

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 27.11.00.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.05.02 Bulletin 02/22.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ATOFINA — FR.

⑦② Inventeur(s) : REEVES DAVID.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ PROCEDE DE PREPARATION DE DICHLORODIARYLMETHANES.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation de di-
chlorodiarylméthanés qui, à faire réagir un arène, un (tri-
chlorométhyl) arène en présence d'AlCl₃ dans un solvant
aromatique puis à effectuer une hydrolyse ménagée du
complexe dichlorodiarylméthane-AlCl₃.

FR 2 817 255 - A1



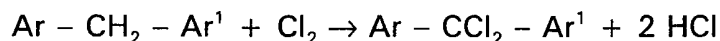
PROCEDE DE PREPARATION DE DICHLORODIARYLMETHANES.

La présente invention concerne un procédé de préparation de dichlorodiarylméthanés.

5 Les dichlorodiarylméthanés sont utilisés comme intermédiaires de synthèse, notamment, comme agents de chloration.

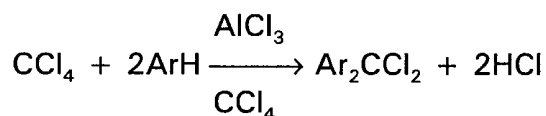
Il existe de nombreuses voies d'accès aux dichlorodiarylméthanés. Parmi les principales, on citera la chloroalkylation des arènes catalysée généralement par AlCl_3 et la chloration des diarylméthanés.

10 La chloration des diarylméthanés selon la réaction :



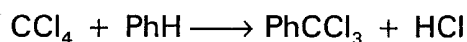
est réalisée soit photochimiquement (Vopr. Khim. Khim. Tekhnol. 1975, vol. 39, pages 98-102) soit par initiation chimique (JP 02129133-A2, HU 187 697-B1). Bien que simple, cette voie est économiquement peu viable
15 à cause du prix élevé des diarylméthanés. En outre, l'accès aux diarylméthanés dissymétriques est difficile et, dans le cas particulier des diarylméthanés substitués par des groupes alkyles, la chloration est très difficile à réaliser sélectivement.

L'obtention de dichlorodiarylméthanés par chloroalkylation des
20 arènes peut être réalisée à partir de CCl_4 selon la réaction :

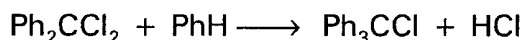
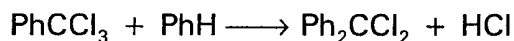


25

La réaction, catalysée par AlCl_3 , entre le benzène et le tétrachlorure de carbone fait partie des exemples d'origine de l'alkylation de Friedel et Crafts et il est connu qu'il se forme du phénylchloroforme, du dichlorodiphénylméthane (ci-après DCDPM) et du triphénylchlorométhane (chlorure de trityle) selon les réactions ci-après (J. Prakt. Chem.,
30 1987, 329(6), pages 1131 et 1132) :



35



Dans la plupart des cas, le produit ciblé est soit la benzophénone
40 obtenue par hydrolyse du DCDPM (Vogel, Aromatic Compounds, p 733 ; HU 59080-A2), soit le chlorure de trityle et donc, le DCDPM est rarement

isolé. Toutefois, quand il est nécessaire d'obtenir le DCDPM de cette réaction, son complexe avec AlCl_3 doit être hydrolysé à froid (Chem. Abstr. 32-53776), et la réaction se fait en milieu dilué par un large excès de tétrachlorure de carbone (J. Amer. Soc., 1945, 37, page 2577). Bien
5 que des rendements de l'ordre de 90 % de DCDPM soient possibles, un inconvénient majeur de cette voie est que le complexe n'est pas soluble dans le solvant et cristallise pendant la réaction. L'hydrolyse doit donc se faire dans le même réacteur que la synthèse, ce qui rend la manipulation très longue et mal adaptée à une production industrielle.

10 Plusieurs dérivés du DCDPM ont été synthétisés par cette voie, notamment le bis(4-chlorophényl)dichlorométhane et le (2-chlorophényl)(4-chlorophényl)dichlorométhane à partir du chlorobenzène et le bis(4-méthylphényl) dichlorométhane à partir du toluène (mentionnés dans Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1919, 38, page 118) ; le bis(3,4-
15 difluorophényl)dichlorométhane à partir du 1,2-difluorobenzène et le bis(3-chloro-4-fluorophényl), dichlorométhane à partir du 1-chloro-2-fluorobenzène (mentionnés dans FR 2 611 703-A1).

