



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012303A3

NUMERO DE DEPOT : 09800840

Classif. Internat. : C07D

Date de délivrance le : 05 Septembre 2000

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 20 Novembre 1998 à 14H15 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 : NICHOLS William, 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 DE FABRICATION D'UN OXIRANNE.

INVENTEUR(S) : Catinat Jean-Pierre, rue de la Résistance 93, B-7131 Waudrez (BE);
Strebellé Michel, rue Sombre 84, B-1150 Bruxelles (BE)

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 05 Septembre 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

Procédé de fabrication d'un oxiranne

L'invention concerne un procédé continu de fabrication d'un oxiranne par réaction entre une oléfine et un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base de zéolite. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de 1,2-époxypropane (ou oxyde de propylène) par réaction entre le propylène et le peroxyde d'hydrogène.

Il est connu de fabriquer de l'oxyde de propylène par époxydation de propylène au moyen de peroxyde d'hydrogène et en présence d'un catalyseur de type TS-1, comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP 0 230 949. Ce procédé connu présente l'inconvénient de conduire, dans certaines conditions, à des sélectivités faibles et à une désactivation du catalyseur.

La demande de brevet EP 0 712 852 décrit pour cette réaction l'utilisation d'un sel de métal mais ces conditions de réaction nécessitent une régénération périodique ou très fréquente du catalyseur.

L'invention vise à remédier à cet inconvénient en fournissant un procédé continu de fabrication d'un oxiranne qui présente une sélectivité élevée tout en n'observant qu'une désactivation minimale du catalyseur.

L'invention concerne dès lors un procédé continu de fabrication d'un oxiranne par réaction, à une température supérieure à 35 °C et pendant une durée supérieure à 48 heures, d'une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base d'une zéolite et en présence d'un sel, dans lequel le catalyseur ne subit aucun traitement de régénération et dans lequel la vitesse de désactivation du catalyseur exprimée comme étant un pourcentage de la conversion du composé peroxydé perdu par gramme d'oxiranne produit par gramme de zéolite déterminé après la mise en régime de la réaction, soit après la consommation de 2,5 moles de fonction peroxyde par gramme de zéolite reste inférieure ou égale à 0,15 %.

Une des caractéristiques essentielles de l'invention réside dans l'addition d'un sel. En effet, il a été constaté que la présence d'un sel ou dans le milieu réactionnel d'époxydation limite les réactions secondaires qui donnent lieu à la formation de sous-produits non désirés. L'ajout d'un sel permet donc d'augmenter la sélectivité.

Une autre particularité de l'invention réside en une désactivation minimale du catalyseur après la mise en régime de la réaction c'est-à-dire après la consommation de 2,5 moles de fonction peroxyde (-OOH) par gramme de zéolite. Plus particulièrement, la vitesse de désactivation du catalyseur est exprimée comme étant un pourcentage de conversion du composé peroxydé perdu par gramme d'oxiranne produit par gramme de zéolite déterminé après la mise en régime de la réaction, soit après la consommation de 2,5 moles de fonction peroxyde par gramme de zéolite. La vitesse de désactivation du catalyseur est inférieure ou égale à 0,15 %. Avantageusement, cette vitesse de désactivation est inférieure ou égale à 0,1 %. D'une manière préférée, la vitesse de désactivation est inférieure ou égale à 0,05%.

Encore une autre caractéristique essentielle du procédé de l'invention réside dans la température à laquelle l'oléfine réagit avec le composé peroxydé en présence du catalyseur et du sel de métal. La demanderesse a en effet trouvé qu'une température supérieure à 35 °C permet de remédier à la désactivation progressive du catalyseur et que la présence d'un sel de métal permet de réaliser la réaction à une température sensiblement plus élevée sans toutefois observer une diminution sensible de la sélectivité de la réaction. Il est avantageux de réaliser la réaction à une température supérieure ou égale à 40 °C et de préférence supérieure ou égale à 45 °C. Une température supérieure ou égale à 50 °C est tout particulièrement préférée. Toutefois, la température de réaction est généralement inférieure à 100 °C et de préférence, inférieure à 80 °C.

