



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005096A3

NUMERO DE DEPOT : 09190658

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 20 Avril 1993

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

Vu le procès verbal dressé le 10 Juillet 1991 à 11H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR LA PREPARATION DE
1-CHLORO-1,1,3,3,3-PENTAFLUOROPROPANE ET DE 1,1,1,3,3,3-HEXAFLUOROPROPANE.

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

Bruxelles, le 20 Avril 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

MUYTS L
Directeur

- 1 -

Procédé pour la préparation de
1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane
et de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane (HFA-235fa) et de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFA-236fa).

Elle concerne plus particulièrement un procédé de préparation de 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane au départ de 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane, en une étape.

Suite au problème de l'appauvrissement de la couche d'ozone et aux limitations de production et d'utilisation imposées en conséquence pour les chlorofluorocarbures entièrement halogénés (CFC), il existe aujourd'hui un intérêt accru pour les hydrocarbures chlorofluorés partiellement halogénés (HFA).

Il est notamment connu d'utiliser le 1-chloro-1,1,3,3,3-fluoropropane (demande de brevet EP-A-0394993 de DAIKIN) ou le 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (demande de brevet JP-A-02 272086 de ASAHI GLASS) dans des mélanges caloporteurs et d'utiliser le 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane pour le gonflage de mousses (demande de brevet JP-A- 02 120335 de ASAHI GLASS).

Henne et al. (J.Am.Chem.Soc., 68, 1946, p.496) enseignent la préparation de 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane au départ de 1,1,1-trichloro-3,3,3-trifluoropropane en présence de fluorure mercurique. Pour cette réaction, ils mettent en oeuvre comme produit de départ un composé ayant subi plusieurs étapes préalables de fluoration et de chloration.

Henne et al. (J. Am.Chem.Soc., 70, 1948, p.758) mentionnent par ailleurs la préparation de 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane par hydrofluoration de 1-chloro-1,3,3,3-tétrafluoropropène en présence de trifluorure de bore, réaction d'addition qui ne permet pas la préparation de 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane au départ de composés moins fluorés que le

1-chloro-1,3,3,3-fluoropropène.

La présente invention a pour but de procurer un procédé permettant la préparation de 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane avec une bonne
5 sélectivité, au départ de 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane, en une seule étape.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la préparation de 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et de
1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane par réaction en phase liquide de
10 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane avec du fluorure d'hydrogène, en présence d'un catalyseur.

Le 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane mis en oeuvre au départ du procédé selon l'invention s'obtient avantageusement par réaction
du chlorure de vinylidène avec le tétrachlorométhane.

15 Il est ainsi possible d'obtenir le 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et le 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane en deux étapes, au départ de chlorure de vinylidène et de tétrachlorométhane, produits simples et largement disponibles.

Comme catalyseur de la réaction en phase liquide de
20 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane avec du fluorure d'hydrogène, on peut mettre en oeuvre des catalyseurs d'hydrofluoration favorisant la substitution d'un atome de chlore par un atome de fluor. Parmi les catalyseurs utilisables, on peut citer les dérivés des métaux choisis parmi les métaux des groupes IIIa, IVa
25 et b, Va et b, VIb du tableau périodique des éléments et leurs mélanges. On retient plus spécialement les dérivés de titane, de tantale, de molybdène, de bore, d'étain et d'antimoine. De préférence, on met en oeuvre des dérivés d'étain ou d'antimoine. Les dérivés de l'antimoine conviennent particulièrement bien.

30 Comme dérivés des métaux, on peut citer les sels et plus particulièrement les halogénures. De préférence, on choisit parmi les chlorures, les fluorures et les chlorofluorures. Des catalyseurs particulièrement préférés selon la présente invention sont les chlorures, les fluorures et les chlorofluorures d'étain
35 et d'antimoine et leurs mélanges. Les chlorures conviennent particulièrement bien. Le pentachlorure d'antimoine s'est révélé

particulièrement intéressant en ce qu'il résulte de son utilisation une sélectivité élevée en 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane.

On peut également utiliser un cocatalyseur.

5 La quantité de catalyseur mise en oeuvre dans le procédé peut varier dans de larges limites. Elle est généralement d'au moins 0,005 mole de catalyseur par mole de 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane. Le plus souvent, elle ne dépasse pas 0,1 mole de catalyseur par mole de 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane. De préférence, elle est d'au moins 0,02 mole de catalyseur par mole de
10 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane. Il est également préférable qu'elle n'excède pas 0,06 mole de catalyseur par mole de 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane.