Cette voie à partir de CCl_4 présente l'inconvénient de conduire seulement à des produits symétriques et en outre, est actuellement
20 difficile à mettre en œuvre industriellement à cause des contraintes environnementales liées à l'utilisation de CCl_4 .

I.P. Tsukervanik et Z. Ya Belinson (Z. Obshechi Khim. 28, 1958 pages 2038-42) ont montré que, lors de la réaction du benzène avec le phénylchloroforme en présence d' AlCl_3 comme catalyseur, l'avancement
25 et la sélectivité de la réaction étaient fortement influencés par les conditions opératoires. Ainsi, en faisant réagir une mole de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ avec 4,5 moles de benzène et 0,1 mole d' AlCl_3 à 20°C , pendant 24 heures, ils obtiennent seulement un rendement de 36 % en dichlorodiphénylméthane.

30 A 90°C , ils obtiennent le dichlorodiphénylméthane avec un rendement de 47 %.

Dans un milieu biphasique contenant du cyclohexane comme solvant, ils obtiennent des produits secondaires tels que le chlorure de trityle, le triphénylméthane et le 9-phénylfluorène ; AlCl_3 se comportant
35 alors comme agent de réduction. Ainsi, la réaction de 9,8 g de phénylchloroforme, 50 ml de benzène et 6,7 g d' AlCl_3 dans 25 ml de cyclohexane à 20°C pendant 20 heures ne permet pas d'obtenir du DCDPM mais donne du diphénylméthane avec un rendement de 17 %, du

triphénylméthane avec un rendement de 21 % et du 9-phénylfluorène avec un rendement de 21%.

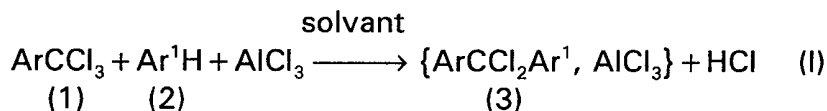
N.R. Ayyanger et col. (Synthesis, 4, pages 322 à 324, 1991) ont préparé une gamme de diarylcétones à partir de $C_6H_5Cl_3$, d' $AlCl_3$ et d'arènes dans le dichloroéthane.

Cependant, ces auteurs opèrent en milieu très dilué – environ 1 litre de solvant par mole de $C_6H_5CCl_3$ mis en œuvre – et avec un excès molaire d' $AlCl_3$ par rapport à $C_6H_5CCl_3$ mis en œuvre supérieur à 275 %.

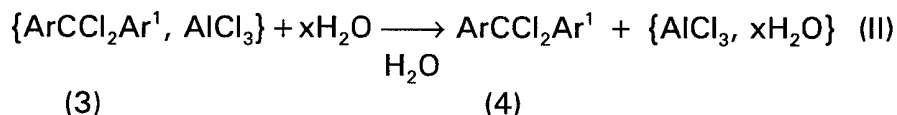
Ces conditions sont rédhibitoires pour la mise en œuvre d'un procédé industriel.

La demanderesse a maintenant trouvé un procédé de synthèse économique des dichlorodiphénylméthanes à partir de (trichlorométhyl)arènes et d'arènes en présence d' $AlCl_3$ qui permet de minimiser les inconvénients précédemment mentionnés, notamment, de minimiser la formation de sous-produits et qui permet d'obtenir lesdits dichlorodiphénylméthanes avec des rendements élevés.

L'invention a donc pour objet un procédé de préparation de dichlorodiarylméthanes (4) à partir d'un arène (2), d'un (trichlorométhyl)arène (1) et d' $AlCl_3$ qui consiste à obtenir dans une première étape un complexe (3) de dichlorodiarylméthane et d' $AlCl_3$ selon la réaction (I) :



puis, dans une seconde étape à hydrolyser le complexe (3) selon la réaction (II) :



où Ar représente un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes tels que Cl, F ; Ar^1 représente un phényl éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, cycloalkyle, phényle, alcoxy, par un ou plusieurs halogènes tels que Cl, F ; ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on effectue les deux étapes dans un solvant aromatique, à des températures au plus égales à 30°C et que l'on utilise des quantités d' $AlCl_3$ et de $ArCCl_3$ selon un rapport molaire $AlCl_3 / ArCCl_3$ allant de 1 à 2 et, de préférence, allant de 1,02 à 1,10.

