

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 731 702

②① N° d'enregistrement national : **95 03117**

⑤① Int Cl[®] : C 07 C 19/08, 17/23, 7/163

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 17.03.95.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : ELF ATOCHEM SA SOCIETE
ANONYME — FR.

⑦② Inventeur(s) : GUILLET DOMINIQUE et HUB SERGE.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 20.09.96 Bulletin 96/38.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire :

⑤④ PROCÉDE D'HYDROGENOLYSE
D'HYDROCHLOROFLUOROCARBURES.

DE

CHLOROFLUOROCARBURES

ET

⑤⑦ L'invention concerne l'hydrogénolyse en phase ga-
zeuse de chlorofluorocarbures ou d'hydrochlorofluorocar-
bures en présence d'un catalyseur à base de palladium dé-
posé sur un support.

Pour stabiliser l'activité catalytique, on incorpore du sou-
fre au catalyseur.

FR 2 731 702 - A1



PROCEDE D'HYDROGENOLYSE DE CHLOROFLUOROCARBURES ET D'HYDROCHLOROFLUOROCARBURES

La présente invention concerne un procédé d'hydrogénolyse de chlorofluorocarbures (CFC) et d'hydrochlorofluorocarbures (HCFC).

Il semble aujourd'hui clairement établi que les responsables de la diminution de la couche d'ozone dans la stratosphère sont les chlorofluorocarbures. En effet, les CFC libérés tendent à percoler lentement vers la stratosphère où il se décomposent par photodissociation en libérant du chlore monoatomique. L'atome de chlore détruit les molécules O₃ (ozone) au cours de cycles catalytiques où il se régénère, pouvant ainsi affecter plusieurs molécules. La communauté internationale a donc décidé d'abandonner la production de CFC et il a fallu dès lors trouver et produire des substituts acceptables.

Les CFC sont composés, comme leur nom l'indique, d'atomes de chlore, de fluor et de carbone, mais sont dépourvus d'hydrogène. Une stratégie envisagée par les producteurs consiste à leur substituer des molécules comportant les mêmes éléments plus de l'hydrogène, donc moins stables et capables de se dégrader rapidement dans la basse atmosphère. L'objectif définitif consistera à utiliser des composés dépourvus de chlore, les hydrofluorocarbures (HFC), dont l'impact sur l'ozone devrait être nul.

Dans ce contexte, l'hydrogénolyse qui remplace dans une molécule un atome de chlore par un atome d'hydrogène, constitue une réaction particulièrement adaptée au problème posé.

La potentialité de cette réaction est démontrée dans de nombreux brevets. Ainsi, l'hydrogénolyse du chlorodifluorométhane en difluorométhane est décrite dans le brevet EP 0 508 660, et celles des chlorotétrafluoroéthane et dichlorotétrafluoroéthane en tétrafluoroéthane sont mentionnées dans les brevets GB 1 578 933, EP 0 349 115 et US 4 873 381. Ce type de réaction constitue également un bon moyen d'épuration des HFC des CFC éventuellement présents, comme décrit dans la demande de brevet WO 94/02439 dans le cas du pentafluoroéthane.

Cependant, l'inconvénient majeur des procédés d'hydrogénolyse se situe dans la stabilité dans le temps de l'activité catalytique. En effet, dans les conditions réactionnelles souvent sévères nécessaires à la transformation total des réactifs, le catalyseur se désactive avec le temps. Il est donc nécessaire de le remplacer périodiquement avec une charge neuve ou de trouver un moyen efficace de régénération du catalyseur usagé.

Dans cette optique, plusieurs techniques de régénération de catalyseurs d'hydrogénolyse se trouvent décrits dans la littérature. La demande de brevet

WO 93/24224 propose une oxydation par l'oxygène ou un agent oxydant du catalyseur usagé. Des traitements au chlore (US 5 057 470) ou au CFC qui peut être le réactif à transformer (US 4 980 324) se révèlent également efficaces. Cependant, ces procédés ne font que réactiver les catalyseurs, qui présentent toujours après le traitement les mêmes inconvénients.