Le sel utilisé dans le procédé selon l'invention peut être un sel de métal ou un sel d'ammonium. Généralement, le métal est choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux. Les métaux alcalins les plus souvent utilisés sont le lithium, le sodium, le potassium et le césium. Les métaux alcalino-terreux que l'on peut utiliser dans le cadre de la présente invention sont principalement le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum.

Les sels de métaux utilisés sont principalement les halogénures, les oxydes, les hydroxydes, les carbonates, les sulfates, les phosphates et les sels d'acides organiques tels que les acétates. Les halogénures sont généralement les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures. Une préférence est montrée pour les chlorures.

Le sel engagé dans le procédé selon la présente invention est de préférence un halogénure de métal alcalin et, avantageusement, du chlorure de sodium.

La quantité de sel de métal mise en œuvre dans le présent procédé est exprimée comme la teneur en ions métalliques ou d'ammonium provenant du sel par rapport à la quantité de catalyseur exprimée en millimoles (mmol) de métal ou d'ammonium par gramme de zéolite. Généralement, le sel est introduit à une teneur supérieure ou égale à 10^{-4} mmol/g de zéolite et inférieure ou égale à 10 mmol/g de zéolite. Avantagement, la teneur en sel de métal est supérieure ou égale à 10^{-3} mmol/g de zéolite et inférieure ou égale à 1 mmol/g de zéolite. Une préférence est montrée pour une teneur supérieure ou égale à 10^{-2} mmol/g de zéolite et inférieure ou égale à 0,5 mmol/g de zéolite.

Les catalyseurs utilisés dans le procédé selon l'invention contiennent une zéolite, à savoir un solide contenant de la silice qui présente une structure cristalline microporeuse. La zéolite est avantagement exempte d'aluminium. Elle contient de préférence du titane.

La zéolite utilisable dans le procédé selon l'invention peut avoir une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11, MCM-41 ou de type zéolite bêta. Les zéolites de type ZSM-5 conviennent bien. Celles présentant une bande d'adsorption infrarouge à environ $950-960\text{ cm}^{-1}$ sont préférées.

Les zéolites qui conviennent particulièrement bien sont les silicalites au titane. Celles répondant à la formule $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ dans laquelle x est de 0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05 sont performantes. Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1 et présentant une structure cristalline de type ZSM-5, donnent des résultats particulièrement favorables.

Avantageusement, le catalyseur se présente sous la forme de particules sphériques obtenues par dispersion d'un sol contenant des cristaux de zéolite avec un composé capable de former un gel dans la zone d'un réacteur contenant un gaz de réaction de telle sorte que le sol se fragmente en grains de sol à l'entrée de la zone de réaction. Les grains de sol s'écoulent dans la zone de réaction selon une trajectoire curviligne et, ce faisant, les grains de sol se consolident en gel et peuvent être collectés.

Les particules de catalyseur présentent en général un diamètre moyen supérieur ou égal à 0,01 mm et inférieur ou égal à 5 mm, une surface spécifique supérieure ou égale à $1\text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure ou égale à $900\text{ m}^2/\text{g}$ (déterminée selon la méthode à adsorption d'azote), une densité apparente comprise entre 0,1 et 1,0 g/ml, un volume poreux compris entre 0,25 et 2,5 ml/g et une distribution des diamètres des pores avec un maximum compris entre 15 et 2000 Å.

