

Publication au Journal Officiel ~~Oui~~ / Non

N° de recours : T 70/90 - 3.3.2

N° de la demande : 83 401 812.9

N° de la publication : 0 105 778

Titre de l'invention : Procédé et dispositif pour la préparation de silane pur
par réaction de chlorosilanes avec l'hydrure de lithium

Classement: C01B 33/04

D E C I S I O N
du 12 novembre 1991

Titulaire du brevet : RHONE-POULENC CHIMIE

Opposant : DEGUSSA AG, Frankfurt - Zweigniederlassung Wolfgang

Référence : Silane pur / RHONE-POULENC

CBE Art. 56

Mot clé : "Activité inventive (confirmée) - erreur dans un document de l'état
de la technique - correction proposée improbable - calculs en
désaccord avec la divulgation - pas d'enseignement clair"

Sommaire

Exposé des faits et conclusions

- I. La demande de brevet européen n° 83 401 812.9 a donné lieu à la délivrance du brevet n° 105 778 sur la base de quatre revendications dont la revendication 1 avait le libellé suivant :

"Procédé de préparation de silane par réaction de chlorosilanes avec l'hydrure de lithium dans un mélange de sels fondus dont la composition est voisine de la composition eutectique caractérisé en ce que

- le mélange de sels fondus est constitué par du chlorure de lithium, du chlorure de potassium et, éventuellement, d'autres chlorures d'alcalins ou d'alcalino-terreux,
- la réaction est effectuée en deux étapes :

a) dans la première étape, on opère la réaction entre des chlorosilanes et l'hydrure de lithium dans le mélange de sels fondus en mettant en oeuvre une quantité de chlorosilanes en défaut par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire à la réaction avec l'hydrure de lithium ; ce défaut représente au moins 5 % et de préférence 5 à 20 % par rapport à ladite quantité stoechiométrique ; dans cette première étape, la quantité d'hydrure de lithium mise en oeuvre représente au plus 20 % et de préférence est comprise entre 12 et 18 % en mole par rapport au mélange des sels fondus.

b) dans la deuxième étape, on opère la réaction entre l'hydrure de lithium non réagi provenant de la première étape, dissout dans le mélange de sels fondus et des chlorosilanes en mettant en oeuvre une quantité de chlorosilanes en excès par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire à la réaction avec ledit hydrure de lithium, cet excès représente au moins 2 % et de préférence 2 à 10 % par rapport à ladite quantité stoechiométrique."

II. La requérante (opposante) a formé opposition au brevet européen et requis sa révocation pour manque d'activité inventive en particulier vis à vis de l'enseignement des documents suivants :

- (1) JP-A-56 169 120, (traduction en langue allemande)
- (2) Seto, Kenso et al., Yôgûen 25 (1982) 1, p. 63-73, Conférence du 19.2.1982, (traduction en langue allemande).

III. Dans une décision intermédiaire, la division d'opposition a constaté que le brevet tel que modifié lors de la procédure orale, qui ne diffère du brevet délivré que par la suppression de la revendication 4, satisfaisait aux conditions de la CBE.

Dans cette décision intermédiaire, la division d'opposition a indiqué que (2) représentait l'état de la technique le plus proche et que le problème à résoudre constituait en l'obtention d'un silane pur. Elle a considéré comme valables les calculs effectués par le titulaire du brevet dans sa lettre du 18 avril 1988 et démontrant que le procédé selon (2) mettait en oeuvre un excès de chlorosilane dans les deux branches du réacteur en U. Au contraire, les conclusions de l'opposante, à savoir qu'un défaut de chlorosilane était employé dans la première branche du réacteur, résulteraient d'une analyse erronée de (2). La division d'opposition a conclu que l'homme du métier ne pouvait arriver au procédé revendiqué au vu des documents cités puisque ni le problème de l'obtention du silane pur ni l'utilisation d'un défaut de chlorosilane n'étaient connus.

IV. La requérante a formé un recours contre cette décision. Une procédure orale a eu lieu le 12 novembre 1991. Celle-

ci s'est déroulée en l'absence de l'intimée qui, en réponse à la citation à cette procédure, avait informé qu'elle ne comparaitrait pas.