Il a maintenant été trouvé que l'incorporation de soufre dans un catalyseur à base de palladium déposé sur un support lui confère la propriété d'être stable dans les réactions d'hydrogénolyse en phase gazeuse, aussi bien dans les réactions de synthèse de HFC à partir de CFC ou de HCFC, que dans des procédés d'épuration d'impuretés CFC contenues dans les HFC.

Le traitement au soufre d'un catalyseur d'hydrogénation/hydrogénolyse est connu du brevet FR 2 645 531 qui décrit le traitement d'un catalyseur Pd/C par des composés soufrés pour augmenter la sélectivité de l'hydrogénolyse en phase liquide de l'acide dichloracétique ($\text{HCl}_2\text{C}-\text{COOH}$) en acide monochloracétique ($\text{H}_2\text{ClC}-\text{COOH}$). Cependant, il était totalement inattendu que le traitement du catalyseur avec un composé du soufre permette de stabiliser son activité dans l'hydrogénolyse de CFC ou de HCFC en phase gazeuse, d'autant que le rapport final de recherches de J.D.PARK et J.R.LACHER publié en 1959, recherches financées par l'Air Force Office of Scientific Research (n°TR5899) et l'Armed Services Technical Informations Agency (n°AD 162198), décrit un traitement du support pour éliminer le soufre avant l'imprégnation du palladium.

L'invention a donc pour objet un procédé d'hydrogénolyse en phase gazeuse de chlorofluorocarbures ou d'hydrochlorofluorocarbures en présence d'un catalyseur à base de palladium déposé sur un support caractérisé en ce que l'on incorpore du soufre au catalyseur.

Dans le catalyseur selon l'invention, le support peut être du charbon, une alumine fluorée ou du fluorure d'aluminium, et le palladium est avantageusement déposé sur ce support à raison de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de catalyseur (Pd + support).

La quantité de soufre à incorporer au catalyseur peut aller de 0,75 à 750 mg de soufre par gramme de palladium. Elle est de préférence comprise entre 2 et 100 mg de soufre par gramme de palladium, et plus particulièrement entre 7,5 et 75 mg de soufre par gramme de palladium.

Le soufre peut être incorporé au catalyseur avant et/ou pendant son utilisation. L'incorporation peut être réalisée de différentes façons selon que le composé soufré précurseur est normalement liquide (par exemple SCl_2 , S_2Cl_2 , CS_2 , thiophène, diméthyl sulfure,...) ou gazeux (par exemple H_2S , méthylmercaptan...).

Lorsque le composé soufré précurseur est un liquide, on peut opérer par imprégnation en présence d'un solvant dont le choix dépend de la nature du précurseur soufré. Dans le cas de CS_2 , l'éthanol est particulièrement adapté ; tout solvant de CS_2 peut cependant être utilisé. Après l'imprégnation, le catalyseur est traité thermiquement sous atmosphère d'un gaz éventuellement inerte, mais on préfère utiliser l'hydrogène, à une température comprise entre 150 et 400°C pour décomposer le composé soufré.

Lorsque le précurseur soufré est normalement gazeux (H_2S , $\text{H}_3\text{C-SH}$) ou est un liquide possédant une forte tension de vapeur (par exemple CS_2), il peut être introduit sur le catalyseur par la phase gazeuse avant ou pendant l'admission de l'hydrogène et du réactif à hydrogénélyser. Dans cette technique particulièrement avantageuse de traitement du catalyseur "in situ" dans le réacteur, la quantité de soufre amenée sur le catalyseur peut être ajustée aux teneurs précédemment indiquées en agissant sur la concentration du gaz en composé soufré, le débit du gaz et la durée du traitement.

Quelques soient le composé soufré et son mode d'incorporation, l'introduction de soufre suivie d'un traitement thermique conduit à la formation d'une phase solide de soufre et de palladium de formule Pd_4S . La transformation totale du palladium disponible n'est cependant pas nécessaire pour obtenir un catalyseur stable.