Selon la présente invention, le solvant aromatique est choisi de façon à obtenir un milieu réactionnel homogène en fin de la première étape.

En outre, le solvant aromatique peut être utilisé comme réactif (2) lorsque Ar^1H est le benzène ou un benzène substitué par des groupements désactivateurs tels que le chlore ou CF_3 . Dans l'éventualité où Ar^1H est substitué par des groupements activateurs tels que alkyle, alcoxy, le solvant aromatique utilisé devra être avantageusement substitué par des groupements désactivateurs tels que Cl, CF_3 .

Ainsi, lorsque l'on utilise par exemple le benzène comme réactif, on pourra utiliser comme solvant aromatique, le benzène lui-même ou mieux le chlorobenzène, les 1,2- et 1,3-dichlorobenzène, le (trifluorométhyl)benzène.

Selon la présente invention, dans le cas où l'on utilise l'arène (2) uniquement comme réactif, l'arène (2) et le (trichlorométhyl)arène (1) sont utilisés selon un rapport molaire (2) / (1) allant de 1 à 1,10 et, de préférence, allant de 1,02 à 1,05 et le solvant pourra être utilisé selon un rapport molaire solvant / arène (2) au plus égal à 6 et, de préférence, compris entre 1,5 et 4. Dans le cas où l'arène (2) est utilisée comme un réactif et solvant, le rapport molaire (2)/(1) est au plus égal à 6 et, de préférence, va de 3 à 4.

Selon la présente invention, les 2 étapes sont effectuées à des températures aux plus égales à 30°C et de préférence, comprises entre -10°C et $+10^\circ\text{C}$ pour l'étape de formation du complexe (3) et entre 2°C et 10°C pour l'étape d'hydrolyse du complexe (3).

On opère à pression atmosphérique.

Selon la présente invention, une façon d'opérer consiste à introduire dans un réacteur préalablement purgé à l'azote, successivement le solvant de réaction, l'arène et le chlorure d'aluminium. On agite et on porte le milieu réactionnel à une température comprise de préférence entre -10°C et $+10^\circ\text{C}$, température que l'on maintient pendant l'introduction du (trichlorométhyl)arène (1). L'évolution de la réaction est suivie par dosage de l'HCl formé.

L'introduction terminée, on maintient, si nécessaire, le milieu réactionnel contenant le complexe (3) sous agitation pendant quelques heures à une température au plus égale à 30°C .

Ensuite, on procède à l'hydrolyse du complexe (3) dans un second réacteur rempli par une quantité d'eau déterminée pour obtenir une

solution aqueuse d' AlCl_3 sans précipitation, et de préférence, permettant d'obtenir une phase aqueuse décantée inférieure. De préférence, on utilisera une quantité d'eau telle que la concentration en AlCl_3 dans la solution aqueuse d' AlCl_3 soit comprise entre 28,5 % et 30,5 % en poids.

5 Le milieu réactionnel du premier réacteur est introduit progressivement dans le second réacteur contenant l'eau agitée et refroidie à une température de préférence comprise entre 2°C et 10°C.

Le débit de l'introduction est effectuée de façon à ce que la température reste inférieure à 10°C. Eventuellement, le premier réacteur
10 où l'on a réalisé la synthèse du complexe peut être rincé avec le solvant de réaction ; le rinçage étant ensuite introduit dans le réacteur d'hydrolyse.

L'introduction terminée, l'agitation est maintenue pendant quelques dizaines de minutes puis stoppée. On décante. La phase
15 aqueuse d' AlCl_3 est soutirée et éventuellement traitée avec, par exemple, du charbon actif pour éliminer toutes les traces de produits organiques.

Ces solutions aqueuses d' AlCl_3 peuvent être utilisées comme agent de floculation dans le traitement des eaux.

La phase organique contenant le dichlorodiarylméthane (4) est
20 lavée avec de l'eau froide (5°C à 20°C), éventuellement séchée par passage dans une colonne de sulfate de calcium ou tout autre agent de déshydratation puis ensuite on élimine le solvant sous pression réduite pour récupérer le dichlorodiarylméthane (4) qui est, si nécessaire purifié par des moyens connus de l'homme de l'art tels que distillation
25 fractionnée ou cristallisation.

Le solvant récupéré, pouvant contenir des (trichlorométhyl)arènes non convertis peut être recyclé dans une opération ultérieure.