 Le rapport molaire entre le fluorure d'hydrogène et le
15 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane mis en oeuvre est généralement d'au moins 4. Le plus souvent, ce rapport molaire ne dépasse pas 20. De préférence, on travaille avec un rapport molaire d'au moins 6. Il est également préférable que ce rapport molaire ne dépasse pas 17. Une excellente sélectivité en 1-chloro-1,1,3,3,3-penta-
20 fluoropropane et en 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane est obtenue avec un rapport molaire d'au moins 8.

 La température à laquelle s'effectue la réaction selon le procédé est généralement d'au moins 50°C. Le plus souvent, elle ne dépasse pas 150°C. De préférence, elle est d'au moins 100°C.
25 Il est également préférable qu'elle ne dépasse pas 120°C.

 La pression est choisie de manière à maintenir le milieu réactionnel sous forme liquide. Elle varie en fonction de la température du milieu réactionnel. Elle est généralement d'au moins 2 bar. Le plus souvent, elle ne dépasse pas 50 bar. La
30 pression est de préférence d'au moins 10 bar. Il est également préférable qu'elle ne dépasse pas 40 bar. D'excellents résultats sont obtenus sans qu'il soit nécessaire de dépasser 30 bar.

 De manière avantageuse on élimine en continu tout ou partie du chlorure d'hydrogène formé par la réaction. En général on
35 élimine au moins 30% du chlorure d'hydrogène. Dans la mesure du possible on essaie d'éliminer la plus grande partie du chlorure

d'hydrogène tout en veillant à maintenir dans le réacteur les réactifs et autres produits de réaction.

De manière surprenante on a constaté qu'il était possible de produire de grandes quantités de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane et
5 de 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane avec une bonne vitesse de réaction en éliminant ainsi au moins une partie du chlorure d'hydrogène formé.

Une technique avantageuse consiste à effectuer la réaction dans un réacteur à l'ébullition de manière à éliminer en continu
10 le chlorure d'hydrogène formé. Le réacteur à l'ébullition est avantageusement surmonté d'une colonne de rectification afin de parfaire la séparation entre le chlorure d'hydrogène et les autres produits.

Dans une telle technique lorsqu'on souhaite produire
15 essentiellement le 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane on peut de manière intéressante prélever une fraction riche en ce produit dans un des plateaux de la colonne. Cette fraction riche en 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane et contenant également du 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane, du fluorure d'hydrogène et
20 de petites quantités d'autres produits peut si nécessaire être ensuite soumise à une décantation pour séparer une phase riche en fluorure d'hydrogène que l'on recycle au réacteur et une phase organique que l'on soumet à des distillations azéotropiques pour en séparer successivement un mélange azéotropique contenant du
25 fluorure d'hydrogène que l'on renvoie au décanteur, du 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane qui est le produit souhaité et un mélange d'organiques moins fluorés que l'on recycle au réacteur.

Si on désire produire simultanément du 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane, on soumet le mélange d'organiques moins
30 fluorés à une distillation pour le recueillir en tête de colonne avant de recycler les lourds au réacteur.

La description des autres façons de procéder qui suit concerne la production simultanée de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane et 1-chloro-1,1,3,3,3, pentafluoropropane. Les
35 techniques proposées peuvent être appliquées à une production exclusive de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane; dans ce cas les

différentes compositions débarrassées du 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane et contenant du 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane sont recyclées au réacteur. S'il s'agit d'un réacteur à l'ébullition on les recycle soit dans le bouilleur soit dans un des plateaux de la colonne. De manière avantageuse on introduit le produit recyclé dans un des plateaux de la moitié inférieure de la colonne.

Si on souhaite produire simultanément le 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et le 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, on peut aussi soumettre la phase gazeuse en équilibre avec le mélange réactionnel à une distillation pour en éliminer le chlorure d'hydrogène.

Une façon de procéder consiste à effectuer la réaction à l'ébullition et à soumettre en continu la phase gazeuse obtenue par ébullition à une distillation pour en séparer le chlorure d'hydrogène en tête et en pied un liquide riche en 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane et contenant également du 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et du fluorure d'hydrogène. Ce liquide peut être séparé en ses différents constituants. Le fluorure d'hydrogène et les organiques insuffisamment fluorés sont recyclés au réacteur. Des purges peuvent être prévues.

La séparation du liquide riche en 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane et contenant également du 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et du fluorure d'hydrogène peut se faire par décantation éventuellement sous refroidissement de manière à en séparer une phase liquide riche en fluorure d'hydrogène que l'on recycle au réacteur et une phase organique que l'on soumet à des distillations organiques azéotropiques pour en séparer successivement un mélange azéotrope contenant du fluorure d'hydrogène que l'on renvoie au réacteur, du 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, du 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et un mélange d'organiques à recycler.