Les conditions opératoires de la réaction d'hydrogénélyse peuvent varier dans de larges limites selon la nature du réactif à hydrogénélyser (CFC ou HCFC) :

- La température de réaction est généralement comprise entre 100 et 450°C, mais on préfère travailler entre 150 et 350°C.
- La pression peut aller de 1 à 50 bars ; une augmentation de pression a pour effet d'augmenter le temps de contact et donc de permettre d'atteindre des conversions élevées pour une température donnée.
- Le débit horaire de réactif alimenté en continu au réacteur peut aller de 0,01 à 12 moles par litre de catalyseur.
- Le rapport molaire H_2 /réactif est généralement compris entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 6.

Comme exemples non limitatifs de réactifs auxquels s'applique le procédé selon l'invention, on peut citer plus particulièrement le chloropentafluoroéthane (F115), le 1,1-dichloro-1,2,2,2-tétrafluoroéthane (F114a), le chlorodifluorométhane (F22), le 1-chloro-1,1-difluoroéthane (F142b) et le 1-chloro-1,2,2,2-tétrafluoroéthane (F124) dont l'hydrogénélyse conduit respectivement au pentafluoroéthane (F125), au 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (F134a), au difluorométhane (F32), au 1,1-difluoroéthane (F152a) et au 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (F134a). Peuvent également être

mentionnés des (hydro)chlorofluorocarbures en C₃ comme le 1,2,2-trichloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane (F215aa) ou le 1,2-dichloro-1,1,3,3,3-pentafluoropropane (F225da) dont l'hydrogénolyse conduit au 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (F245fa).

- 5 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter. Les pourcentages relatifs aux sélectivités sont exprimés en moles.

EXEMPLE 1 : Comparatif

- 10 Dans un réacteur tubulaire en Inconel de 45 cm de long et 2,72 cm de diamètre intérieur, chauffé électriquement, on introduit 75 ml d'un catalyseur Pd/C commercial à 3 % en poids de palladium. Préalablement à l'introduction des réactifs, le catalyseur est réduit à 300°C sous pression atmosphérique d'hydrogène.

- 15 On fait passer sur le catalyseur un mélange d'hydrogène, de pentafluoroéthane (F125) et de chloropentafluoroéthane (F115) dans les conditions opératoires suivantes :

Température	:	330°C
Débit d'hydrogène	:	0,107 mole/heure
Débit de F125	:	0,286 mole/heure
Débit de F115	:	0,018 mole/heure

- 20 L'analyse se fait par chromatographie (CPV) en ligne à la sortie du réacteur. Les résultats rassemblés dans le tableau suivant montrent une rapide décroissance de l'activité du catalyseur dans le temps.

TEMPS (heures)	CONVERSION (%) du F115	SELECTIVITE (%) EN		
		F125	F134a	F143a
11	90,3	93,8	1,4	4,8
32	88,0	94,9	1,0	4,1
40	86,2	95,1	1,0	3,9
60	83,3	95,3	1,0	3,7
68	82,3	95,3	1,1	3,6
80	81,3	95,4	1,0	3,6
92	77,9	95,6	1,0	3,4
100	77,9	95,6	0,9	3,5
108	76,5	95,7	1,0	3,3
122	75,1	95,6	1,0	3,4
130	73,7	95,5	1,1	3,4
148	70,9	95,7	0,9	3,4
170	67,8	95,7	1,0	3,3
190	64,3	95,5	1,0	3,5
208	61,3	95,7	0,9	3,4
230	57,2	95,9	0,8	3,3
252	54,8	95,8	0,9	3,3
268	52,0	95,9	0,9	3,2
289	49,0	95,8	0,8	3,4
308	45,0	96,0	0,9	3,1