A titre d'illustration de (trichlorométhyl)arènes (1) utilisables selon la présente invention, on citera le phénylchloroforme $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, les
30 halogénophénylchloroformes tels que les 4-chlorophénylchloroforme, 2-chlorophénylchloroforme, 2-fluorophényl-chloroforme, l' $\alpha,\alpha,\alpha,2,4$ -pentachlorotoluène, l' $\alpha,\alpha,\alpha,3,5$ -pentachloro-toluène.

A titre d'illustration d'arènes (2) utilisables selon la présente invention, on citera le benzène, le toluène, le biphenyle, le chlorobenzène,
35 l'ether diphenylique le naphthalène, l'anisole, le fluorobenzène, le 1,2-difluorobenzène, le 1-chloro-2-fluorobenzène.

Le procédé s'applique tout particulièrement à la préparation du dichlorodiphénylméthane, du (4-chlorophényl)phényldichlorométhane, du (4-biphényl)dichlorophénylméthane.

Le procédé présente l'avantage de conduire sélectivement à des dichlorodiarylméthanes avec de bons rendements. Les conditions opératoires de l'hydrolyse permettent de minimiser la transformation des dichlorodiarylméthanes en diarylcétones.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLES

10 Appareillage utilisé :

La préparation des dichlorodiarylméthanes est effectuée dans un appareillage tel que décrit ci-après. Cet appareillage comprend un premier réacteur à double enveloppe en verre, surmonté d'un réfrigérant à eau et muni d'une ancre d'agitation, d'une sonde de température et d'un système d'inertage. La sortie du réfrigérant est connectée à un piège à carboglace (pour piéger les organiques volatils éventuels) suivi d'un piège au toluène, un flacon de garde et un système de dosage de l'acide chlorhydrique libéré pendant la synthèse. Les (trichlorométhyl)arènes sont chargés dans une ampoule de coulée et sont alimentés au réacteur par une pompe. L'évent de l'ampoule de coulée est connecté à un système d'inertage.

Un deuxième réacteur à double enveloppe en verre d'une capacité deux fois la capacité du premier réacteur mentionné ci-dessus est monté en dessous dudit réacteur et est utilisé pour l'hydrolyse des complexes de {dichlorodiarylméthanes, AlCl_3 }. Ce réacteur, surmonté d'un réfrigérant à eau, est équipé d'une ancre d'agitation, d'une sonde de température et d'un système d'inertage. La sortie du réfrigérant de ce réacteur est raccordée à la sortie du réfrigérant du premier réacteur. Les doubles enveloppes des deux réacteurs sont reliées à un dispositif thermostatique pour régler les température des milieux réactionnels.

Mode opératoire :

Les quantités de réactif et de solvant ainsi que les conditions opératoires sont reportées dans le tableau 1 ci-après.

Après avoir purgé l'ensemble de l'appareillage à l'azote, on introduit successivement dans le 1^{er} réacteur le solvant de la réaction, l'arène à réagir et le chlorure d'aluminium anhydre en forme de granulé ou de poudre. On met en marche l'agitateur et la température du mélange préalablement refroidi est comprise entre -10°C et $+10^\circ\text{C}$ pendant

l'introduction de la totalité du trichlorométhylarène par l'ampoule de coulée. L'acide chlorhydrique libéré en continu est absorbé et dosé au moyen de la soude.

A la fin de l'introduction du (trichlorométhyl)arène, le milieu réactionnel est maintenu à basse température sous agitation jusqu'à la fin du dégagement d'HCl (étape de mûrissement). De l'eau est introduite dans le second réacteur. La quantité de l'eau chargée est telle que la concentration finale de la phase aqueuse d' AlCl_3 soit comprise entre 28,5 % et de 30,5 % en poids. L'agitateur du second réacteur est mis en

10 marche et l'eau est refroidie à $+2^\circ\text{C}$.
La totalité du brut réactionnel du 1^{er} réacteur est introduite alors progressivement par gravité, dans le second réacteur avec un débit tel que la température ne dépasse pas $+10^\circ\text{C}$. Le premier réacteur est rincé avec du solvant qui est ensuite coulé dans le second réacteur. L'agitation

15 est maintenue pendant 30 minutes, puis elle est arrêtée et le mélange biphasique est laissé décanté pendant 30 minutes. La phase aqueuse inférieure d' AlCl_3 est soutirée et la phase organique supérieure est lavée deux fois à l'eau froide ($+10^\circ\text{C}$).

