteriormente, y que las mismas se encuentran libres de gravámenes y que los Cedentes están en todo su derecho y están autorizados a vender y traspasar a las mismas de la manera establecida en este instrumento.

49
50

Y por la misma consideración, por medio de la presente los Cedentes aceptan y se comprometen con el Cesionario, sus sucesores, representantes legales y cesionarios, a firmar todos los papeles y documentos, a prestar todos los juramentos correspondientes y hacer todo lo necesario o exigido para obtener, mantener, hacer cumplir y defender a todas las Cartas Patente y las solicitudes de Cartas Patente para dichas invenciones, sin ningún cargo al cesionario, sus sucesores, representantes legales y cesionarios, toda vez que el apoderado del Cesionario, o el apoderado de sus sucesores, representantes legales y cesionarios indique: que algún procedimiento relacionado a dichas invenciones, o dicha solicitud Provisional de Cartas Patente, o cualquier procedimiento relacionado a cualquier Carta Patente o solicitudes de Cartas Patente para dichas invenciones en cualquier país, incluyendo mas no limitado a procedimientos de interferencia, es legítimo y deseable; o que una división, continuación o continuación parcial de cualquier solicitud de Carta Patente, o una reemisión, reexaminación o extensión de cualquier Carta Patente que se obtenga como resultado de las mismas es legítima y deseable.

Y por medio de la presente los Cedentes solicitan al Comisionado de Marcas y Patentes expedir dichas Cartas Patente de los Estados Unidos al Cesionario, como Cesionario de dichas invenciones y de las Cartas Patentes que se obtengan como resultado de las mismas, para el uso y beneficio exclusivo del Cesionario, sus sucesores, representantes legales y cesionarios.

Y por medio de la presente los Cedentes autorizan a los siguientes individuos a adjuntar al presente documento de Cesión, cualquier tipo de identificación adicional que sea necesaria o deseable para cumplir con las normas de la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos para el registro de este documento:

88
57

Dow AgroSciences LLC

Todos los profesionales con el Número de Cliente 25212

Y los Cedentes reconocen una obligación de cesión de esta invención al Cesionario en el momento en que se realizó la invención.

(Firma ilegible)

Max M. Tirtowidjojo

Fecha: 07/09/2011

Estados Unidos de América)
Estado de Texas) ss.:
Condado de Brazoria)

Este día 07 de septiembre del 2011 compareció personalmente ante mí Max M. Tirtowidjojo, a quien conozco como la persona descrita en y firmante del anterior instrumento, y quien reconoció haber firmado el mismo.

(Firma ilegible)

Notario Público

Sello en tinta: DEBRA A CLEMONS. Notario público del Estado de Texas. Mi nombramiento vence el 02 de septiembre de 2012

(Firma ilegible)

William J. Kruper, Jr.

51
52

Fecha: 11 de noviembre de 2011

Estados Unidos de América)
Estado de Michigan) ss.:
Condado de Midland)

Este día 01 de noviembre de 2011, compareció personalmente ante mí William J. Kruper, Jr., a quien conozco como la persona descrita en y firmante del anterior instrumento, y quien reconoció haber firmado el mismo.

(Firma ilegible)
Notario Público

Sello en tinta: Kathy Sue Wertz. NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN. MI NOMBRAMIENTO VENCE EL 07 DE ABRIL DE 2012.

(Firma ilegible)
Kurt F. Hirsekorn

Fecha: 01/09/11

Estados Unidos de América)
Estado de Michigan) ss.:
Condado de Midland)

Este día 01 de septiembre de 2011 compareció personalmente ante mí Kurt F. Hirsekorn, a quien conozco como la persona descrita en y firmante del anterior instrumento, y quien reconoció haber firmado el mismo.

(Firma ilegible)

Notario Público

Sello en tinta: Kathy Sue Wertz. NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN. MI NOMBRAMIENTO VENCE EL 07 DE ABRIL DE 2012.

(Firma ilegible)

Debashis Chakraborty

Fecha: 07/09/11

Estados Unidos de América)
Estado de Texas) ss.:
Condado de Brazoria)

Este día 07 de septiembre del 2011 compareció personalmente ante mí Debashis Chakraborty, a quien conozco como la persona descrita en y firmante del anterior instrumento, y quien reconoció haber firmado el mismo.

(Firma ilegible)

Notario Público

Sello en tinta: DEBRA A CLEMONS. Notario público del Estado de Texas. Mi nombramiento vence el 02 de septiembre de 2012

MAMMAMID-256118\WPC10975

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 125249

Bogotá D.C., Diciembre 04 de 2013 - 17:07:08

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	125220	04/12/2013		11.000.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00

SON: **QUIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-285754- -00000-0000

Fecha: 2013-12-05 14:25:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 55

56

Código: 20975-841299-4

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

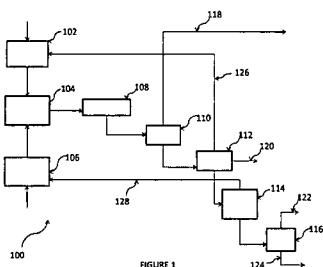
Diciembre 4 de 2013 - 17:07:10

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD FASE NACIONAL PCT

(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) Prioridad (32) Fecha (33) País 61/494,455 2011/06/08 US	(51) Int Cl: C07C 017/026 (71) Solicitante(s) DOW AGROSCIENCES LLC (72) Inventor(es) KURT FREDERICK HIRSEKORN Y OTROS (74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 2014/01/08 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 2012/05/30 No. de solicitud PCT/US2012/039906	(87) Publicación internacional Fecha: 2012/12/13 N° publicación: WO 2012/170239 A1
(54) Título: PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE PROPENOS CLORADOS Y/O FLUORADOS	

Resumen:

Procesos para la producción de propenos clorados y/fluorados proporcionan un buen rendimiento del producto con perfiles de impureza ventajosos en el producto crudo. Ventajosamente, los procesos pueden realizarse a temperaturas más bajas de 600°C o menores que 500°C, de modo que se proporcionan ahorros de energía, y/o a altas presiones de modo que también se pueden realizar altos rendimientos. El uso de catalizadores o iniciadores puede proporcionar mejoras adicionales a las tasas de conversión y selectividad, al igual que ajustes a la relación molar de los reactivos.





No. 13-285754- -00000-0000

Fecha: 2013-12-05 14:25:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR 10
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 55 56

PATENTE DE INVENCION ☐

MODEL

☐	Indicación que se solicita una pate.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