EXEMPLE 2

a) Traitement du catalyseur

5 Dans un évaporateur rotatif, on charge 75 ml du même catalyseur commercial Pd/C qu'à l'exemple précédent, puis on introduit 100 ml d'une solution d'éthanol contenant 0,011 mole/litre de CS₂. Le solide est maintenu en contact avec la solution à 20°C pendant 20 heures. Le catalyseur est ensuite récupéré par filtra-
 10 tion, puis réduit à 300°C sous pression atmosphérique d'hydrogène pendant 4 heures. La quantité de soufre fixé est de 0,2 % en poids et la diffraction des rayons X met en évidence la formation d'une phase Pd₄S.

b) Purification du F125

Dans le même réacteur tubulaire qu'à l'exemple 1, on introduit 75 ml du catalyseur préparé ci-dessus, puis on fait passer sur ce catalyseur un mélange d'hy-
 15 drogène, de pentafluoroéthane (F125) et de chloropentafluoroéthane (F115) dans les conditions opératoires suivantes :

Température : 330°C
 Débit d'hydrogène : 0,107 mole/heure
 Débit de F125 : 0,286 mole/heure

Débit de F115 : 0,018 mole/heure

Les résultats de l'analyse effectuée par chromatographie (CPV) en ligne à la sortie du réacteur sont rassemblés dans le tableau suivant. On constate une stabilité remarquable de l'activité catalytique.

5

TEMPS (heures)	CONVERSION (%) du F115	SELECTIVITE (%) EN		
		F125	F134a	F143a
27	59,4	76,2	6,4	17,4
35	60,4	76,9	6,2	16,9
45	60,0	81,9	6,4	11,7
65	63,8	84,4	5,9	9,7
77	61,6	84,6	6,0	9,4
79	63,7	84,8	5,7	9,5
95	60,8	84,2	6,3	9,5
105	63,0	85,2	5,6	9,2
115	62,7	84,3	5,9	9,8
125	62,7	84,8	5,6	9,6
143	62,5	84,7	5,6	9,7
157	62,8	83,0	5,4	11,6
164	65,9	86,7	5,1	8,2
197	65,6	86,7	5,1	8,2
208	62,8	87,5	5,2	7,3
212	61,4	85,8	5,5	8,7
234	62,6	85,6	5,1	9,3
254	62,0	85,9	5,1	9,0
265	62,7	86,7	5,2	8,1
292	63,1	87,6	5,1	7,3
296	63,5	87,5	4,9	7,6
313	63,5	88,5	5,0	6,5

EXEMPLE 3

a) Traitement du catalyseur

On opère comme à l'exemple 2-a, mais avec 100 ml d'une solution d'éthanol contenant 0,001 mole/litre de CS₂. La diffraction des rayons X ne détecte pas de phase cristallisée Pd₄S, mais l'analyse du soufre montre la présence de 500 ppm en poids de soufre sur le catalyseur.

b) Purification du F125

Avec le catalyseur ainsi traité et en opérant comme à l'exemple 2-b, on a obtenu les résultats rassemblés dans le tableau suivant :

15

TEMPS (heures)	CONVERSION (%) du F115	SELECTIVITE (%) EN		
		F125	F134a	F143a
21	65,8	86,7	4,9	8,4
46	62,6	87,6	4,6	7,8
70	62,7	88,5	4,6	6,9
80	62,8	88,7	4,4	6,9
96	61,0	88,2	4,5	7,3
101	61,6	89,2	4,3	6,5
115	58,9	88,6	4,5	6,9
127	59,9	88,8	4,0	7,2
176	61,2	89,4	3,8	6,8
185	62,6	90,6	3,5	5,9
195	61,9	90,2	3,4	6,4
205	62,0	90,8	3,5	5,7
215	61,0	90,2	3,5	6,3
243	61,6	91,1	3,1	5,8
251	61,6	90,7	3,1	6,2
273	58,4	90,5	3,3	6,2
315	58,7	90,7	3,1	6,2
325	61,0	91,0	3,0	6,0

Le niveau de conversion est le même qu'à l'exemple 2-a avec la même stabilité dans le temps. On note en outre une amélioration de la sélectivité en F125.