La phase organique est ensuite distillée sous pression réduite afin

20 d'éliminer le solvant et de récupérer le dichlorodiaréylméthane. Les rendements obtenus sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous.

Dans ce tableau 1 :

ArCCl_3 signifie (trichlorométhyl)arène,
 CBY_3 signifie phénylchloroforme,
 25 4-Cl-CBY_3 signifie 4-chlorophénylchloroforme,
 MCB signifie monochlorobenzène,
 MDCB signifie métadichlorobenzène,
 ODCB signifie orthodichlorobenzène,
 DCDArm signifie dichlorodiaréylméthane,
 30 DCDPM signifie dichlorodiphénylméthane,
 Cl-DCDPM signifie (chlorophényl)phényldichlorométhane,
 4-Cl-DCDPM signifie (4-chlorophényl)phényldichlorométhane,
 2-Cl-DCDPM signifie (2-chlorophényl)phényldichlorométhane,
 Me-DCDPM signifie (méthylphényl)phényldichlorométhane,
 35 4-Me-DCDPM signifie (4-méthylphényl)phényldichlorométhane,
 2-Me-DCDPM signifie (2-méthylphényl)phényldichlorométhane,
 4-Ph-DCDPM signifie (4-biphenyl)phényldichlorométhane,
 NC signifie non conforme à l'invention.

4-Ph-DCDPM signifie (4-biphenyl)phényldichlorométhane,
NC signifie non conforme à l'invention.

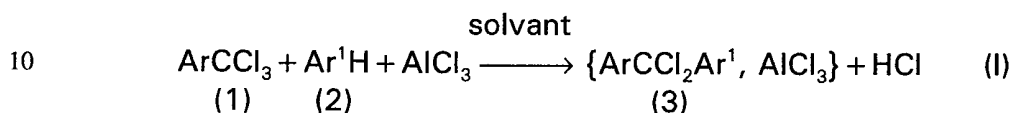
- 5 (a) : Conditions réactionnelles de l'étape de synthèse du complexe
[DCDArM, AlCl_3]
- 10 (b) : Rendements molaires exprimés par rapport à la quantité de ArCCl_3
initiale (obtenus après hydrolyse du complexe et évaporation du solvant)
- (c) : Le produit principal est le chlorure de bis(4-méthylphényl)ph-
énylméthane
- 15 (d) : mélange de 4-Cl-DCDPM et de 2-Cl-DCDPM (ratio para / ortho
= 95 / 5)
- (e) : mélange de 4-Me-DCDPM et de 2-Me-DCDPM (ratio para / ortho
= 96 / 4)
- 20 Q : Quantité
- T : Température
- 25 Durée In : Durée d'Introduction
- Durée Mu : Durée de Mûrissement

Essai N°	ARCCl ₃		Ar ¹ H		AlCl ₃	Solvant (si ≠ Ar ¹ H)		Conditions réactionnelles ^(a)			DCDArM obtenu	Rendements ^(b) (%)	
	Composé	Q (mol)	Composé	Q (mol)	Q (mol)	Composé	Q (mol)	T (°C)	Durée In ArCCl ₃ (h)	Durée Mu (h)		en DCDArM	en ArCOAr ¹
1	CBY3	2,005	Benzène	6,46	2,044	-	-	0 ↔ 5	6,0	1,0	DCDPM	86,3	2,2
2	CBY3	2,00	Benzène	2,10	2,04	MDCB	3,44	- 4 ↔ 4	5,0	1,0	DCDPM	85,2	6,0
3	CBY3	2,00	MCB	6,00	2,04	-	-	0 ↔ 2	6,0	2,0	Cl-DCDPM ^(d)	85,4	2,0
4	4-Cl- CBY3	1,30	Benzène	1,36	1,33	ODCB	5,00	1 ↔ 6	3,5	1,5	4-Cl-DCDPM	86,5	6,1
5 (NC)	CBY3	0,50	Toluène	1,50	0,51	-	-	8 ↔ 10	4,75	0,25	- (c)	-	2,3
6 (NC)	CBY3	0,50	Toluène	0,525	0,51	Cyclohexan e	2,50	8 ↔ 10	4,0	1,0	- (c)	-	9,1
7	CBY3	0,50	Toluène	0,525	0,525	MDCB	1,75	0 ↔ 3	1,5	3,0	Me-DCDPM ^(e)	71,3	6,4
8	CBY3	0,194	Biphényle	0,210	0,21	MDCB	1,23	6 ↔ 8	3,0	2,5	4-Ph-DCDPM	61,0	1,7