Dans une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention, la réaction est effectuée, en continu, dans un réacteur en phase liquide en présence d'un solvant, et on introduit en continu, dans le réacteur, un composé gazeux à un débit suffisant pour entraîner une partie de l'oxiranne produit que l'on
5 recueille avec le composé gazeux à l'endroit où celui-ci sort du réacteur. Cette forme de réalisation particulière peut être avantageuse. En effet, il a été constaté que l'oxiranne réagit dans le milieu réactionnel d'époxydation avec l'eau qui accompagne le composé peroxydé et/ou le solvant pour former des sous-
10 produits, ce qui réduit la sélectivité de la réaction d'époxydation. En introduisant un composé gazeux dans le milieu réactionnel à un débit suffisant pour permettre d'entraîner l'oxiranne produit et de le sortir du réacteur en même temps que le composé gazeux, on diminue le temps de contact entre l'oxiranne produit et le milieu réactionnel d'époxydation. On évite ainsi la formation des sous-produits et on augmente la sélectivité de l'époxydation.

15 La fonction du composé gazeux est d'entraîner l'oxiranne produit hors du milieu réactionnel pour éviter que l'oxiranne soit trop longtemps en contact avec le milieu réactionnel et ainsi éviter la formation de sous-produits. En d'autres mots, le composé gazeux permet d'éliminer l'oxiranne produit du milieu réactionnel par stripping.

20 Le composé gazeux utilisé dans la forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention peut être tout composé qui se trouve à l'état gazeux dans les conditions de l'époxydation et qui n'a pas d'influence négative sur la réaction d'époxydation. Il peut être choisi parmi les gaz inertes tels que l'azote.

Généralement, dans la forme de réalisation particulière du procédé selon
25 l'invention, l'oléfine est introduite dans le réacteur à l'état gazeux et en un large excès de manière à ce que l'oléfine gazeuse puisse jouer, partiellement ou complètement, le rôle du composé gazeux, à savoir entraîner l'oxiranne produit et le sortir du réacteur.

Avantageusement, le composé gazeux est introduit dans le réacteur à un
30 débit tel qu'il permette non seulement d'entraîner au moins une partie de l'oxiranne produit mais également de faire circuler la phase liquide dans le réacteur, en particulier lorsque celui-ci est un réacteur de type boucle.

Généralement le composé gazeux est introduit dans le réacteur à un débit tel que le rapport du débit molaire du composé gazeux au débit molaire
35 d'alimentation du composé peroxydé soit d'au moins 5, en particulier d'au moins 8, les valeurs d'au moins 10 étant courantes. Le rapport de ces débits molaires est

généralement inférieur ou égal à 50, en particulier à 30, les valeurs inférieures ou égales à 20 étant courantes.

Dans le procédé selon l'invention on peut utiliser tout type de réacteur, en particulier un réacteur de type boucle. Un réacteur à lit fixe peut également
5 convenir. Les réacteurs de type boucle à bullosiphon, dans lesquels la circulation du liquide et aussi éventuellement du catalyseur est obtenue par barbotage d'un gaz dans l'une des branches, conviennent particulièrement bien. Un exemple d'un tel réacteur est schématisé dans la figure 1. Le composé gazeux (de préférence l'oléfine) est introduit dans le pied de la zone de réaction 1 via la
10 canalisation 2. Les autres réactifs (composé peroxydé, solvant, catalyseur, éventuellement un ou plusieurs additifs) sont introduits dans le réacteur via les canalisations 3 et 4. La phase liquide circule dans le réacteur dans le sens des flèches. Le composé gazeux monte dans la zone de réaction 1 et entraîne ainsi l'oxiranne qui y est produit. Un mélange du composé gazeux et d'oxiranne
15 produit sort du réacteur par la canalisation 5. La phase liquide sortant de la tête de la zone de réaction 1 est recyclée dans le pied de la zone de réaction via un échangeur thermique 6. Le débordement de la phase liquide, appauvrie en oxiranne grâce au stripping, est réalisé via la tubulure 7. Peut également être utilisé dans le procédé selon l'invention un réacteur comprenant 2 zones
20 concentriques, la zone centrale assurant la fonction de la zone 1 du réacteur schématisé dans la figure 1 et la zone périphérique assurant la fonction de la zone 6 du réacteur schématisé dans la figure 1.