Les arguments présentés par la requérante dans son mémoire de recours et lors de la procédure orale peuvent être résumés comme suit :

L'utilisation d'un excès de chlorosilane de l'ordre de 233 % tel que calculé par l'intimée est contraire non seulement à la pratique usuelle mais aussi au but de fournir un procédé économique puisqu'un tel excès entraîne des coûts de séparation supplémentaires du mélange $\text{SiH}_4/\text{SiCl}_4$. De plus, la réaction de l'hydrure de lithium avec SiCl_4 est une réaction exothermique et rapide qui ne nécessite pas l'emploi d'un excès de SiCl_4 pour déplacer l'équilibre. Ces calculs ne tiennent pas compte non plus de l'intention des auteurs qui est de proposer un procédé en circuit fermé avec réutilisation du chlore formé par électrolyse, les seuls produits de départ introduits dans le circuit étant le silicium et l'hydrogène. Par ailleurs, les données de la figure 6 relatives aux quantités de SiCl_4 produites ne concordent pas avec les larges excès calculés par l'intimée.

Selon la requérante, les chiffres 1:5:3 indiqués à la page 8 de (2) ne représentent pas les valeurs absolues en litre mais les proportions relatives réduites à un des quantités de chlorosilane introduites dans les trois buses. Bien que la figure 6 mentionne les débits (rate) de SiCl_4 et non les rapports (ratio), il ressort du contexte général qu'une erreur évidente a été commise et que le mot correct devrait être "ratio". Etant donné que la correction d'une erreur évidente est permise dans le cas des demandes de brevet, ceci devrait aussi s'appliquer aux documents de l'état de la technique lorsque de telles erreurs apparaissent immédiatement par une lecture

attentive. Après correction, les données de la figure 6 s'intègrent parfaitement dans un concept général qui confirme la mise en oeuvre du procédé en circuit fermé. Les valeurs moyennes des quantités de SiH_4 et SiCl_4 formées dans la période la plus stable et estimées à partir des résultats de la figure 6 sont de 1,6 ml/min et 2,4 moles/30 min respectivement. Puisqu'il s'agit d'un procédé en circuit fermé le chlorosilane formé est redistribué dans le rapport 1:5:2 dans les conduites (35), (36) et (37). Les calculs correspondants montrent que SiCl_4 est utilisé en défaut dans la 1ère branche du réacteur ce qui conduit donc à du silane pur tandis que dans la seconde branche SiCl_4 est introduit en excès avec pour conséquence l'obtention d'un mélange $\text{SiCl}_4/\text{SiH}_4$. Les raisons suivantes parlent en faveur de cette interprétation : elle supprime toute contradiction avec la pratique courante, les calculs sont en accord avec le concept de circuit fermé poursuivi par l'auteur, tous les résultats d'essais sont pris en considération, la quantité de produit de départ SiCl_4 est adaptée à celle du produit final SiH_4 . Enfin, il est évident qu'avec l'appareillage à deux évacuations séparées, on désirait aussi recueillir deux qualités différentes de silane. L'homme du métier qui voit cet appareillage et est averti de la nécessité de transformer totalement l'hydrure de lithium encore présent dans la 2ème branche sait qu'il ne peut atteindre ce but qu'avec un excès de SiCl_4 et qu'en conséquence un mélange $\text{SiCl}_4/\text{SiH}_4$ est recueilli. Puisque l'on opère en présence d'un défaut de SiCl_4 dans la 1ère étape, comme le démontrent les calculs précédents, il va de soi que le silane pur ainsi produit ne doit pas être mélangé avec le mélange $\text{SiH}_4/\text{SiCl}_4$ sortant de la seconde branche si l'on veut éviter des coûts supplémentaires de séparation.

