

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 septembre 2004 (16.09.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/078684 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 17/20, 19/08

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2004/002499

(22) Date de dépôt international : 5 mars 2004 (05.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/03027 7 mars 2003 (07.03.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SOLVAY [BE/BE]; Rue du Prince-Albert 33, B-1050
Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MATH-
IEU, Veronique [BE/BE]; Venelle des Lauriers, 7, B-1300
Wavre (BE). MROSS, Stefan [DE/BE]; Chaussée de
Wavre, 205, B-1050 Bruxelles (BE).

(74) Mandataires : JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société
Anonyme), Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,

KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation
suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de
la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US
seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 1,1,1-TRIFLUOROETHANE

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE 1,1,1-TRIFLUOROETHANE

(57) Abstract: The inventive method for producing 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a), consists in exposing 1,1-Difluoro-1-chloroethane (HCFC-142b) to a vapour phase reaction with hydrogen fluorine (HF) in the presence of a hydrofluorination catalyst at a molar ratio between HCFC-142b and HF, which is introduced into said vapour phase reaction, equal to or higher than 1 and less than 1.3.

(57) Abrégé : Procédé pour la fabrication de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a), selon lequel on soumet du 1,1-Difluoro-1-chloroéthane (HCFC-142b) à une réaction en phase vapeur avec du fluorure d'hydrogène (HF) en présence d'un catalyseur d'hydrofluorination, procédé dans lequel le rapport molaire entre le HCFC-142b et le HF introduits dans la réaction en phase vapeur est supérieur ou égal à 1 et inférieur à 1,3.



WO 2004/078684 A1

Procédé de fabrication de 1,1,1-trifluoroéthane

La présente invention concerne un procédé de fabrication de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a).

Le HFC-143a est utilisé comme constituant de mélanges réfrigérants
5 remplaçant les chlorofluorocarbures.

La demande de brevet EP-A-714874 décrit la fabrication de HFC-143a au départ de 1,1-Difluoro-1-chloroéthane (HCFC-142b) en phase vapeur avec un rapport molaire HF/HCFC-142b supérieur à 1. Le brevet européen EP-B-714874 enseigne que ce rapport doit être d'au moins 1,3 pour éviter la formation de sous
10 produits par décomposition du HCFC-142b.

Il était souhaitable de mettre à disposition un procédé sélectif de fabrication de HFC-143a au départ de HCFC-142b, permettant d'atteindre une bonne productivité volumique et minimisant la nécessité d'opérations d'épuration à l'issue de la réaction d'hydrofluoration.

15 L'invention concerne dès lors un procédé pour la fabrication de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a), selon lequel on soumet du 1,1-Difluoro-1-chloroéthane (HCFC-142b) à une réaction en phase vapeur avec du fluorure d'hydrogène (HF) en présence d'un catalyseur d'hydrofluoration, procédé dans lequel le rapport molaire entre le HCFC-142b et le HF introduits dans la réaction
20 en phase vapeur est supérieur ou égal à 1 et inférieur à 1,3.

Il a été trouvé, de manière surprenante et contrairement à l'enseignement du document EP 714874, qu'il est possible d'obtenir du HFC-143a au départ de HCFC-142b de manière efficace et sélective tout en travaillant avec un rapport HF/HCFC-142b proche de 1. Dans le procédé selon l'invention on observe en
25 plus une bonne stabilité de l'activité du catalyseur dans le temps.

Dans le procédé selon l'invention, le rapport molaire HF/HCFC-142b est souvent supérieur ou égal à 1,02. De préférence, ce rapport molaire est supérieur ou égal à 1,05. Dans le procédé selon l'invention, le rapport molaire HF/HCFC-142b est souvent inférieur ou égal à 1,25. De préférence, ce rapport molaire est
30 inférieur ou égal à 1,20.

Dans le procédé selon l'invention, la température est généralement supérieure ou égale à 100°C. De préférence, la température est supérieure ou égale à 150°C. Dans le procédé selon l'invention, la température est

généralement inférieure ou égale à 400°C. De préférence, la température est inférieure ou égale à 250°C.

Dans le procédé selon l'invention, la pression est généralement supérieure ou égale à 1 bar. De préférence, la pression est supérieure ou égale à 5 bar.

- 5 Dans le procédé selon l'invention, la pression est généralement inférieure ou égale à 30 bar. De préférence, la pression est inférieure ou égale à 15 bar.

- Dans le procédé selon l'invention, le temps de contact défini comme le rapport entre le volume du catalyseur divisé par le débit de HF et HCFC-142b introduit dans le réacteur est généralement supérieur ou égal à 1s. De préférence,
- 10 le temps de contact est supérieur ou égal à 10s. Dans le procédé selon l'invention, le temps de contact défini comme le rapport entre le volume du catalyseur divisé par le débit de HF et HCFC-142b introduit dans le réacteur est généralement inférieur ou égal à 200 s. De préférence, le temps de contact est inférieur ou égal à 50 s.