Dans le procédé selon l'invention il peut s'avérer par ailleurs intéressant de maintenir le pH de la phase liquide lors de la réaction entre l'oléfine et le
25 composé peroxydé à une valeur d'au moins 4,8, en particulier d'au moins 5. Le pH est avantageusement inférieur ou égal à 6,5, en particulier à 6. De bons résultats sont obtenus lorsque le pH est de 4,8 à 6,5, de préférence de 5 à 6. Le pH de la phase liquide lors de la réaction d'époxydation peut être contrôlé par addition d'une base. Cette base peut être choisie parmi les bases solubles dans
30 l'eau. Il peut s'agir de bases fortes. Il peut également s'agir de bases faibles.

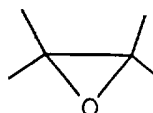
Les composés peroxydés qui peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention sont les composés peroxydés contenant une ou plusieurs fonctions peroxyde (-OOH) qui peuvent libérer de l'oxygène actif et capables d'effectuer une époxydation. Le peroxyde d'hydrogène et les composés peroxydés qui
35 peuvent produire du peroxyde d'hydrogène dans les conditions de la réaction d'époxydation conviennent bien. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

Généralement, le rapport molaire entre la quantité d'oléfine mise en œuvre et la quantité de composé peroxydé mis en œuvre est supérieur ou égal à 0,1 et inférieur ou égal à 100. Avantageusement, ce rapport est supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 50. D'une manière préférée, ce rapport est supérieur ou égal à 5 et inférieur ou égal à 25.

Dans le procédé selon l'invention, lorsqu'il est réalisé en continu, le composé peroxydé est généralement mis en œuvre en une quantité d'au moins 0,005 mole par heure et par gramme de zéolite, en particulier, d'au moins 0,01 mole par heure et par gramme de zéolite. La quantité de composé peroxydé est habituellement inférieure ou égale à 2,5 moles par heure et par gramme de zéolite et, en particulier, inférieure ou égale à 1 mole par heure et par gramme de zéolite. Une préférence est montrée pour une quantité de composé peroxydé supérieure ou égale à 0,03 mole par heure et par gramme de zéolite et inférieure ou égale à 0,25 mole par heure et par gramme de zéolite.

Dans le procédé selon l'invention le composé peroxydé est avantageusement mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution aqueuse contient au moins 10 % en poids de composé peroxydé, en particulier au moins 20 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 70 % en poids de composé peroxydé, en particulier 50 % en poids.

L'oxiranne qui peut être préparé par le procédé selon l'invention est un composé organique comprenant un groupement répondant à la formule générale :



L'oxiranne contient généralement de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 10 atomes de carbone. Un oxiranne qui peut être préparé de manière avantageuse par le procédé selon l'invention est le 1,2-époxypropane.

Les oléfines qui conviennent bien dans le procédé selon l'invention contiennent généralement de 2 à 20 atomes de carbone et de préférence de 3 à 10 atomes de carbone. Le propylène est préféré.

Les solvants utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être les dérivés organiques aliphatiques contenant de 1 à 4 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemple le méthanol.

Exemples 1 et 2 (conformes à l'invention)

De l'oxyde de propylène a été fabriqué dans un réacteur bullosiphon tel que schématisé à la figure 1, par réaction entre du propylène et du peroxyde d'hydrogène 35 % en présence de méthanol et de catalyseur TS-1, mis en œuvre sous la forme de billes de 0,5 mm de diamètre.

Les essais ont été réalisés à une température de 56 °C, avec une alimentation continue en peroxyde d'hydrogène à un débit de 0,17 mol/h. La quantité de méthanol présente dans le réacteur était de 16 mol/mol d'H₂O₂. On a injecté 75 lN/h de propylène (soit 3,3 mol/h). A ce débit, l'introduction de propylène dans le réacteur a provoqué la mise en circulation du milieu réactionnel liquide et du catalyseur en suspension. La quantité de propylène mise en œuvre était de 19,6 mol/mol d'H₂O₂. Le volume de liquide dans le réacteur était de 207 ml.