- V. Dans sa réponse au mémoire de recours l'intimée a contesté cette argumentation. Elle a indiqué notamment que d'après les documents (1) et (2) le monosilane devait être purifié

pour éliminer l'excès de SiCl_4 qui était ensuite recyclé. En outre, il ressortait clairement de (2) que la quantité de SiH_4 dans les gaz recueillis était faible car un dosage direct de celui-ci était impossible. Selon l'intimée, ces indications étaient en parfait accord avec ses calculs et l'utilisation d'excès élevés de SiCl_4 n'était contraire ni à la pratique industrielle ni à la notion de circuit fermé avec consommation de silicium et d'hydrogène puisque l'excès de SiCl_4 était récupéré et recyclé dans le procédé. De plus, ses calculs s'appuyaient sur les données indiquées dans (2) sans faire aucune interprétation contrairement aux calculs de la requérante. L'intimée a fait valoir que la valeur de 1,6 l/min déduite de la figure 6 correspondait au creux de la courbe de production de silane et non à une valeur moyenne qui semblait être de 1,8 l/min et qu'au contraire le débit de SiCl_4 correspondait aux valeurs supérieures de la courbe. Les calculs effectués avec la valeur 1,8 l/min SiH_4 conduiraient à une alimentation de SiCl_4 en défaut par rapport à la quantité stoechiométrique, ceci dans les deux branches du réacteurs. L'intimée en a conclu que l'interprétation de la requérante impliquait des conditions opératoires ne permettant pas de résoudre notamment le problème lié à l'élimination totale du LiH et qu'elle paraissait donc erronée et spéculative.

- VI. La requérante requiert l'annulation de la décision de la division d'opposition et la révocation du brevet. L'intimée sollicite le rejet du recours.

Motifs de la décision

1. Le recours est recevable.
2. Le brevet sous forme modifiée diffère du brevet délivré uniquement en ce que la revendication 4 relative au

dispositif a été supprimée. Quant aux revendications 1 à 3, elles sont identiques aux revendications 1 à 3 de la demande telle que déposée. Par conséquent, le brevet tel que modifié satisfait aux dispositions de l'article 123(2) et (3).

3. Le brevet concerne un procédé de préparation de silane par réaction de chlorosilanes avec l'hydrure de lithium dans un mélange de sels fondus dont la composition est voisine de la composition eutectique. Ce mélange est constitué par du chlorure de lithium, du chlorure de potassium et éventuellement d'autres chlorures d'alcalins et d'alcalino-terreux. La réaction du chlorosilane avec LiH est effectuée en deux étapes.

3.1 Le document (2) illustre un tel procédé. La Chambre considère, en accord avec les parties, que ce document représente l'état de la technique le plus proche. Il ressort de la figure 5 (page 5a) et des explications à la page 8 (paragraphe (3)) que la réaction a lieu en deux étapes. Il apparaît en effet clairement que le mélange de sels fondus contenant l'hydrure de lithium circule de la première branche (31) à la deuxième branche (32) du réacteur, qui comportent chacune une conduite d'alimentation en SiCl_4 et une conduite d'évacuation des gaz. Avec le procédé et l'appareillage décrits dans (2) il est possible d'éliminer tout le LiH présent dans le bain de sels fondus et d'opérer en circuit fermé, cependant le silane obtenu contient le chlorosilane en excès. Ce dernier doit être récupéré et recyclé (voir page 6, point (5), dernière ligne ; page 8, points (4) et (5)).

3.2 Partant de cet état de la technique, le problème technique à résoudre était donc de fournir un procédé permettant d'obtenir directement du silane pur, c'est-à-dire exempt de chlorosilane, tout en assurant l'élimination complète de l'hydrure de lithium.

Conformément à la revendication 1, la solution proposée consiste en ce que a) dans la première étape, on met en oeuvre une quantité de chlorosilane en défaut d'au moins 5 % par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire à la réaction avec l'hydrure de lithium, la quantité de LiH ne dépassant pas 20 % en mole par rapport au mélange des sels fondus, et b) dans la deuxième étape, la réaction avec l'hydrure de lithium non réagi provenant de la première étape est effectuée en présence d'une quantité de chlorosilane en excès d'au moins 2 % par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire à la réaction avec le LiH non réagi.

Il ressort des indications figurant dans le brevet que du silane exempt de chlorosilane est effectivement obtenu directement dans le réacteur (1) et que le flux de sels fondus sortant du second réacteur (6) ne contient plus d'hydrure de lithium. La Chambre considère donc que le problème posé a été résolu de façon crédible, ce qui n'a d'ailleurs pas été contesté par la requérante.