Selon une autre variante, le liquide riche en 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane et contenant également du 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et du fluorure d'hydrogène peut être distillé pour séparer en tête de colonne un mélange riche en

1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane et contenant du fluorure d'hydrogène d'un mélange riche en 1-chloro-1,1,3,3,3-pentachloropropane et contenant du fluorure d'hydrogène ainsi que des produits plus lourds. Chacun de ces deux mélanges est
5 indépendamment soumis à décantation sous refroidissement éventuel avec séparation de la phase riche en fluorure d'hydrogène que l'on recycle au réacteur. Le 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane recueilli peut si nécessaire faire l'objet d'une distillation azéotropique ultime. Le mélange riche en 1-chloro-1,1,3,3,3-
10 pentachloropropane et contenant des produits plus lourds mais débarrassé de l'essentiel du fluorure d'hydrogène est soumis à une série de distillations azéotropiques pour recueillir le 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane, les autres produits étant recyclés.

15 Une autre technique consiste à soumettre après refroidissement la phase gazeuse obtenue dans le réacteur à l'ébullition à une décantation pour obtenir une phase gazeuse riche en chlorure d'hydrogène, une fraction liquide riche en fluorure d'hydrogène que l'on recycle au réacteur et une fraction
20 liquide contenant les organiques. Cette dernière est soumise à distillation pour obtenir en tête un produit riche en 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane dont on élimine les traces de fluorure d'hydrogène et de chlorure d'hydrogène par lavage à l'eau et en pied des organiques lourds dont on peut séparer le
25 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane par distillation. Les produits insuffisamment fluorés sont recyclés au réacteur.

La durée de la réaction nécessaire pour assurer une sélectivité optimale en 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et en 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane est variable en fonction des
30 conditions opératoires et sera évaluée dans chaque cas par voie expérimentale. L'évolution de la composition du milieu réactionnel peut notamment être suivie par le dosage par chromatographie en phase vapeur de prélèvements réalisés à intervalles réguliers.

35 Le procédé selon l'invention peut être réalisé dans tout réacteur réalisé dans des matériaux résistant à la pression et au

fluorure d'hydrogène. On utilise souvent des réacteurs réalisés en acier, en acier inoxydable ou en alliages tels que ceux connus sous les marques MONEL, INCONEL ou HASTELLOY. On peut également utiliser des réacteurs munis d'un revêtement en un métal ou
5 alliage inerte, ou recouverts d'une couche d'une résine inerte dans les conditions de réaction, notamment des résines fluorées.

Comme déjà mentionné, le 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane mis en oeuvre au départ du procédé selon l'invention peut être obtenu par télomérisation du chlorure de vinylidène avec le tétrachloro-
10 méthane et notamment de la manière décrite par Belbachir et al. (Makromol. Chem., 185, 1984, 1583-1595).

Cette réaction est avantageusement effectuée en présence d'un catalyseur du type des peroxydes ou des sels de fer ou de cuivre et, en particulier, du chlorure cuivreux, lequel offre une
15 excellente sélectivité en 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane produit.

Ladite réaction est par ailleurs avantageusement réalisée en présence d'un solvant polaire donneur tel que le diméthylsulfoxyde ou l'acétonitrile, l'acétonitrile offrant d'excellents résultats.

20 Avant sa mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention, le 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane peut être purifié, notamment par distillation sous pression réduite.

Les exemples qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer l'invention mais ne sont nullement limitatifs.

25 Exemple 1

a. Préparation du 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane

On utilise un autoclave de 1 l recouvert d'une résine fluorocarbonée TEFLON[®], équipé d'un agitateur, d'une sonde de température et d'un tube plongeant permettant d'effectuer des
30 prélèvements en cours d'essais.

On introduit dans cet autoclave 1,8 mole de chlorure de vinylidène, 3,6 mole de tétrachlorométhane, 0,018 mole de chlorure cuivreux et 3,6 mole d'acétonitrile.

Le milieu réactionnel est agité et chauffé à 140°C pendant
35 13 heures. La pression autogène atteint 5,9 bar.

On refroidit alors l'autoclave jusqu'à la température

ambiante et on le vide.

L'analyse révèle que le taux de transformation du chlorure de vinylidène est alors de 95 % en moles et la sélectivité en 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane est de 87 % molaires par rapport au chlorure de vinylidène transformé.

Le 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane obtenu est purifié par distillation sous pression réduite.

b. Hydrofluoration du 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane

On utilise un autoclave de 0,5 l en acier inox, équipé d'un agitateur, d'un système de régulation de pression, d'une sonde de température et d'un tube plongeant permettant d'effectuer des prélèvements en cours d'essais.

On fait le vide dans ce réacteur et on le refroidit à - 20°C.

On y introduit successivement 0,4 mole de 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane, 0,02 mole de pentachlorure d'antimoine et 3,2 mole de fluorure d'hydrogène.

Le milieu réactionnel est ensuite progressivement chauffé jusque 110°C et la pression est réglée à 25 bar.