Dans l'exemple 1, on a introduit 1,58 g de TS-1 et on a ajouté du chlorure de sodium en quantité telle que la teneur en sodium dans le milieu réactionnel était de 0,1 mmol de sodium par gramme de catalyseur.

On a obtenu une sélectivité en oxyde de propylène de 96,7 % et le taux de conversion de l'H₂O₂ passe de 35,2 % après 25 heures (la quantité d'H₂O₂ mise en œuvre par gramme de TS-1 est de 2,7 moles) à 31,1 % après 140 heures (la quantité d'H₂O₂ mise en œuvre par gramme de TS-1 est de 15,2 moles). La vitesse de désactivation exprimée en pourcentage est de 0,048 %.

Dans l'exemple 2, on a introduit 4,73 g de TS-1 et on a ajouté du chlorure de sodium en quantité telle que la teneur en sodium dans le milieu réactionnel soit de 0,08 mmol de sodium par gramme de TS-1. On a obtenu une sélectivité en oxyde de propylène de 96,2 % et le taux de conversion de l'H₂O₂ passe de 53,1 % après 75 heures (la quantité d'H₂O₂ mise en œuvre par gramme de TS-1 est de 2,7 moles) à 45,0 % après 420 heures (la quantité d'H₂O₂ mise en œuvre par gramme de TS-1 est de 15,2 moles). La vitesse de désactivation est de 0,035 %.

La sélectivité en oxyde de propylène est donnée par le rapport molaire, exprimé en pourcent, entre la quantité d'oxyde de propylène obtenue divisée par la somme de tous les produits organiques formés).

Exemple 3 (comparatif)

On reprend l'exemple 1 mais à 35 °C et sans ajout de chlorure de sodium. Dans ce cas, on a obtenu une sélectivité de 93,1 % et le taux de conversion de l'H₂O₂ passe de 35,9 % après 25 heures (la quantité d'H₂O₂ mise en œuvre par

- 8 -

gramme de TS-1 est de 2,7 moles) à 22,4 % après 140 heures (la quantité d' H_2O_2 mise en œuvre par gramme de TS-1 est de 15,2 moles) soit une décroissance nettement plus rapide que dans l'exemple 1. La vitesse de désactivation est de 0,15 %.

REVENDICATIONS

1 - Procédé continu de fabrication d'un oxiranne par réaction à une température supérieure à 35 °C et pendant une durée supérieure à 48 heures d'une oléfine avec un composé peroxydé en présence d'un catalyseur à base d'une
5 zéolite et en présence d'un sel, dans lequel le catalyseur ne subit aucun traitement de régénération et dans lequel la vitesse de désactivation du catalyseur exprimée comme étant un pourcentage de conversion perdu par gramme d'oxiranne produit par gramme de zéolite déterminé après la mise en régime de la réaction, soit après la consommation de 2,5 moles de fonction
10 peroxyde par gramme de catalyseur reste inférieure ou égale à 0,15 %.

2 - Procédé selon la revendication 1 dans lequel le sel est un sel de métal, de préférence un halogénure de métal alcalin ou un sel d'ammonium.

3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel la teneur en ions métalliques provenant du sel de métal par rapport à la quantité de
15 catalyseur exprimée en millimoles de métal par gramme de zéolite est supérieure ou égale à 10^{-4} mmol/g de zéolite et inférieure ou égale à 10 mmol/g de zéolite.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la température à laquelle l'oléfine réagit avec le composé peroxydé en présence du catalyseur et du sel de métal est inférieure à 100 °C et avantageusement,
20 supérieure à 50 °C et inférieure à 80 °C.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel le catalyseur est du silicalite au titane, de préférence de type TS-1 présentant une structure cristalline de type ZSM-5.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la
25 réaction est effectuée, en continu, dans un réacteur en phase liquide en présence d'un solvant, et on introduit en continu, dans le réacteur, un composé gazeux à un débit suffisant pour entraîner une partie de l'oxiranne produit que l'on recueille avec le composé gazeux à l'endroit où celui-ci sort du réacteur.