4. Etant donné qu'aucun des documents cités ne divulgue un procédé de préparation de silane en deux étapes comprenant la combinaison des caractéristiques a) et b) définies précédemment, le procédé revendiqué est considéré comme nouveau.
5. Il reste donc à examiner si l'enseignement contenu dans ces documents était de nature à suggérer la solution revendiquée à un homme du métier confronté au problème indiqué ci-dessus.
 - 5.1 Il est à noter tout d'abord que le procédé et l'appareillage décrits dans le document (2) lui-même conduisent à la production d'un gaz contenant le silane en mélange avec du chlorosilane en excès, ce dernier étant ensuite séparé par liquéfaction et recyclé. Ce document ne

contient aucune information suggérant qu'un silane exempt de chlorosilane ait été (ou puisse être) recueilli directement à la sortie de l'une des branches du réacteur (30) dans les conditions opératoires décrites. Il semble d'ailleurs ressortir des conclusions présentées à la page 9 que les différentes possibilités d'influencer la pureté et le rendement de SiH_4 n'aient pas examinées et que ce problème reste encore à résoudre (voir page 9, point 6).

Ce document (2) indique les débits du SiCl_4 introduit dans les branches (31) et (32) du réacteur de production de silane mais ne précise pas si ces quantités représentent un défaut ou un excès par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour réagir avec l'hydrure de lithium présent dans chacune de ces branches. Les auteurs attirent l'attention sur le fait que la vitesse d'écoulement du bain de sels fondus est influencée par les proportions relatives de SiCl_4 injectées dans les deux branches du réacteur et précisent que ces quantités doivent être choisies de sorte que le bain de sels fondus quittant le réacteur ne contienne plus de LiH . Pour remplir cette condition, le rapport des quantités de SiCl_4 à introduire dans les buses 1, 2 et 3 doit être de 1:5:3 (l/min) (voir page 8, paragraphe (3)). La préoccupation primordiale des auteurs en ce qui concerne les quantités relatives de SiCl_4 est donc d'obtenir une vitesse d'écoulement du bain telle que celui-ci ne renferme plus de LiH à la sortie du réacteur (30) et non pas de résoudre le double problème d'épuisement du bain en LiH et de production directe de silane exempt de chlorosilane.

5.2 Selon la requérante les données "1:5:3 (l/min)" ne représentent pas les quantités absolues de gaz s'écoulant dans les trois buses mais signifient que les quantités réelles de SiCl_4 , qui peuvent être supérieures ou inférieures à ces valeurs, sont dans les proportions 1:5:3 les unes par rapport aux autres. Elle en déduit que le mot "rate" indiqué sur la figure 6 serait entaché d'une erreur évidente et devrait être remplacé par "ratio" (voir point IV ci-dessus).

Comme indiqué précédemment, il découle du paragraphe (3) de la page 8 que les proportions relatives, c'est-à-dire le rapport des quantités de SiCl_4 est important pour le réglage de la vitesse d'écoulement du bain qui conduit à l'élimination totale du LiH. Les données "1:5:3 (l/min)" mentionnées dans ce contexte signifient, selon la Chambre, que les quantités de SiCl_4 exprimées en l/min sont dans un rapport 1:5:3, les quantités réelles pouvant être différentes de ces valeurs à condition que ce rapport soit respecté. Le cas particulier où les quantités absolues introduites dans les trois buses seraient respectivement de 1 l/min, 5 l/min et 3 l/min est, bien sûr, couvert par cette définition et représente un mode de réalisation particulier satisfaisant au rapport requis.