- 15 Dans le procédé selon l'invention, le catalyseur d'hydrofluoration peut être choisi par exemple parmi les sels de métaux supportés ou non. Le cas échéant le support peut être, par exemple, du charbon actif.

- Le catalyseur d'hydrofluoration peut de manière avantageuse comprendre de l'oxyde de chrome. Un oxyde de chrome amorphe présentant avant un
- 20 éventuel traitement de préfluoration une surface spécifique BET/N₂ supérieure ou égale à 100 m²/g donne de bons résultats. Un oxyde de chrome amorphe présentant une telle surface spécifique supérieure ou égale à 200 m²/g est préféré. Le cas échéant l'oxyde de chrome amorphe présente avant un éventuel traitement de préfluoration généralement une surface spécifique BET/N₂ inférieure ou égale
- 25 à 600 m²/g, de préférence inférieure ou égale à 400 m²/g.

Un catalyseur particulièrement préféré pour la mise en œuvre dans le procédé selon l'invention, contient du chrome et du magnésium. Ce catalyseur peut être obtenu par une méthode selon laquelle

- (a) on fait réagir un sel hydrosoluble de chrome (III) avec de l'hydroxyde
- 30 de magnésium ou de l'oxyde de magnésium ainsi que facultativement du graphite en présence d'eau ;
- (b) on transforme le mélange réactionnel obtenu en pâte ;
- (c) on sèche la pâte ;
- (d) on soumet la pâte séchée à un traitement avec du fluorure d'hydrogène
- 35 à des températures de 20 à 500°C ;

et on choisit les quantités de sel hydrosoluble de chrome (III), d'hydroxyde de magnésium ou d'oxyde de magnésium ainsi que facultativement de graphite respectivement de telle manière que la pâte séchée obtenue à l'étape (c) contienne de 3,5 à 26% en poids, de préférence de 4,5 à 23% en poids de chrome exprimé sous la forme de Cr_2O_3 , au moins 25% en poids de magnésium exprimé sous forme de MgO et éventuellement du graphite de préférence en une quantité de 5 à 40% en poids. La fabrication d'un tel catalyseur est décrite par exemple dans la demande EP-A-733611 dont le contenu à ce sujet est incorporé par référence dans la présente demande.

Dans un autre aspect, il a été trouvé qu'avec le catalyseur contenant du chrome et du magnésium décrit ci avant, toutes autres caractéristiques restant telles que décrit plus haut, des avantages particuliers de stabilité de l'activité du catalyseur sont également obtenus lorsque le rapport molaire entre le HCFC-142b et le HF introduits dans la réaction en phase vapeur est supérieur ou égal à 1,3. Dans cet aspect particulier, on peut mettre en œuvre un tel rapport supérieur ou égal à 2. Dans cet aspect particulier, le rapport molaire entre le HCFC-142b et le HF introduits dans la réaction en phase vapeur est généralement inférieur ou égal à 10. De préférence, dans cet aspect particulier, ce rapport est inférieur ou égal à 5.

Le HCFC-142b utilisé comme produit de départ dans le procédé selon l'invention est commercialement disponible. Alternativement il peut être obtenu par hydrofluoration au départ de chlorure de vinylidène ou de 1,1,1-trichloroéthane ou leurs mélanges.

Le courant de réactifs introduits dans la réaction en phase vapeur est, de préférence, constitué essentiellement de HCFC-142b et de fluorure d'hydrogène.

D'autres composés tels que notamment du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane peuvent éventuellement être présents dans le courant de réactifs introduits dans la réaction en phase vapeur. De préférence la teneur en tels composés est inférieure à 5% molaire par rapport à la somme de moles de composés présents dans le courant de réactifs. Une teneur inférieure à 1% molaire est plus particulièrement préférée.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en mode continu ou discontinu. Un procédé continu est préféré.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans tout réacteur approprié à la réalisation d'un procédé d'hydrofluoration en phase vapeur. Citons en particulier un réacteur tubulaire réalisé en matériaux résistant à la

présence de HF à la température et pression de la réaction, contenant un lit fixe de catalyseur.

L'exemple ci-après entend illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple

5 Dans un réacteur tubulaire en Hastelloy B2 d'un volume de 70 ml, on a introduit un catalyseur contenant 4,6 % en poids de Cr exprimé sous forme de Cr_2O_3 , du Mg et du graphite, obtenu conformément à l'exemple du document EP 733611.

10 On a séché le catalyseur pendant 1 heure à 150°C sous un balayage d'azote à un débit de 10N₂/h. Le catalyseur a ensuite été fluoré par un mélange HF/N₂ (11 l HF/h - 20 l N₂/h) pendant 1 heure à 200°C, puis 1 heure à 250°C, 6 heures à 300°C et 8 heures à 350°C.