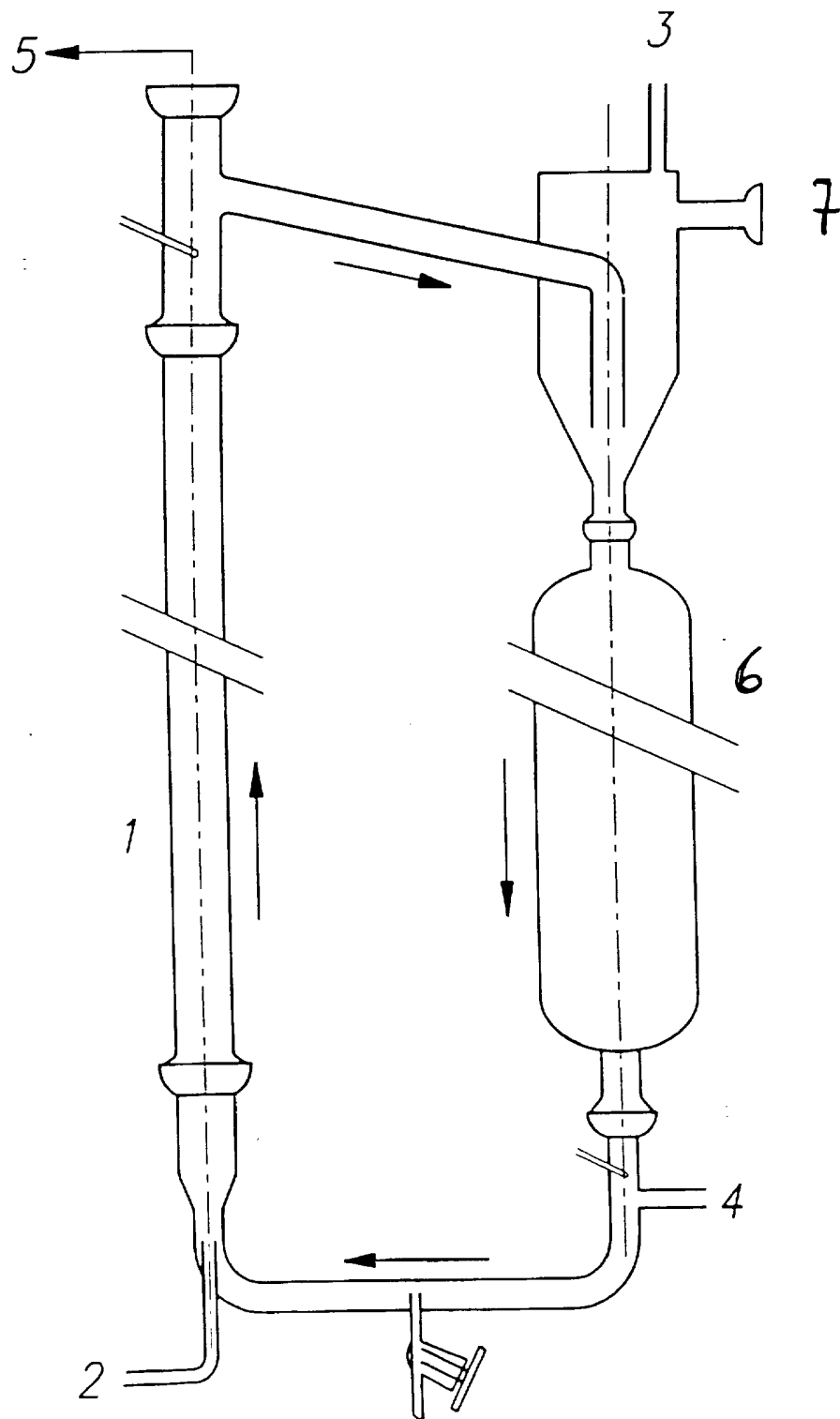
7 - Procédé selon la revendication 6, dans lequel le réacteur est du type
30 boucle à bullosiphon dans lequel le débit du composé gazeux est suffisant pour faire circuler la phase liquide dans le réacteur boucle et dans lequel le rapport du

débit molaire du composé gazeux au débit molaire d'alimentation du composé peroxydé est supérieur ou égal à 5, de préférence supérieur ou égal à 10.