5

EXEMPLE 4 : Comparatif

Dans un réacteur tubulaire en Inconel de 45 cm de long et 2,72 cm de diamètre intérieur, chauffé électriquement, on introduit 75 ml d'un catalyseur Pd/C commercial à 2 % en poids de palladium. Préalablement à l'introduction des réactifs, le catalyseur est réduit à 300°C sous pression atmosphérique d'hydrogène.

10

On fait passer sur le catalyseur un mélange d'hydrogène, de pentafluoroéthane (F125) et de chloropentafluoroéthane (F115) dans les conditions opératoires suivantes :

Température : 250°C
Débit d'hydrogène : 0,103 mole/heure
Débit de F125 : 0,281 mole/heure
Débit de F115 : 0,018 mole/heure

15

L'analyse faite par chromatographie (CPV) en ligne à la sortie du réacteur donne les résultats rassemblés dans le tableau suivant. On note une décroissance de l'activité du catalyseur dans le temps.

20

TEMPS (heures)	CONVERSION (%) du F115	SELECTIVITE (%) EN		
		F143a	F125	F134a
31	43,1	12,9	84,6	2,5
50	40,9	13,0	84,2	2,8
75	40,0	12,8	84,9	2,3
80	40,4	12,4	85,4	2,2
143	38,2	11,1	86,6	2,3
177	36,9	18,0	79,8	2,2
180	37,6	14,2	83,8	2,0
193	36,6	13,0	84,8	2,2
218	34,4	14,6	83,0	2,4
241	33,8	15,7	81,8	2,5
260	33,0	15,0	82,5	2,5
270	32,6	15,7	81,9	2,4
290	32,1	16,0	81,7	2,3
330	30,0	15,6	82,0	2,4
350	29,8	15,2	82,3	2,5
390	28,3	16,0	81,6	2,4
415	27,4	15,0	82,7	2,3
430	27,1	15,7	82,0	2,3
450	26,1	16,0	81,7	2,3
500	24,0	15,6	82,1	2,3

EXEMPLE 5

5 Dans le même réacteur qu'à l'exemple 4, on introduit 75 ml du même catalyseur Pd/C commercial à 2 % qu'à l'exemple 4. Préalablement à l'introduction des réactifs, le catalyseur est traité avec de l'hydrogène contenant 100 ppm d'hydrogène sulfuré (H₂S) à température ambiante pendant 60 heures avec un débit gazeux de 6 l/h. Puis il est réduit à 300°C sous pression atmosphérique d'hydrogène. La diffraction des rayons X met en évidence la formation d'une phase Pd₄S.

10 On fait passer sur le catalyseur un mélange d'hydrogène, de pentafluoroéthane (F125) et de chloropentafluoroéthane (F115) dans les conditions opératoires suivantes :

15 Température : 250°C
 Débit d'hydrogène : 0,103 mole/heure
 Débit de F125 : 0,281 mole/heure
 Débit de F115 : 0,018 mole/heure

L'analyse faite par chromatographie (CPV) en ligne à la sortie du réacteur donne les résultats rassemblés dans le tableau suivant. On note une activité constante du catalyseur dans le temps.

TEMPS (heures)	CONVERSION (%) du F115	SELECTIVITE (%) EN		
		F143a	F125	F134a
10	32,4	35,2	64,8	1,0
21	31,8	36,8	62,2	1,0
30	32,8	34,9	63,7	1,4
40	32,5	35,1	63,8	1,1
72	32,0	32,6	65,9	1,5
140	31,3	33,3	65,5	1,2
150	32,3	27,3	71,3	1,4
165	32,0	27,5	71,2	1,3
189	32,0	26,5	72,0	1,5
250	32,1	24,8	73,7	1,5
280	32,6	22,0	76,5	1,5
290	31,8	21,5	77,0	1,5
306	33,0	21,1	77,4	1,5
350	32,3	19,5	79,0	1,5
395	31,8	19,0	79,5	1,5
430	32,4	18,1	80,4	1,5
450	31,5	18,0	80,5	1,5
500	32,2	17,6	80,9	1,5