Après fluoration, on a chauffé à une température de 200°C. On a introduit du HCFC-142b et du HF en continu. Le rapport HF/HCFC-142b introduit était de
15 1,1. La pression de la réaction était de 10 bar. A l'issue de la réaction on a récupéré une phase gazeuse contenant du HFC-143a que l'on a introduit dans une colonne de lavage pour éliminer le HF excédentaire et le ClH produit par lavage avec une solution aqueuse de KOH. Le gaz sortant de ce lavage a analysé
20 par chromatographie en phase vapeur. La conversion de HCFC-142b était de 93,5% et la sélectivité en HFC-143a était de 99,5%. Les 0,5% d'impuretés contenaient 50% de HCFC-141b. La réaction a été poursuivie pendant 600h sans perte d'activité ou de sélectivité.

REVENDICATIONS

- 1 – Procédé pour la fabrication de 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a), selon lequel on soumet du 1,1-Difluoro-1-chloroéthane (HCFC-142b) à une réaction en phase vapeur avec du fluorure d'hydrogène (HF) en présence d'un catalyseur
- 5 d'hydrofluoration, procédé dans lequel le rapport molaire entre le HCFC-142b et le HF introduits dans la réaction en phase vapeur est supérieur ou égal à 1 et inférieur à 1,3.
- 2 – Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport molaire est supérieur ou égal à 1,02.
- 10 3 – Procédé selon la revendication 2, dans lequel le rapport molaire est supérieur ou égal à 1,05.
- 4 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le rapport molaire est inférieur ou égal à 1,25.
- 5 – Procédé selon la revendication 4, dans lequel le rapport molaire est
- 15 inférieur ou égal à 1,20.
- 6 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la température de la réaction est de 100 à 400°C.
- 7 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la pression de la réaction est de 1 à 30 bar.
- 20 8 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le temps de contact est de 1 à 200 s.
- 9 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 dans lequel le catalyseur d'hydrofluoration comprend de l'oxyde de chrome.
- 25 10 – Procédé selon la revendication 9 dans lequel le catalyseur contient du chrome et du magnésium et le catalyseur peut être obtenu par une méthode selon laquelle

- 6 -

- (a) on fait réagir un sel hydrosoluble de chrome (III) avec de l'hydroxyde de magnésium ou de l'oxyde de magnésium ainsi que facultativement du graphite en présence d'eau ;
 - (b) on transforme le mélange réactionnel obtenu en pâte ;
 - 5 (c) on sèche la pâte ;
 - (d) on soumet la pâte séchée à un traitement avec du fluorure d'hydrogène à des températures de 20 à 500°C ;
- et on choisit les quantités de sel hydrosoluble de chrome (III), d'hydroxyde de magnésium ou d'oxyde de magnésium respectivement de telle manière que la
- 10 pâte séchée obtenue à l'étape (c) contienne de 3,5 à 26% en poids, de chrome exprimé sous forme de Cr_2O_3 et au moins 25% en poids de magnésium exprimé sous forme de MgO .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C17/20 C07C19/08

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 712 826 A (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF) 22 May 1996 (1996-05-22) page 4, line 51 - line 52; tables 2,3	1-9
Y	-----	10
X	EP 0 714 874 A (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF) 5 June 1996 (1996-06-05) cited in the application page 5, line 20 - line 35	1-9
Y	-----	10
Y	EP 0 733 611 A (HOECHST AG) 25 September 1996 (1996-09-25) cited in the application abstract	10
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 2004

Date of mailing of the international search report

02/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bedel, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002499

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/77048 A (JANSSENS FRANCINE ; SOLVAY (BE); WILMET VINCENT (BE)) 18 October 2001 (2001-10-18) abstract	10
A	WO 96/05156 A (ALLIED SIGNAL INC) 22 February 1996 (1996-02-22) page 4, line 17 - line 19	1-10
A	EP 0 819 668 A (ATOCHEM ELF SA) 21 January 1998 (1998-01-21) page 3, line 46 - line 49	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002499