Après 3,5 heures, le taux de transformation du 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane est de 98 % et la sélectivité globale en 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et en 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane est de plus de 40 % molaires par rapport au 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane transformé.

Après 6 heures, le taux de transformation du 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane est de 100 % et la sélectivité globale en 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et en 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane est de plus de 45 % molaires par rapport au 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane transformé.

En fin de réaction, le milieu est refroidi et transvasé dans une ampoule à décanter en polyéthylène remplie d'eau, de manière à séparer le fluorure d'hydrogène n'ayant pas réagi. La phase organique est décantée et le 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et le 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane sont purifiés par distillation.

Exemple 2

Le mode opératoire est analogue à celui de l'exemple 1.

On introduit successivement dans le réacteur 0,9 mole de
1,1,1,3,3,3-hexachloropropane, 0,045 mole de tétrachlorure
5 d'étain et 8,1 mole de fluorure d'hydrogène.

Le milieu réactionnel est ensuite progressivement chauffé
jusque 110°C et la pression est régulée à 18 bar en éliminant
une partie du HCl formé.

Après 46 heures, le taux de transformation du 1,1,1,3,3,3-
10 hexachloropropane est de 100 % et la sélectivité globale en
1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et en 1,1,1,3,3,3-hexa-
fluoropropane est de 32 % molaires par rapport au 1,1,1,3,3,3-
hexachloropropane transformé.

Après 50 heures, la sélectivité globale en
15 1-chloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane et en
1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane atteint 39 % molaires.

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

1 - Procédé pour la préparation de 1-chloro-1,1,3,3,3-penta-
fluoropropane et de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, caractérisé en
ce que l'on fait réagir en phase liquide du 1,1,1,3,3,3-hexa-
5 chloropropane avec du fluorure d'hydrogène, en présence d'un
catalyseur.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
le catalyseur est choisi parmi les dérivés des métaux des groupes
IIIa, IVa et b, Va et b, VIb du tableau périodique des éléments
10 et leurs mélanges.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que
les dérivés des métaux sont choisis parmi les chlorures, les
fluorures et les chlorofluorures.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
15 le catalyseur est choisi parmi les chlorures, les fluorures et
les chlorofluorures d'étain et d'antimoine et leurs mélanges.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que
le catalyseur est le pentachlorure d'antimoine.

6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
20 le catalyseur est mis en oeuvre à raison de 0,005 à 0,1 mole de
catalyseur par mole de 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane.

7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
le rapport molaire entre le fluorure d'hydrogène et le
1,1,1,3,3,3-hexachloropropane mis en oeuvre est d'au moins 4 et
25 ne dépasse pas 20.

8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
la température à laquelle la réaction est réalisée est d'au moins
50°C et ne dépasse pas 150°C.

9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
30 la pression sous laquelle la réaction est réalisée est d'au moins
2 bar et ne dépasse pas 50 bar.

- 11 -

10 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le 1,1,1,3,3,3-hexachloropropane mis en oeuvre est obtenu par réaction du chlorure de vinylidène avec le tétrachlorométhane en présence de chlorure cuivreux et d'acétonitrile.



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BE 9100658
BO 2973

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	WO-A-9 008 754 (ASAHI GLASS COMPANY) ---		C07C19/08 C07C17/20
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 1, 2 Juillet 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 5704U, page 555 ; * abrégé * & JP-A-02 017 134 (ASAHI GLASS COMPANY) ---		
A	FR-A-1 319 071 (ALLIED CHEMICAL CORPORATION) ---		
A	EP-A-0 187 643 (ASAHI KASEI KOGYO) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
LA HAYE 16 MARS 1992		J. VAN GEYT	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ***** & : membre de la même famille, document correspondant	

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

BE 9100658
BO 2973

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

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

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

16/03/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9008754	09-08-90	JP-A- 2204428	14-08-90
		JP-A- 2204437	14-08-90
		JP-A- 2204438	14-08-90
		JP-A- 2204439	14-08-90
		JP-A- 2204440	14-08-90
		JP-A- 2204441	14-08-90
		JP-A- 2204446	14-08-90
		JP-A- 2207037	16-08-90
		JP-A- 2207038	16-08-90
		JP-A- 2207039	16-08-90
		JP-A- 2207040	16-08-90
		JP-A- 2207041	16-08-90
		JP-A- 2207042	16-08-90
		JP-A- 2207043	16-08-90
		CA-A- 2026565	03-08-90
		EP-A- 0407622	16-01-91
		JP-A- 2288838	28-11-90
JP-A-02017134	22-01-90	Aucun	
FR-A-1319071		Aucun	
EP-A-0187643	16-07-86	CA-A- 1273961	11-09-90
		JP-A- 61267533	27-11-86
		US-A- 4766258	23-08-88