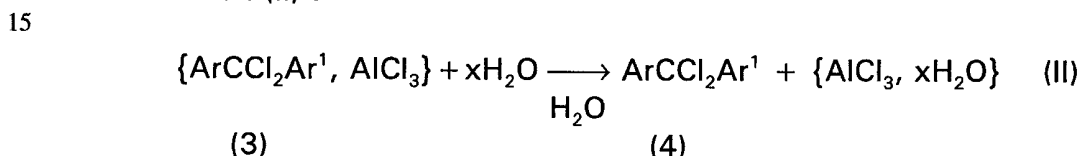
TABLEAU 1

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation de dichlorodiarylméthanés (4) à partir d'un arène (2), d'un (trichlorométhyl)arène (1) et d' AlCl_3 qui consiste à obtenir dans une première étape un complexe (3) de dichlorodiarylméthane et d' AlCl_3 selon la réaction (I) :



puis, dans une seconde étape à hydrolyser le complexe (3) selon la réaction (II) :



où Ar représente un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes tels que Cl, F ; Ar^1 représente un phényl éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, cycloalkyle, phényle, alcoxy, par un ou plusieurs halogènes tels que Cl, F ; ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on effectue les deux étapes dans un solvant aromatique, à des températures au plus égales à 30°C et que l'on utilise des quantités d' AlCl_3 et de ArCCl_3 selon un rapport molaire $\text{AlCl}_3 / \text{ArCCl}_3$ allant de 1 à 2 et, de préférence, allant de 1,02 à 1,10.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire $\text{AlCl}_3/\text{ArCCl}_3$ va de 1,02 à 1,10.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la première étape (I) est effectuée à une température comprise entre -10°C et $+10^\circ\text{C}$ et que la seconde étape (II) est effectuée à une température comprise entre 2°C et 10°C .

- 4.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'arène (2) et le (trichlorométhyl)arène (1) sont utilisés selon un rapport molaire (2)/(1) allant de 1 à 1,10.
- 5 **5.** Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le rapport molaire (2)/(1) va de 1,02 à 1,05.
- 6.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le rapport molaire solvant/arène (2) est au plus égal à 6 et, de préférence compris entre 1,5 et 4.
- 10 **7.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le solvant aromatique est utilisé comme réactif (2) et solvant.
- 15 **8.** Procédé selon les revendications 1 à 3 et 7, caractérisé en ce que l'arène (2) et le (trichlorométhyl)arène (1) sont utilisés selon un rapport molaire (2)/(1) au plus égal à 6 et, de préférence, allant de 3 à 4.
- 20 **9.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le (trichlorométhyl)arène (1) est le phénylchloroforme, le 4-chlorophénylchloroforme, le 2-chlorophénylchloroforme, le 2-fluorophénylchloroforme, l' $\alpha,\alpha,\alpha,2,4$ -pentachlorotoluène.
- 25 **10.** Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le (trichlorométhyl)arène (1) est le phénylchloroforme ou le 4-chlorophénylchloroforme.
- 30 **11.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'arène (2) est le benzène, le toluène ou le biphenyle et le solvant aromatique est le monochlorobenzène, l'orthodichlorobenzène ou le métadichlorobenzène.
- 35 **12.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 7 à 10, caractérisé en ce que le solvant aromatique utilisé comme solvant et réactif (2) est le benzène ou le monochlorobenzène.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2817255

N° d'enregistrement
national

FA 595777
FR 0015259

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 53, no. 4, 25 février 1959 (1959-02-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 3140a, I P TSUKERVANIK ET AL: "Condensation of benzotrichloride with benzene in the presence of aluminum chloride" page 3140; colonne 2; XP002172735 * abrégé * & ZHUR. OBSHCHEI KHIM., vol. 28, 1958, pages 2038-2042, ---	1	C07C25/06 C07C22/04
A	RAMCHANDANI, ROSHAN K. ET AL: "AlCl3 -catalyzed regiospecific alkylation of aromatics with chlorobenzotrifluorides: a high yield preparation of 1,1-dichlorodiphenylmethanes" TETRAHEDRON LETT. (1996), 37(23), 4063-4064 , XP002172734 * le document en entier * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C07C
A	DE 25 53 301 A (BAYER AG) 16 juin 1977 (1977-06-16) * revendications * -----	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 juillet 2001		Bonnevalle, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			