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0712826	A	22-05-1996	EP 0712826 A1	22-05-1996
EP 0714874	A	05-06-1996	US 5639924 A	17-06-1997
			AT 178305 T	15-04-1999
			AT 177416 T	15-03-1999
			DE 69508194 D1	15-04-1999
			DE 69508708 D1	06-05-1999
			EP 0714873 A1	05-06-1996
			EP 0714874 A1	05-06-1996
			ES 2129718 T3	16-06-1999
			ES 2128624 T3	16-05-1999
			JP 2863476 B2	03-03-1999
			JP 8231445 A	10-09-1996
			JP 2951253 B2	20-09-1999
			JP 8245438 A	24-09-1996
			KR 257492 B1	01-06-2000
			KR 257494 B1	01-06-2000
			TW 406064 B	21-09-2000
			US 5600038 A	04-02-1997
EP 0733611	A	25-09-1996	DE 19510024 A1	02-10-1996
			AT 194824 T	15-08-2000
			DE 59605616 D1	24-08-2000
			EP 0733611 A1	25-09-1996
			ES 2150035 T3	16-11-2000
			JP 8268933 A	15-10-1996
			US 5763701 A	09-06-1998
WO 0177048	A	18-10-2001	FR 2807751 A1	19-10-2001
			AU 5480301 A	23-10-2001
			WO 0177048 A1	18-10-2001
			EP 1274668 A1	15-01-2003
			JP 2003530374 T	14-10-2003
			US 2004024271 A1	05-02-2004
WO 9605156	A	22-02-1996	EP 0777637 A1	11-06-1997
			WO 9605156 A1	22-02-1996
EP 0819668	A	21-01-1998	FR 2751324 A1	23-01-1998
			AU 713264 B2	25-11-1999
			AU 2866397 A	22-01-1998
			CA 2209968 A1	16-01-1998
			DE 69708984 D1	24-01-2002
			DE 69708984 T2	18-07-2002
			EP 0819668 A1	21-01-1998
			ES 2168132 T3	01-06-2002
			JP 10087524 A	07-04-1998
			TW 426652 B	21-03-2001
			US 6339178 B1	15-01-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/EP2004/002499

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C17/20 C07C19/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 712 826 A (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF) 22 mai 1996 (1996-05-22) page 4, ligne 51 - ligne 52; tableaux 2,3	1-9
Y	-----	10
X	EP 0 714 874 A (ATOCHEM NORTH AMERICA ELF) 5 juin 1996 (1996-06-05) cité dans la demande page 5, ligne 20 - ligne 35	1-9
Y	-----	10
Y	EP 0 733 611 A (HOECHST AG) 25 septembre 1996 (1996-09-25) cité dans la demande abrégé	10

	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 juillet 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/08/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bedel, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/EP2004/002499

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 01/77048 A (JANSSENS FRANCINE ; SOLVAY (BE); WILMET VINCENT (BE)) 18 octobre 2001 (2001-10-18) abrégé	10
A	WO 96/05156 A (ALLIED SIGNAL INC) 22 février 1996 (1996-02-22) page 4, ligne 17 - ligne 19	1-10
A	EP 0 819 668 A (ATOCHEM ELF SA) 21 janvier 1998 (1998-01-21) page 3, ligne 46 - ligne 49	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

1/EP2004/002499

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0712826	A	22-05-1996	EP 0712826 A1	22-05-1996
EP 0714874	A	05-06-1996	US 5639924 A	17-06-1997
			AT 178305 T	15-04-1999
			AT 177416 T	15-03-1999
			DE 69508194 D1	15-04-1999
			DE 69508708 D1	06-05-1999
			EP 0714873 A1	05-06-1996
			EP 0714874 A1	05-06-1996
			ES 2129718 T3	16-06-1999
			ES 2128624 T3	16-05-1999
			JP 2863476 B2	03-03-1999
			JP 8231445 A	10-09-1996
			JP 2951253 B2	20-09-1999
			JP 8245438 A	24-09-1996
			KR 257492 B1	01-06-2000
			KR 257494 B1	01-06-2000
			TW 406064 B	21-09-2000
			US 5600038 A	04-02-1997
EP 0733611	A	25-09-1996	DE 19510024 A1	02-10-1996
			AT 194824 T	15-08-2000
			DE 59605616 D1	24-08-2000
			EP 0733611 A1	25-09-1996
			ES 2150035 T3	16-11-2000
			JP 8268933 A	15-10-1996
			US 5763701 A	09-06-1998
WO 0177048	A	18-10-2001	FR 2807751 A1	19-10-2001
			AU 5480301 A	23-10-2001
			WO 0177048 A1	18-10-2001
			EP 1274668 A1	15-01-2003
			JP 2003530374 T	14-10-2003
			US 2004024271 A1	05-02-2004
WO 9605156	A	22-02-1996	EP 0777637 A1	11-06-1997
			WO 9605156 A1	22-02-1996
EP 0819668	A	21-01-1998	FR 2751324 A1	23-01-1998
			AU 713264 B2	25-11-1999
			AU 2866397 A	22-01-1998
			CA 2209968 A1	16-01-1998
			DE 69708984 D1	24-01-2002
			DE 69708984 T2	18-07-2002
			EP 0819668 A1	21-01-1998
			ES 2168132 T3	01-06-2002
			JP 10087524 A	07-04-1998
			TW 426652 B	21-03-2001
			US 6339178 B1	15-01-2002