EXEMPLE 6**a) Traitement du catalyseur**

5 Dans un évaporateur rotatif, on charge 75 ml du même catalyseur commercial Pd/C à 2 % qu'à l'exemple 4, puis on introduit 100 ml d'une solution d'éthanol contenant 0,007 mole/litre de CS₂. Le solide est maintenu en contact avec la solution à 20°C pendant 20 heures. Le catalyseur est ensuite récupéré par filtration, puis réduit à 300°C sous pression atmosphérique d'hydrogène pendant 10 4 heures. La quantité de soufre fixé est de 0,15 % en poids et la diffraction des rayons X met en évidence la formation d'une phase Pd₄S.

b) Synthèse du F125

Dans le même réacteur tubulaire qu'à l'exemple 4, on introduit 75 ml du catalyseur préparé ci-dessus, puis on fait passer dans le réacteur un mélange 15 d'hydrogène et de chloropentafluoroéthane (F115) dans les conditions opératoires suivantes :

Température : 250°C
Débit d'hydrogène : 0,147 mole/heure
Débit de F115 : 0,026 mole/heure

Les résultats des analyses faites par chromatographie (CPV) en ligne à la sortie du réacteur sont rassemblés dans le tableau suivant. On note une bonne stabilité de l'activité du catalyseur dans le temps.

TEMPS (heures)	CONVERSION (%) du F115	SELECTIVITE (%) EN		
		F125	F143a	F134a
175	47,8	81,7	16,2	2,1
181	47,4	82,1	15,9	2,0
191	47,1	82,5	15,5	2,0
201	46,9	83,0	15,0	2,0
211	47,3	83,7	14,4	1,9
219	47,2	83,8	14,3	1,9
229	47,0	83,9	14,1	2,0
239	45,8	83,2	14,7	2,1
251	45,8	83,3	14,6	2,1
261	45,4	83,3	14,6	2,1
271	45,4	83,1	14,7	2,2
281	45,2	83,1	14,7	2,2
300	46,0	83,4	14,5	2,1
310	46,9	83,0	15,0	2,0

REVENDECATIONS

1. Procédé d'hydrogénolyse en phase gazeuse de chlorofluorocarbures ou d'hydrochlorofluorocarbures en présence d'un catalyseur à base de palladium
5 déposé sur un support, caractérisé en ce que l'on incorpore du soufre au catalyseur.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la quantité de soufre par gramme de palladium est comprise entre 0,75 et 750 mg, de préférence entre 2 et 100 mg et plus particulièrement entre 7,5 et 75 mg.

10

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le palladium représente 0,1 à 10 % du poids total du catalyseur.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le soufre est
15 incorporé au catalyseur au moyen d'un précurseur choisi parmi le chlorure de soufre, le dichlorure de soufre, le disulfure de carbone, le thiophène, l'hydrogène sulfuré, le méthylmercaptan et le diméthylsulfure.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le soufre est
20 incorporé au catalyseur par imprégnation au moyen d'une solution d'un précurseur normalement liquide et traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150 et 400°C.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel on utilise une solution
25 éthanolique de disulfure de carbone.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le soufre est introduit sur le catalyseur par la phase gazeuse avant et/ou pendant la réaction d'hydrogénolyse.

30

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le précurseur introduit sous forme gazeuse est l'hydrogène sulfuré, le méthylmercaptan ou le disulfure de carbone.

9. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 à l'hydrogénolyse du chloropentafluoroéthane en pentafluoroéthane.

35

10. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 8 à la purification d'un pentafluoroéthane brut contenant du chloropentafluoroéthane.

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

de la
PROPRIETE INDUSTRIELLEétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 511748
FR 9503117

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US-A-5 136 113 (RAO V N M) * le document en entier * ---	1
D,A	FR-A-2 645 531 (ATOCHM) * le document en entier * ---	1-8
A	EP-A-0 506 525 (ATOCHM ELF SA) * revendications * ---	1,9
A	WO-A-94 02439 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) * revendications * -----	1,10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 Novembre 1995		Bonnevalle, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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 I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		