Par conséquent, les quantités de SiCl_4 notées sur la figure 6, à savoir 1 l/min pour la buse 1 et 5 l/min pour la buse 2, qui satisfont au rapport 1:5, ne sont pas en contradiction avec les données de la page 8 pour ces deux buses. Toutefois, le débit dans la buse 3 étant de 2 l/min, il existe indubitablement une discordance entre le rapport 1:5:3 de la page 8 et les valeurs absolues indiquées sur la figure 6 puisque ces dernières sont dans un rapport 1:5:2 bien que, selon la page 8, tous les essais décrits dans la suite de l'article et donc aussi ceux de la figure 6 aient été effectués avec le même rapport de quantités de SiCl_4 , à savoir 1:5:3(l/min). En

admettant qu'il puisse être déduit de cette discordance qu'une erreur a été commise, les corrections les plus immédiates qu'envisagerait l'homme du métier seraient soit de remplacer la valeur "3" du rapport par la valeur "2", soit de remplacer le débit de la figure 6 par "3 l/min". En effet, dans les deux cas il n'y aurait plus de contradiction entre les données de la figure 6 et celles de la page 8. Au contraire, si, comme l'affirme la requérante, le terme "rate" de la figure 6 était manifestement erroné et devait être remplacé par le mot "ratio", ce remplacement ne supprimerait pas la divergence en question. De plus, cette correction ferait apparaître de nouvelles contradictions puisque le mot "ratio" ne serait plus en accord avec les unités "l/min" mentionnées après les chiffres 1, 5, 2, et ces unités auraient été ajoutées trois fois par erreur. Dans ces circonstances, la Chambre n'est pas convaincue qu'une lecture attentive du document (2) conduirait un homme du métier à conclure que le mot "rate" est incorrect et doit être remplacé par "ratio".

- 5.3 Les calculs de l'intimée basés sur les débits de SiCl_4 indiqués dans (2), à savoir un débit de 5 l/min dans la première branche du réacteur conduisent effectivement à un excès de SiCl_4 très élevé par rapport à la quantité stoechiométrique. Il est juste que des excès supérieurs à 200 % peuvent paraître inusuels et non économiques comme l'a fait valoir la requérante. Toutefois, compte tenu des considérations précédentes (point 5.2), cette constatation ne suffit pas pour prouver que toutes les données de la figure 6 concernant les quantités de SiCl_4 introduites dans les buses sont entachées d'erreurs et devraient être interprétées comme représentant des rapports. En outre, il n'est pas exclu qu'avec le dispositif selon (2) des excès importants aient été nécessaires pour obtenir à la fois une élimination totale du LiH et une vitesse d'écoulement adéquate du bain. De plus, il ressort aussi du document

(2) (page 8, 2ème paragraphe du point 5.2) que les quantités de SiCl_4 présentes dans le mélange final $\text{SiH}_4/\text{SiCl}_4$ sont relativement importantes.

5.4 Bien qu'il paraisse improbable, compte tenu de ce qui a été exposé précédemment, que l'homme du métier interpréterait les données de la figure 6 comme un rapport, la Chambre a cependant envisagé cette possibilité, en faveur de la requérante. Elle est arrivée à la conclusion que, même en partant de cette hypothèse, le document (2) ne suggère pas à l'homme du métier d'opérer dans les conditions opératoires revendiquées, pour les raisons suivantes.

Les calculs de la requérante, qui sont basés sur cette interprétation font intervenir une seconde interprétation, à savoir que le chlorosilane obtenu par réaction du chlore généré lors de l'électrolyse avec du silicium était utilisé comme seule source de SiCl_4 dans le circuit fermé et que par conséquent seul ce SiCl_4 était introduit dans les trois buses dans le rapport 1:5:2. Cependant, cette seconde hypothèse n'a pas de support dans (2). De plus, la requérante a considéré que les débits moyens de SiH_4 et SiCl_4 estimés à partir de la figure 6 étaient respectivement de 1,6 l/min et 2.4 moles/30 min, toutefois ces valeurs ne représentent manifestement pas les valeurs moyennes puisque le débit 1,6 l/min correspond au creux de la courbe de production de SiH_4 et a donc été sous-estimé tandis qu'au contraire, le débit de SiCl_4 correspond aux valeurs les plus élevées de la courbe. Par conséquent, ces calculs basés sur des valeurs moyennes arbitraires et injustifiées ne prouvent pas qu'un défaut de SiCl_4 a été utilisé dans la première branche du réacteur et un excès dans la seconde.