5 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le composé peroxydé est mis en œuvre en une quantité de 0,005 à 2,5 moles par heure et par gramme de zéolite, de préférence de 0,03 à 0,25 mole par heure et par gramme de zéolite et dans lequel le composé peroxydé est mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse contenant de 10 à 70 % de composé peroxydé, de préférence de 20 à 50 %.

10 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le pH de la phase liquide est maintenu de 4,8 à 6,5 par l'addition d'une base dans la phase liquide.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'oxiranne est le 1,2-époxypropane, l'oléfine est le propylène et le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène.





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

B0 7264
BE 9800840

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.6)
D,X	EP 0 712 852 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 22 mai 1996 (1996-05-22) * le document en entier, en particulier page 4, lignes 55-57, et page 5, lignes 3, 4 *	1-10	C07D301/12
X	EP 0 659 685 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 28 juin 1995 (1995-06-28) * le document en entier, en particulier page 7, lignes 8-18, et page 9, lignes 38-44 *	1-10	
X	US 5 591 875 A (CHANG T ET AL) 7 janvier 1997 (1997-01-07) * le document en entier, en particulier colonne 4, lignes 50-62, et colonne 6, lignes 50-65 *	1-10	
X	US 5 412 122 A (SAXTON R J ET AL) 2 mai 1995 (1995-05-02) * le document en entier, en particulier colonne 8, ligne 33, à colonne 9, ligne 3 *	1-10	
X	US 5 374 747 A (SAXTON R J ET AL) 20 décembre 1994 (1994-12-20) * le document en entier, en particulier colonne 4, lignes 48-68, et colonne 7, lignes 58-67 *	1-10	
X	WO 98 43736 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.) 8 octobre 1998 (1998-10-08) * le document en entier, en particulier page 14, ligne 30, à page 15, ligne 12 *	1-10	C07D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 juillet 1999		Allard, M	
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.**

BO 7264
BE 9800840

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.

23-07-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 712852 A	22-05-1996	US 5646314 A	08-07-1997
		CA 2162410 A	17-05-1996
		CN 1131152 A	18-09-1996
		JP 8225556 A	03-09-1997
EP 659685 A	28-06-1995	US 5374747 A	20-12-1994
		US 5453511 A	26-09-1995
		CA 2138840 A	24-06-1995
		CN 1113454 A	20-12-1995
		JP 7242649 A	19-09-1995
		SG 50357 A	20-07-1995
		US 5621122 A	15-04-1997
		US 5527520 A	18-06-1996
		US 5684170 A	04-11-1997
		US 5695736 A	09-12-1997
US 5591875 A	07-01-1997	CA 2182434 A	03-02-1997
		CN 1149053 A	07-05-1997
		EP 0757045 A	05-02-1997
		JP 9118672 A	06-05-1997
		SG 42429 A	15-08-1997
US 5412122 A	02-05-1995	AUCUN	
US 5374747 A	20-12-1994	CA 2138840 A	24-06-1995
		CN 1113454 A	20-12-1995
		EP 0659685 A	28-06-1995
		JP 7242649 A	19-09-1995
		SG 50357 A	20-07-1998
		US 5453511 A	26-09-1995
		US 5621122 A	15-04-1997
		US 5527520 A	18-06-1996
		US 5684170 A	04-11-1997
		US 5695736 A	09-12-1997
WO 9843736 A	08-10-1998	AU 7520998 A	22-10-1998