Il est à noter que les mêmes calculs effectués avec des débits de SiH_4 paraissant plus proches de la valeur

moyenne, par exemple 1,7 ou 1,8 l/min, conduiraient à des conclusions tout à fait différentes, c'est-à-dire à l'utilisation d'un défaut de SiCl_4 dans la première branche et d'une quantité stoechiométrique dans la seconde, où à la présence d'un défaut de SiCl_4 dans les deux branches. Avec ces débits de SiH_4 et une production de SiCl_4 de 2,3 moles/30 min, qui semble être une valeur moyenne plus vraisemblable que 2,4, la réaction aurait été aussi effectuée en présence d'un défaut de SiCl_4 dans les deux branches du réacteur. Etant donné que ces conclusions sont en contradiction avec le fait que selon (2) non seulement le LiH est complètement éliminé du bain mais le gaz produit contient de plus un excès de SiCl_4 , la Chambre en conclut que soit au moins l'une des hypothèses de la requérante est incorrecte soit les courbes de la figure 6 ne permettent pas de déterminer des valeurs moyennes représentatives du procédé. La requérante a d'ailleurs elle-même admis lors de la procédure orale qu'il était difficile de déterminer des valeurs moyennes à partir de la figure 6, en particulier pour la production de SiH_4 .

Il ressort des considérations précédentes que les calculs basés sur des valeurs moyennes tirées des courbes de génération du SiH_4 et du SiCl_4 et sur les deux suppositions de la requérante conduisent à des résultats variables, incertains, aléatoires et contradictoires en ce qui concerne les conditions opératoires effectivement utilisées dans les deux branches du réacteur. Quant aux calculs de l'intimée, qui s'appuient sur le débit de 5 l/min expressément indiqué dans (2), ils conduisent à une variante supplémentaire, à savoir un excès de SiCl_4 dans la première branche, cependant cet excès paraît très élevé. Compte tenu des diverses interprétations possibles du document (2) et des conclusions contradictoires en résultant, la Chambre considère que les informations contenues dans ce document, même complétées par des calculs, ne fournissent aucun enseignement clair quant à

l'excès ou au défaut de SiCl_4 utilisé dans chacune des étapes du procédé. Par conséquent, même si le réacteur à deux branches en U représenté dans (2) pouvait suggérer à l'homme du métier que deux mélanges de gaz $\text{SiH}_4/\text{SiCl}_4$ à teneurs différentes en SiH_4 pourraient être obtenus à condition de ne pas réunir les deux conduites d'évacuation des gaz en aval du réacteur, les informations divulguées dans (2) ne pouvaient inciter l'homme du métier à effectuer les deux étapes de réaction en utilisant la combinaison d'un défaut et d'un excès de SiCl_4 tels que revendiqués afin d'obtenir directement du silane pur tout en assurant encore l'élimination totale du LiH .

5.5 En supposant que l'homme du métier corrige le document (2) comme envisagé au point 5.2 pour supprimer la divergence entre les données, ces corrections ne changeraient en rien les conclusions précédentes puisqu'un débit de 5 l/min dans la buse 2 et 3 l/min dans la buse 3 conduiraient aussi à un excès de SiCl_4 dans la première branche.

5.6 Le document (1) concerne un procédé de préparation de monosilane en continu dans un appareil identique à celui décrit dans (2). Selon (1) le produit collecté dans le réacteur de production de silane est un mélange de SiH_4 avec l'excès de SiCl_4 . Ce document, sur lequel la requérante ne s'est d'ailleurs plus appuyée lors de la procédure orale, précise que des quantités identiques de SiCl_4 ont été insufflées dans les branches (31) et (32) du réacteur mais ne divulgue pas ces quantités. Le problème d'obtention directe d'un silane pur n'y est pas évoqué. Ce document ne pouvait donc être d'aucune assistance à l'homme du métier confronté au problème défini ci-dessus.

Il résulte de ce qui précède que le procédé selon la revendication 1 est considéré comme impliquant une activité inventive.

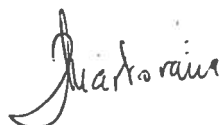
6. Les revendications dépendantes 2 et 3, qui concernent des modes de réalisation particuliers, bénéficient de la brevetabilité de la revendication 1 et sont donc acceptables.

Dispositif

Par ces motifs, il est statué comme suit :

Le recours est rejeté.

Le Greffier :



P. Martorana

Le Président :



P. Lançon

H. Es

Am 04900